

№9
(115)
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

№ 9 (115) сентябрь 2022

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

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

Демонис И.М. канд. техн. наук

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

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

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

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

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

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ**CONTENTS****Жаропрочные сплавы и стали****Heat-resistant alloys and steels**

Востриков А.В., Севальнев Г.С., Бан-
ных И.О., Власов И.И., Романенко Д.Н.,
Дульнев К.В. Эволюция микроструктуры,
твердости и триботехнических свойств
экономнолегированной стали мартенсит-
ного класса со сверхравновесным содер-
жанием азота

3

Vostrikov A.V., Sevalnev G.S., Bannykh I.O.,
Vlasov I.I., Romanenko D.N., Dulnev K.V. **Microstructure, hardness and tribotechnical properties evolution of economically alloyed high nitrogen martensitic steel**

Мазалов И.С., Волков А.М., Ломберг Б.С.,
Чабина Е.Б. Микроструктура и механиче-
ские свойства никелевого высокопрочного
сплава ВЖ172, полученного методом
горячего изостатического прессования
гранул

15

Mazalov I.S., Volkov A.M., Lomberg B.S.,
Chabina E.B. **Microstructure and mechanical properties of Ni-base superalloy VZh172, produced from granules by method of hot isostatic pressing**

Легкие сплавы**Light-metal alloys**

Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А.
Особенности сварки жаропрочных алю-
миниевых сплавов В-1213 и 1151

28

Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A. **Welding features of heat-resistant aluminum alloys, alloy V-1213 and 1151**

Павлова Т.В., Кашапов О.С., Калаш-
ников В.С., Кондратьева А.Р. Поковки из
жаропрочного титанового сплава ВТ41
для изготовления корпусов изделий
авиационной техники

39

Pavlova T.V., Kashapov O.S., Kalashnikov V.S.,
Kondrateva A.R. **Industrial development of manufacturing large-size forgings from heat-resistant titanium alloy VT41 for welded assemblies of aircraft products**

Полимерные материалы**Polymer materials**

Чайкун А.М., Юмашев О.Б., Сергеев А.В.
Особенности разработки рецептуры
морозостойкой озоностойкой резины на
основе этиленпропиленового каучука

58

Chaykun A.M., Yumashev O.B., Sergeev A.V. **Features of the development of the formula of frost-resistant ozone-resistant rubber based on EPDM rubber**

Сарычев И.А., Бутузов А.В., Серкова Е.А.,
Долгова Е.В. Фотоотверждаемые акри-
латные композиции (обзор)

68

Sarychev I.A., Butuzov A.V., Serkova E.A.,
Dolgova E.V. **Photocurable acrylate compositions (review)**

Композиционные материалы

Баранников А.А., Судьин Ю.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Применение стеклопластика марки ВПС-53К, обработанного плазмой атмосферного давления, в изготовлении изделия авиационной техники

Жабин А.Н., Няфкин А.Н. Волокнистые металлические композиционные материалы на основе меди (обзор)

Испытания материалов

Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силэтилена из метилсилана

Мовенко Д.А., Зайцев Д.В., Медведев П.Н. Экспериментальное исследование поликристаллического керамического материала на основе гексаборида лантана

Вольный О.С., Барботко С.Л., Венедиктова М.А., Луценко А.Н. Методические особенности проведения испытаний на огнестойкость образцов интумесцентных покрытий

Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А. Адгезия льда. Методы определения (обзор)

Composite materials

Barannikov A.A., Sudyin Yu.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. Application of fiberglass brand VPS-53K, processed atmospheric pressure plasma, in the manufacture of aircraft products

Zhabin A.N., Nyafkin A.N. Fibrous metal composite materials based on copper (review)

Material tests

Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane

Movenko D.A., Zajcev D.V., Medvedev P.N. Experimental study of polycrystalline ceramic material based on lanthanum hexaboride

Volniy O.S., Barbotko S.L., Venediktova M.A., Lutsenko A.N. The methodological features of testing on fire resistance the samples with intumescent coatings

Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A. Ice adhesion. Methods of determination (review)

Научная статья

УДК 669.15

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ, ТВЕРДОСТИ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА*А.В. Востриков¹, Г.С. Севальнев¹, И.О. Банных², И.И. Власов¹, Д.Н. Романенко¹, К.В. Дульнев¹*

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», Москва, Россия; imet@imet.ac.ru

Аннотация. Проведены металлографические исследования структуры и трибологические исследования в условиях сухого трения скольжения образцов экономнолегированной стали со сверхравновесным содержанием азота после закалки в диапазоне температур от $(Ac_3 - 50)$ до $(Ac_3 + 250)$ °C. Металлографический анализ показал, что с повышением температуры закалки увеличивается размер зерна и снижается дисперсность мартенситной структуры. По результатам трибологических исследований установлено, что после закалки в диапазоне температур $(Ac_3 + 100)$ – $(Ac_3 + 150)$ °C происходит увеличение содержания аустенита, насыщенного углеродом и азотом, что приводит к снижению коэффициента трения и повышению износостойкости.

Ключевые слова: стали со сверхравновесным содержанием азота, термическая обработка, трение, износостойкость, твердость, микроструктура

Для цитирования: Востриков А.В., Севальнев Г.С., Банных И.О., Власов И.И., Романенко Д.Н., Дульнев К.В. Эволюция микроструктуры, твердости и триботехнических свойств экономнолегированной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14.

Scientific article

MICROSTRUCTURE, HARDNESS AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES EVOLUTION OF ECONOMICALLY ALLOYED HIGH NITROGEN MARTENSITIC STEEL*A.V. Vostrikov¹, G.S. Sevalnev¹, I.O. Bannykh², I.I. Vlasov¹, D.N. Romanenko¹, K.V. Dulnev¹*

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

²Federal State Budgetary Institution of Science «Institute of Metallurgy and Material Science of A.A. Baikov, Russian Academy of Sciences», Moscow, Russia; imet@imet.ac.ru

Abstract. Metallographic studies of the structure and tribological studies in conditions of dry sliding friction of sparingly alloyed high nitrogen steel samples after quenching in the temperature range from $(Ac_3 - 50)$ to $(Ac_3 + 250)$ °C were carried out in this work. Metallographic analysis showed that with an quenching temperature increasing, the grain size increases and the martensitic structure fineness decreases. According to the tribological studies results, it was found that after quenching in the temperature range $(Ac_3 + 100)$ – $(Ac_3 + 150)$ °C, the content of austenite saturated with carbon and nitrogen increases, which leads to a decrease in the friction coefficient and an increase in wear resistance.

Keywords: high nitrogen steels, heat treatment, friction, wear resistance, hardness, microstructure

For citation: Vostrikov A.V., Sevalnev G.S., Bannykh I.O., Vlasov I.I., Romanenko D.N., Dulnev K.V. Microstructure, hardness and tribotechnical properties evolution of economically alloyed high nitrogen martensitic steel. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14.

Введение

В современном машиностроении постоянно растут требования, предъявляемые к уровню свойств материалов новых высоконагруженных агрегатов, содержащих подвижные механизмы. Возникновение механических воздействий, которые сопровождаются высокими контактными нагрузками, повышением коэффициента трения при высоких скоростях и выдавливании смазочного материала из зоны контакта, приводит к реализации механизмов разрушения, связанных с интенсивным изнашиванием и контактной усталостью. Для сопротивления вышеуказанным воздействиям и сохранения размерной стабильности работающих изделий современные конструкционные материалы должны обладать высокими прочностными характеристиками, твердостью, износостойкостью и контактной выносливостью [1–6].

Для обеспечения требований по свойствам при конструировании агрегатов используют углеродистые легированные стали. В связи с высоким содержанием углерода, а также развитой системой легирования после термической обработки в структуре данных сталей могут формироваться крупные избыточные фазы остроугольной морфологии, а также крупноигльчатый мартенсит, которые в совокупности могут способствовать снижению прочностных характеристик, износостойкости и контактной выносливости, а также снижению ресурса изделия.

Для снижения негативного влияния остроугольной морфологии структурных составляющих, вызывающих повышение уровня остаточных напряжений после упрочняющей обработки и во время механического воздействия при работе деталей в паре трения, применяют дополнительные методы обработки поверхности: химико-термическую обработку, нанесение покрытий, поверхностно-пластическую деформацию и т. д. В машиностроении наиболее распространенными методами для повышения износостойкости и контактной выносливости являются цементация, азотирование и комбинированные методы обработки [7–9].

Модифицирование поверхности путем введения углерода и формирования диффузионного слоя различной протяженности дает возможность повысить твердость поверхности, износостойкость и контактную выносливость. Газовые методы насыщения поверхности углеродом при цементации сопровождаются рядом трудностей: необходимо регулировать углеродный потенциал в насыщаемой атмосфере для исключения формирования карбидной сетки, а также контролировать поступление кислорода для исключения формирования окисленных участков в структуре диффузионного слоя. Применение вакуумной цементации позволяет исключить данные технологические факторы, однако требует дорогостоящего оборудования. В обоих случаях требуется введение дополнительного контроля для оценки толщины диффузионного слоя и концентрации углерода в нем.

Поверхностное насыщение сталей азотом позволяет получить диффузионные слои с более высокими значениями твердости и низкими значениями коэффициента сухого трения скольжения, что дает преимущество перед цементацией [10, 11]. Однако проведение технологического процесса также связано с рядом трудностей по регулированию азотного потенциала в атмосфере и исключению формирования дефектов в диффузионном слое (темной составляющей). Основным негативным фактором при проведении азотирования является продолжительность технологического процесса, который может продолжаться от 8 ч и достигать порядка 48 и 96 ч для получения требуемых толщин диффузионных слоев. Для повышения диффузионной активности азота процесс азотирования чаще всего проводят на заключительной стадии при температурах >500 °С, в связи с чем для данного процесса используются улучшаемые стали с температурой заключительного отпуска выше, чем температура при азотировании.

В рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ведутся разработки новых сталей, в которых углерод и дорогостоящие легирующие элементы, такие как Ni, Mo, W, V, Nb, Co, частично заменяются азотом [1, 12–15]. Введение азота в высоких (сверхравновесных) концентрациях позволяет достичь высокого уровня прочности с сохранением высокого уровня пластичности за счет образования мелкоигольчатого мартенсита, насыщенного углеродом и азотом, и мелкодисперсных избыточных фаз (карбонитридов размером <3 мкм) различной стехиометрии [13, 16–18]. Однако влияние сверхравновесного содержания азота на уровень триботехнических характеристик остается малоизученной областью. Поэтому целью данной работы является изучение влияния температуры закалки на формирование структуры, фазового состава, твердости и триботехнических характеристик образцов из экономнолегированной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота.

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

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали экономнолегированную сталь мартенситного класса системы легирования Cr–Ni–Mn–Mo–V со сверхравновесным содержанием азота. Термическая обработка стали состояла из закалки с различных температур в диапазоне от $(Ac_3 - 50)$ до $(Ac_3 + 250)$ °C и заключительного низкого отпуска для сохранения полученных свойств после закалки и снятия остаточных напряжений. Общее содержание легирующих элементов составило ~5 % (по массе), содержание хрома 2,8 % (по массе), азота 0,17 % (по массе).

Металлографические исследования микроструктуры стали проводили на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличении $\times 500$; исследование структурных составляющих – с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8010 в режиме вторичных и обратноотраженных электронов при рабочих увеличениях $\times 2500$ и ускоряющем напряжении 15 кВ с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа с применением программного обеспечения AZtec. Анализ легирующих элементов проводили путем сканирования поверхности с исследованием энергодисперсионных спектров химического элемента в поверхности.

Определение фазового состава экономнолегированной конструкционной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота проводили методами магнитного и рентгеноструктурного анализа. Магнитный метод включал в себя определение намагниченности насыщения методом Штеблеяна с прохождением образцов размером $10 \times 10 \times 50$ мм между индукционными катушками с использованием установки баллистического типа. Полученные данные с гальванометра пересчитывали в намагниченность насыщения, по которой определяли содержание мартенситной фазы в образцах.

Рентгеновскую съемку для определения аустенита и мартенсита в структуре стали выполняли на дифрактометре Empyrean с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения модульной конструкции в $Cu K_\alpha$ -излучении. Расшифровку дифрактограмм проводили с применением встроенного программного обеспечения по общепринятым методикам.

Дюрометрические исследования твердости проводили на твердомере Durascan 20 при нагрузке 10 Н. Для исследования трибологических характеристик использовали универсальный трибометр Nanovea T50. Испытание на изнашивание в условиях сухого трения скольжения осуществляли по схеме «стержень–диск» со скоростью взаимного перемещения образца относительно контртела 0,1 м/с. В качестве контртела использовали термически обработанный шарик из стали ШХ15-ШД диаметром 6 мм с твердостью 940 HV. К контртелу прикладывали нагрузку в 10 Н. С помощью программного

обеспечения регистрировали кинематику изменения сухого трения скольжения. По результатам испытаний определяли скорость изнашивания, по которой можно оценить износостойкость исследуемых образцов. Для расчета скорости изнашивания использовали следующую формулу [3]:

$$W = s \cdot l/P \cdot L,$$

где W – скорость изнашивания образца, $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; l – длина окружности дорожки износа, мм ; s – площадь сечения канавки износа, мм^2 ; P – нагрузка, Н ; L – путь трения, м .

Измерение геометрических параметров дорожки скольжения (ширину дорожки скольжения и глубину износа) производили с помощью лазерного микроскопа Olympus Lext 510.

Результаты и обсуждение

После горячей обработки давлением прутки из стали медленно охлаждали с использованием термостата. Замедленное охлаждение приводит к выделению и скоплению избыточных карбонитридных фаз по границам зерен. Микроструктура экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота после такой термической обработки состоит из мартенсита с твердостью $\sim 650 \text{ HV}$ (рис. 1). Результаты исследования образцов с использованием термического анализа позволили установить интервал температур перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ (температуры A_{c1} и A_{c3}), который составил $650\text{--}850^\circ\text{C}$, что является типичным для конструкционных сталей подобной системы легирования.

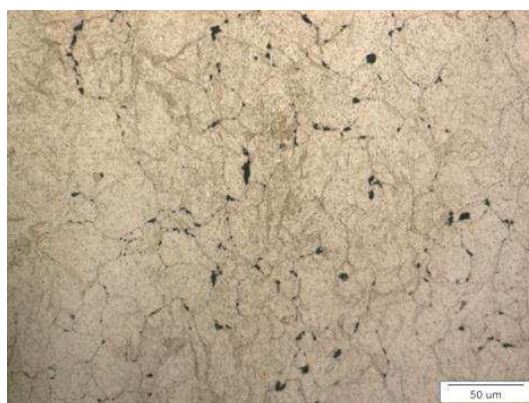


Рис. 1. Микроструктура ($\times 500$) прутка экономнолегированной конструкционной стали мартенситного класса после отжига

Для исследования микроструктуры, фазового состава, твердости и триботехнических характеристик выбрана начальная температура закалки ($A_{c3} - 50$) $^\circ\text{C}$ с последующим ее увеличением на 100°C . По результатам металлографических исследований с применением оптической микроскопии установлено, что с увеличением температуры закалки происходит увеличение размера зерна и снижается дисперсность мартенситной структуры (рис. 2). Размер зерна при температурах закалки ($A_{c3} - 50$) и ($A_{c3} + 50$) $^\circ\text{C}$ составляет $50\text{--}60 \text{ мкм}$, при температурах ($A_{c3} + 150$) и ($A_{c3} + 250$) $^\circ\text{C}$: $60\text{--}80 \text{ мкм}$.

Для определения стехиометрического состава карбонитридной фазы проведено исследование на электронном микроскопе с применением картирования энергодисперсионных спектров. По результатам исследований обнаружены нитриды $(\text{V}, \text{Cr})\text{N}$ размерами $\sim (2\text{--}5) \text{ мкм}$, а также мелкодисперсные карбонитриды $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$, легированные ванадием, размер которых составил $\sim (200\text{--}500) \text{ нм}$ (рис. 3).

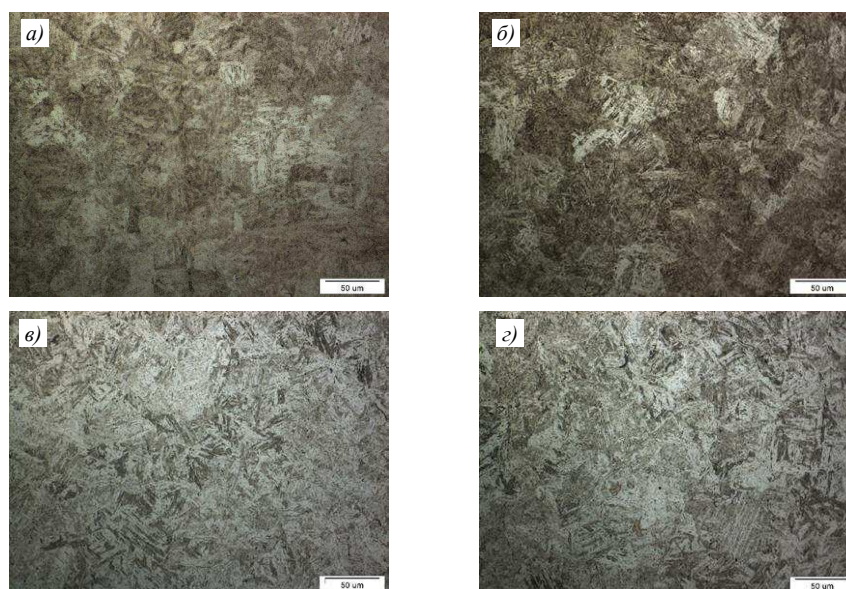


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) прутка экономнолегированной конструкционной стали мартенситного класса после закалки с температуры: *a* – $(Ac_3 - 50)^\circ\text{C}$; *б* – $(Ac_3 + 50)^\circ\text{C}$; *в* – $(Ac_3 + 150)^\circ\text{C}$; *з* – $(Ac_3 + 250)^\circ\text{C}$

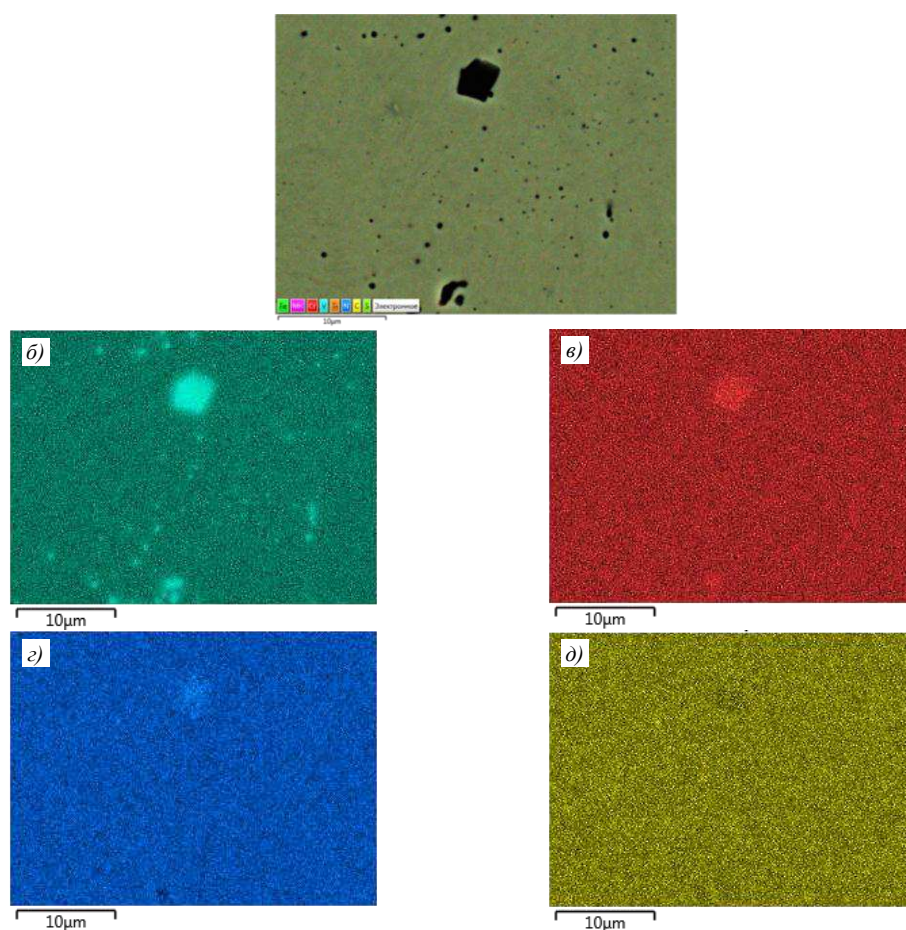


Рис. 3. Изображение микроструктуры (*a*) и энергодисперсионные спектры химических элементов ванадия (*б*), хрома (*в*), азота (*з*) и углерода (*д*) в экономнолегированной конструкционной стали мартенситного класса после термической обработки

По результатам исследования фазового состава с применением магнитного анализа установлено (рис. 4):

- что с увеличением температуры закалки объемная доля мартенситной фазы в структуре стали увеличивается;
- при температуре закалки ($A_{c3} + 150$) °C происходит резкое снижение объемного содержания мартенситной фазы на 5 % по сравнению с предыдущей температурой закалки.

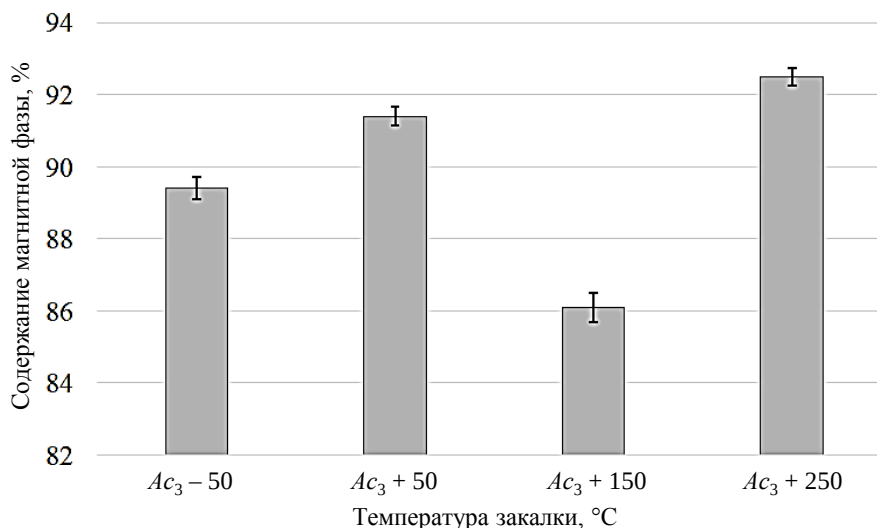


Рис. 4. Изменение содержания магнитной фазы в зависимости от температуры закалки экономнолегированной конструкционной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота

Увеличение объемного содержания аустенита связано с растворением γ -стабилизирующих легирующих элементов в матрице. Для подтверждения данного эффекта дополнительно методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав. Анализ полученных дифрактограм позволил подтвердить увеличение содержания мартенсита и снижение аустенита в структуре стали с увеличением температуры закалки, однако снижение содержания мартенсита при температуре закалки ($A_{c3} + 150$) °C зафиксировать не удалось (рис. 5). При детальном анализе дифракционного пика α (110) дифрактограммы при температуре закалки ($A_{c3} + 50$) °C видно его расщепление вблизи основания, что свидетельствует об увеличении содержания аустенита (рис. 5, б). При температуре закалки ($A_{c3} + 150$) °C помимо того, что расщепление данного дифракционного пика исчезает, происходит исчезновение пика γ (002). Совокупность данных явлений свидетельствует о том, что изменение соотношения α - γ -фазового состава происходит внутри температурного интервала ($A_{c3} + 50$)–($A_{c3} + 150$) °C. В связи с этим проведены дополнительные исследования в данном температурном интервале при температурах ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C.

Результаты анализа дифрактограмм образцов, закаленных с температур ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C, подтвердили увеличение содержания аустенита и образование дополнительного дифракционного пика γ (111) (рис. 6). Увеличение температуры закалки до ($A_{c3} + 125$) °C привело к образованию ярко выраженного дифракционного пика, что подтверждает результаты измерения намагниченности насыщения образцов.

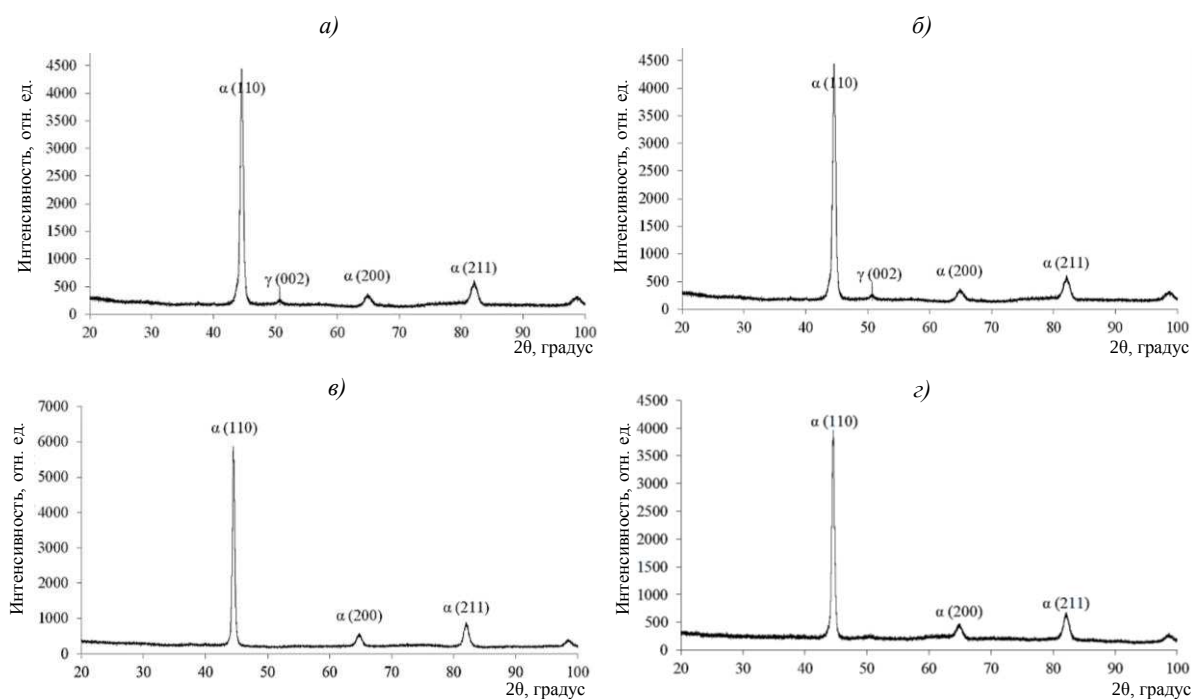


Рис. 5. Дифрактограммы экономно легированной конструкционной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота при закалке с температуры: *а* – ($A_{c3} - 50$) °C; *б* – ($A_{c3} + 50$) °C; *в* – ($A_{c3} + 150$) °C; *г* – ($A_{c3} + 250$) °C

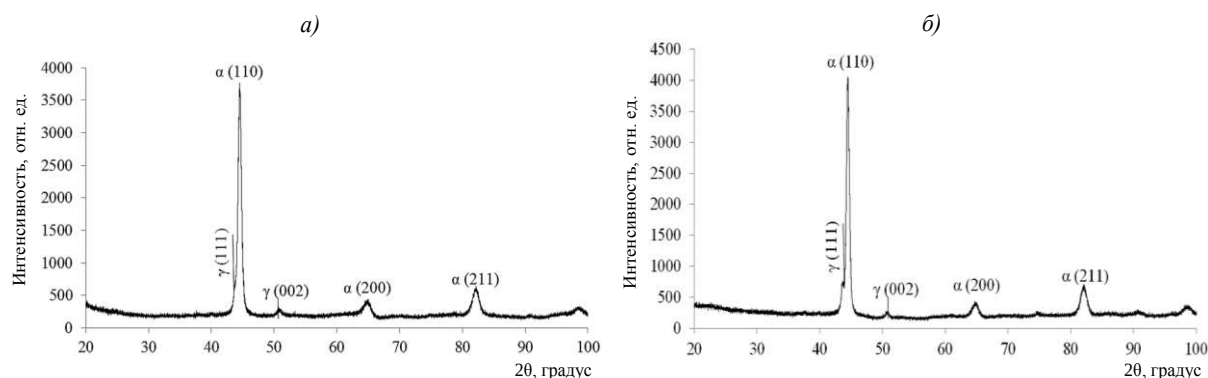


Рис. 6. Дифрактограммы экономно легированной конструкционной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота при закалке с температуры: *а* – ($A_{c3} + 100$) °C; *б* – ($A_{c3} + 125$) °C

В большинстве случаев для обеспечения высокой износостойкости конструкционных сталей необходимо достичь высокой твердости поверхности. По результатам дюрOMETрических исследований установлено, что с увеличением температуры закалки практически линейно увеличивается твердость экономно легированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота (рис. 7). При температурах закалки ($A_{c3} + 50$), ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C твердость практически не изменяется, в то время как содержание мартенситной фазы уменьшается, что связано с одновременным протеканием двух процессов: растворением в матрице легирующих элементов, повышением твердости мартенситной структуры и стабилизацией аустенита, в результате чего твердость снижается.

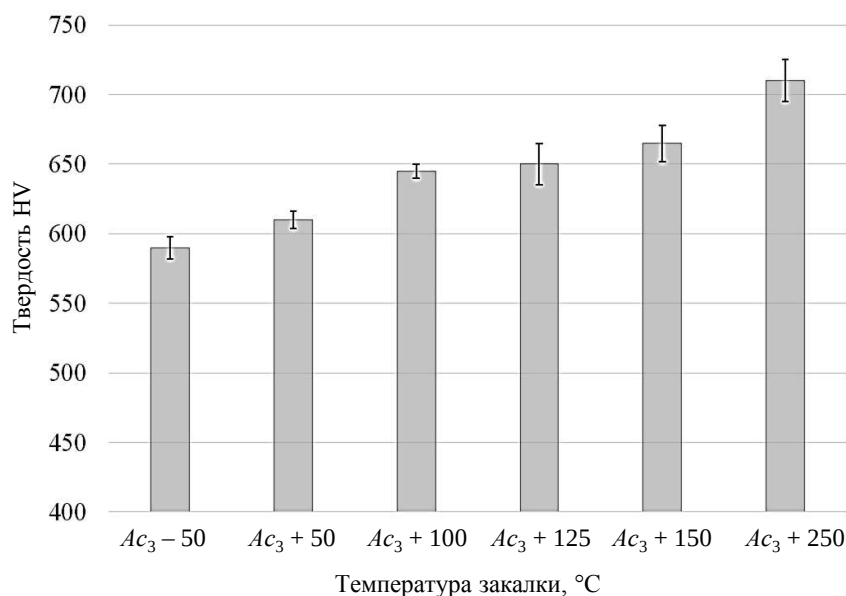


Рис. 7. Зависимость твердость от температуры закалки экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота

При проведении анализа научно-технической литературы [19–21] установлено, что введение сверхравновесных концентраций азота способствует повышению износостойкости. Углеродистые стали подобной системы легирования нередко используются в узлах трибосопряжений, показывая положительный результат.

Испытания на изнашивание в условиях сухого трения скольжения экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота позволили установить, что в зависимости от температуры закалки сталь имеет различные коэффициенты трения в связи с тем, что данный показатель относится к структурно-чувствительным величинам (рис. 8). Наилучшим показателем в данной выборке испытаний являлась закалка с температур ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C, у этих образцов средние значения коэффициента сухого трения скольжения относительно всего времени испытания составили 0,38 и 0,52 соответственно. Предположительно это связано с началом формирования между иглами мартенсита тонких прослоек аустенита, насыщенного одновременно азотом и углеродом, который и способствует снижению коэффициента сухого трения скольжения.

Исследования износостойкости показали, что наименьшей скоростью изнашивания также обладают образцы после закалки с температур ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C (рис. 9). По сравнению с образцами, закаленными с температуры ($A_{c3} + 250$) °C и обладающими средней твердостью 710 HV, образцы, закаленные с температур ($A_{c3} + 100$) и ($A_{c3} + 125$) °C и обладающие средней твердостью ~650 HV, имеют скорость изнашивания соответственно в 4 и 1,7 раза меньше. Такое снижение скорости изнашивания связано с значительным снижением коэффициента трения во время работы пары трения. Аналогичный результат получен и на контртеле: скорость его изнашивания является минимальной при температуре закалки образца ($A_{c3} + 100$) °C по сравнению с остальными (рис. 10). Однако скорость изнашивания контртела при температуре закалки образца ($A_{c3} + 250$) °C не является максимальной, что связано с высокой хрупкостью получаемой мартенситной структуры, которая в процессе взаимодействия пары трения ведет к выкрашиванию образца.

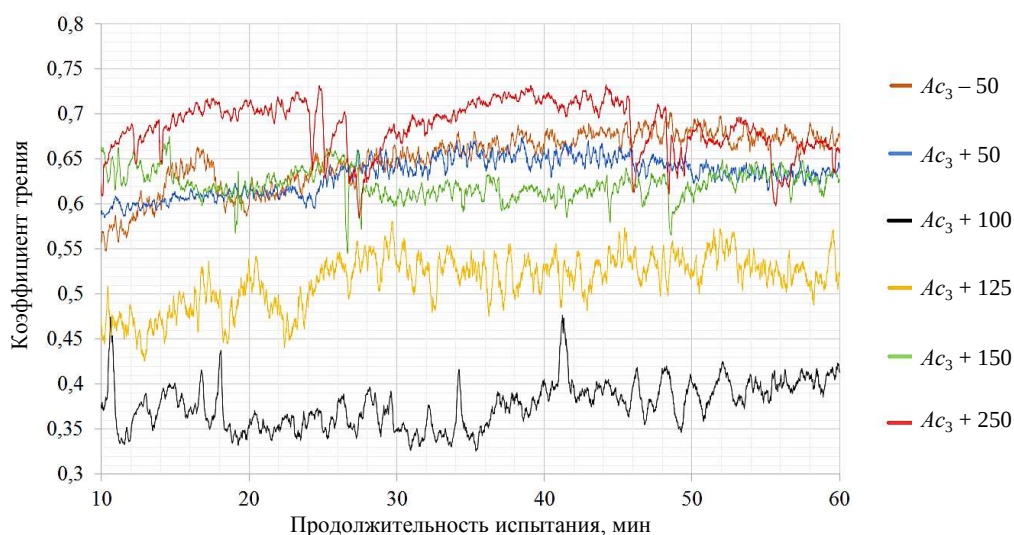


Рис. 8. Кинетика изменения коэффициента трения экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота во времени в зависимости от температуры закалки

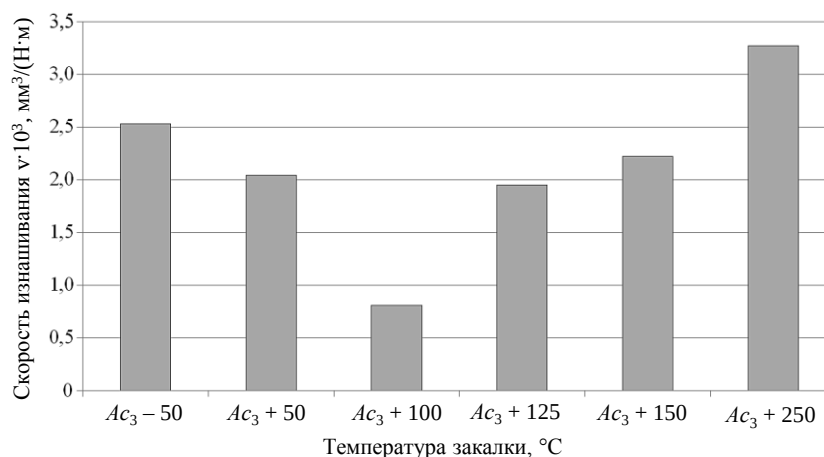


Рис. 9. Зависимость скорости изнашивания образцов из экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота от температуры закалки

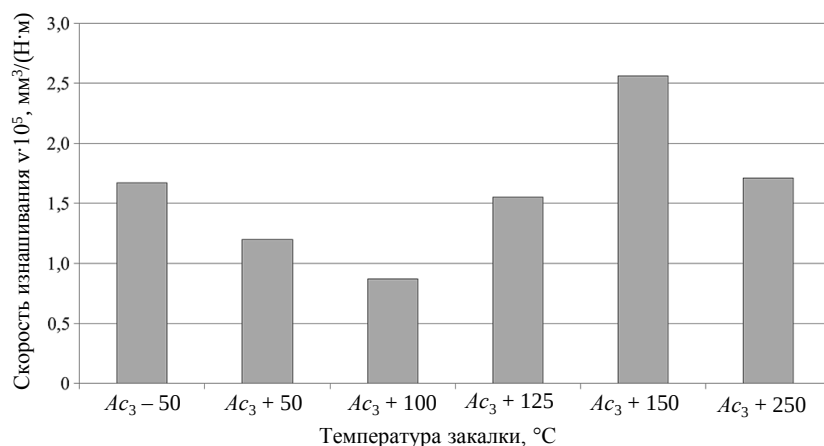


Рис. 10. Зависимость скорости изнашивания контрол из стали ШХ15-ШД в зависимости от температуры закалки образцов

Заключения

Экономнолегированные конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота являются перспективными материалами для различных областей машиностроения. Благодаря введению сверхравновесных концентраций азота формируются мелкодисперсные мартенсит и избыточные фазы, обеспечивающие высокий уровень прочностных характеристик без значительного снижения пластичности. Одной из перспективных областей применения данных сталей являются высоконагруженные детали, работающие в условиях экстремальных нагрузок при высоких уровнях интенсивного изнашивания и контактной усталости.

По результатам металлографических исследований установлено, что с увеличением температуры закалки с ($A_{c3} - 50$) до ($A_{c3} + 250$) °С происходит увеличение размера зерна и снижается дисперсность мартенситной структуры. Анализ результатов измерения фазового состава магнитным методом и с применением рентгеноструктурного анализа позволил установить, что с увеличением температуры закалки увеличивается количество мартенсита, за исключением температурного интервала от ($A_{c3} + 100$) до ($A_{c3} + 125$) °С, в котором происходит увеличение содержания аустенита. ДюрOMETрические исследования показали, что на всем температурном интервале от ($A_{c3} - 50$) до ($A_{c3} + 250$) °С происходит увеличение твердости. В температурном интервале от ($A_{c3} + 50$) до ($A_{c3} + 125$) °С твердость практически не изменяется из-за двух противоборствующих процессов: увеличение твердости мартенситной структуры и содержания аустенита.

Результаты испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения позволили установить, что образцы, закаленные с температуры ($A_{c3} + 100$) °С, обладают наименьшей скоростью изнашивания и меньше всего изнашивают контртело из стали мартенситного класса ШХ15-ШД в результате снижения сухого трения скольжения пары трения.

Список источников

1. Коробова Е.Н., Севальнев Г.С., Громов В.И., Леонов А.В. Стали для изготовления подшипников качения специального назначения (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Terent'ev V.F., Prosvirnin D.V., Seval'neva T.G. et al. Structural state and mechanical behavior of Fe–Cr–Ni maraging steels // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. Is. 4. P. 426–433.
6. Севальнев Г.С., Севальнева Т.Г., Колмаков А.Г., Дульнев К.В., Крылов С.А. Исследование триботехнических характеристик коррозионностойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
7. Смирнов А.Е., Фархутдинов Р.С., Рыжова М.Ю., Пахомова С.А. Технологические особенности вакуумной цементации низколегированных сталей // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2019. № 2. С. 84–90.
8. Мохова А.С., Смирнов А.Е., Алехин А.П. Вакуумная комбинированная химико-термическая обработка стали ВКС-10 // Инженерный вестник. 2015. № 12. С. 1–8.
9. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Алексеева М.С., Громов В.И. Влияние вакуумной химико-термической обработки на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
10. Филонников А.Л., Ринчинова С.В. Борирование как способ упрочнения рабочих поверхностей технологической оснастки // Символ науки. 2019. № 1. С. 33–35.
11. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.

12. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
13. 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.
14. Севальнев Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
15. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Vol. 2021. Is. 10. P. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.
16. Бакрадзе М.М., Вознесенская Н.М., Леонов А.В., Крылов С.А., Тонышева О.А. Разработка и исследование высокопрочной коррозионностойкой стали для деталей подшипников // *Металлург*. 2019. № 11. С. 39–44.
17. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Проф. Марин Дринов, 1995. 272 с.
18. Гудремон Э. Специальные стали: пер. с нем. Изд. 2-е. М.: Металлургия, 1966. 1274 с.
19. Гончаревская Д.А. Химико-термическая обработка сталей со сверхравновесной концентрацией азота // *Политехнический молодежный журнал*. 2020. № 8 (49). Ст. 05. URL: <http://www.ptsj.ru> (дата обращения: 22.05.2022). DOI: 10.18698/2541-8009-2020-08-636.
20. Cronidur 30 Stainless Steel // PASU (Progressivealloy). URL: <https://www.progressivealloy.com/cronidur-30-stainless-steel> (дата обращения: 22.05.2022).
21. Trojahn W., Streit E., Chin H., Ehlert D. Progress in bearing performance of advanced nitrogen alloys stainless steel, Cronidur 30 // *Bearing steels: into the 21-st century*. American Society for Testing Material, 1998. ASTM STP 1327. P. 447–459.

References

1. Korobova E.N., Sevalnev G.S., Gromov V.I., Leonov A.V. Steels for the manufacture of roller bearings for special purposes (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-3-11.
2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. New generation materials are the basis for innovation, technological leadership and Russia's national security. *Intellect i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
4. 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.
5. Terentev V.F., Prosvirnin D.V., Sevalneva T.G. et al. Structural state and mechanical behavior of Fe–Cr–Ni maraging steels. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, is. 4, pp. 426–433.
6. Sevalnev G.S., Sevalneva T.G., Kolmakov A.G., Dulnev K.V., Krylov S.A. Study of the tribotechnical characteristics of corrosion-resistant steels with different mechanisms of volumetric hardening. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
7. Smirnov A.E., Farkhutdinov R.S., Ryzhova M.Yu., Pakhomova S.A. Technological features of vacuum cementation of low-alloy steels. *Problemy mashinostroyeniya i nadezhnosti mashin*, 2019, no. 2, pp. 84–90.
8. Mokhova A.S., Smirnov A.E., Alekhin A.P. Vacuum combined chemical-thermal treatment of steel VKS-10. *Inzhenerny vestnik*, 2015, no. 12, pp. 1–8.
9. Kuksenova L.I., Gerasimov S.A., Alekseeva M.S., Gromov V.I. Influence of vacuum chemical and thermal processing on wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
10. Filonnikov A.L., Rinchinova S.V. Boriding as a method of hardening the working surfaces of technological equipment. *Simvol nauki*, 2019, no. 1, pp. 33–35.
11. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. Nitriding of steel. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 256 p.

12. Arzamasov B.N., Bratukhin A.G., Eliseev Yu.S., Panayoti T.A. Ionic chemical-thermal treatment of alloys. Moscow: MSTU im. N.E. Bauman, 1999, 400 p.
13. 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.
14. Sevalnev G.S., Antsyferova M.V., Dulnev K.V., Sevalneva T.G., Vlasov I.I. Influence of nitrogen concentration on the structure and properties of sparingly alloyed structural steel. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
15. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, vol. 2021, is. 10, pp. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.
16. Bakradze M.M., Voznesenskaya N.M., Leonov A.V., Krylov S.A., Tonysheva O.A. Development and research of high-strength corrosion-resistant steel for bearing parts. *Metallurg*, 2019, no. 11, pp. 39–44.
17. Rashev Ts.V. High nitrogen steels. *Metallurgy under pressure*. Sofia: Prof. Marin Drinov, 1995, 272 p.
18. Goodremont E. Special steels: trans. From Germ. Ed. 2nd. Moscow: Metallurgiya, 1966, 1274 p.
19. Goncharevskaya D.A. Chemical-thermal treatment of steels with superequilibrium nitrogen concentration. *Politekhicheskiy molodezhnyy zhurnal*, 2020, no. 8, paper no. 05. Available at: <https://www.ptsj.ru> (accessed: May 05, 2022). DOI: 10.18698/2541-8009-2020-08-636.
20. Cronidur 30 Stainless Steel. URL: <https://www.progressivealloy.com/cronidur-30-stainless-steel> (accessed: May 05, 2022).
21. Trojahn W., Streit E., Chin H., Ehlert D. Progress in bearing performance of advanced nitrogen alloys stainless steel, Cronidur 30. *Bearing steels: into the 21st century*. American Society for Testing Material, 1998, ASTM STP 1327, pp. 447–459.

Информация об авторах

Востриков Алексей Владимирович, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Банных Игорь Олегович, заместитель директора по науке, д.т.н., ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», imet@imet.ac.ru

Власов Иван Игоревич, техник 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Романенко Дмитрий Николаевич, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

Igor O. Bannykh, Deputy Director of Science, Doctor of Sciences ((Tech.), FSBI of Science «Institute of Metallurgy and Material Science of A.A. Baikov, RAS», imet@imet.ac.ru

Ivan I. Vlasov, Second Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitryi N. Romanenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 22.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.07.2022.

The article was submitted 22.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.07.2022.

Научная статья

УДК 621.762:669.24:621.791

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-15-27

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА ВЖ172, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ГРАНУЛ

И.С. Мазалов¹, А.М. Волков¹, Б.С. Ломберг¹, Е.Б. Чабина¹

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

Аннотация. Исследован материал заготовок, изготовленных методом горячего изостатического прессования капсул с гранулами, полученными методом газовой атомизации из свариваемого высокопрочного никелевого сплава ВЖ172. Исследовано влияние температурного режима горячего изостатического прессования гранул и последующей закалки компактированных заготовок на формирование микроструктуры сплава ВЖ172. Проведены механические испытания компактированного материала ВЖ172, полученного методом гранульной металлургии после термической обработки, результаты сопоставлены со свойствами деформированных полуфабрикатов из сплава ВЖ172.

Ключевые слова: гранулы, порошок, жаропрочный никелевый сплав, горячее изостатическое прессование (ГИП), зеренная структура, интерметаллидное упрочнение

Для цитирования: Мазалов И.С., Волков А.М., Ломберг Б.С., Чабина Е.Б. Микроструктура и механические свойства никелевого высокопрочного сплава ВЖ172, полученного методом горячего изостатического прессования гранул // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-15-27.

Scientific article

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ni-BASE SUPERALLOY VZh172, PRODUCED FROM GRANULES BY METHOD OF HOT ISOSTATIC PRESSING

I.S. Mazalov¹, A.M. Volkov¹, B.S. Lomberg¹, E.B. Chabina¹

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

Abstract. Material, obtained by HIP-consolidated powder of Ni-base superalloy VZH172 had been investigated. Influence of HIP temperature on grain microstructure of consolidated material was determined; distribution of eutectic phase in structure was investigated. Mechanical testing of the HIP-processed blank of VZH172 alloy after heat-treatment was carried out. The results were compared with the properties of wrought material produced by the conventional technology.

Keywords: granules, powder, Ni-base superalloy, hot isostatic pressing (HIP), grain structure, intermetallic strengthening

For citation: Mazalov I.S., Volkov A.M., Lomberg B.S., Chabina E.B. Microstructure and mechanical properties of Ni-base superalloy VZh172, produced from granules by method of hot isostatic pressing. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-15-27.

Введение

Методы порошковой металлургии при рациональном и обоснованном использовании позволяют достичь преимуществ в свойствах конечных изделий или технико-экономических показателях производственного процесса по сравнению с традиционными технологиями – например, деформационными, сварочными и др. [1]. Поскольку одним из направлений развития гражданского двигателестроения является увеличение степени двухконтурности, что влечет за собой возрастание габаритов различных узлов [2], то использование гранулируемых материалов наиболее актуально для высоколегированных сплавов, для которых получение однородных заготовок больших размеров, их обработка и сборка сопряжены с определенными технологическими трудностями.

Заготовки дисков из жаропрочных никелевых сплавов, произведенные с использованием методов металлургии гранул, все более широко применяются в современных газотурбинных двигателях (ГТД), вытесняя штамповки, полученные многоступенчатой горячей деформацией слитка. Основные преимущества гранульной технологии заключаются в отсутствии ликвационной неоднородности и других обширных металлургических дефектов (белых пятен, короны, шлаковых включений и т. д.), которые могут сохраняться в массивных заготовках, полученных деформационным переделом слитка. Кроме того, капсулы сложного профиля позволяют получать изделия после горячего изостатического прессования (ГИП), близкие по форме к конечным деталям, обеспечивая равномерную структуру материала в различных зонах [3]. Особенно актуально использование гранульной технологии для заготовок дисков диаметром >650 мм и массой >200 кг [4].

Благодаря высокой технологической пластичности высокопрочных свариваемых никелевых сплавов, заготовки деталей статора горячего тракта ГТД для корпусов камеры сгорания и турбины в основном изготавливают многоступенчатой деформацией из слитка с получением цельнокатаных кольцевых заготовок [5]. В отдельных случаях высокопрочные свариваемые никелевые сплавы в виде штамповок дисков применяют для деталей ротора – например, для сварных барабанов компрессора высокого давления с рабочей температурой до 650 °С, где неразъемное соединение в сочетании с требуемым уровнем сопротивления малоциклового усталости имеет решающее значение для обеспечения весовой эффективности и ресурса [6].

Корпусные детали камеры сгорания и турбины ГТД имеют продольные габариты, превосходящие максимальные размеры заготовки, которая может быть получена деформацией. Часто количество составных частей, соединенных сваркой в сборочную единицу корпуса, может достигать 4–5. Перспективные двигатели с высокой степенью двухконтурности, в том числе, перспективные проекты в классе тяги 35 т, имеют увеличенное сечение горячего тракта в области камеры сгорания и турбины низкого давления, диаметр которых может достигать 1000–1500 мм, а продольные габариты 300–500 мм и более [7]. Одновременно, современные конструкторские подходы к надежности и ресурсу конструкции нагруженной части статора требуют минимизировать применение сварки, что влечет за собой потребность в изготовлении крупногабаритных, увеличенных по диаметру и высоте заготовок статорных деталей сложного переменного сечения.

Дальнейшее увеличение диаметра и массы слитка приводит к усложнению и удорожанию металлургических процессов выплавки и переплава, а также последующей деформационной и термической обработки, так как должно быть обеспечено однородное структурно-фазовое состояние сплава по всему сечению заготовки. При промышленном производстве крупногабаритных заготовок из сложнолегированных сплавов, содержащих элементы, склонные к ликвации в слитке (ниобий, вольфрам, цирконий),

производство дополнительно затруднено необходимостью введения дополнительных ковочных операций, а также повышенными потерями металла из-за поверхностных дефектов, особенно на первых стадиях передела слитка [8, 9].

В связи с этим актуальным направлением практического металловедения является задача получения крупногабаритных заготовок деталей корпуса ГТД сложной формы, близкой к изделию, с оптимальной и равномерной структурой методом ГИП из гранул [10]. В качестве объекта исследований выбран сплав ВЖ172 (RU 2256717) – наиболее высокопрочный из разработанных и применяемых в промышленном производстве РФ свариваемый никелевый сплав (ХН56К16МБВЮТ [11]).

Цель данной работы – практическое обоснование возможности производства деталей из свариваемого сплава ВЖ172 методом ГИП. Комплекс механических и технологических свойств заготовок для деталей сборочной единицы статора ГТД, изготавливаемых из свариваемых никелевых сплавов, во многом обеспечивается за счет мелкого однородного рекристаллизованного зерна [12]. В этой связи исследованы возможности формирования мелкозернистой структуры твердого раствора с использованием гранул определенной размерной фракции, а также эволюции структурно-фазовых составляющих сплава ВЖ172 на стадиях ГИП и термической обработки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексных научных проблем 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» и 10.6. «Технологии производства сварных конструкций перспективных ГТД из жаропрочных свариваемых сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Для получения компактированных заготовок и проведения исследований использовали порошок сплава ВЖ172 фракции 10–70 мкм, полученный методом газовой атомизации слитка вакуумно-индукционной выплавки. Химический состав плавки приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемой плавки сплава ВЖ172

Содержание элемента, % (по массе)									
Ni	Co	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	Zr	C
Основа	15,1	14,9	1,46	1,34	4,30	4,5	1,4	0,80	0,07

После отделения пылевой фракции с размером частиц <5 мкм и скрапа (крупных частиц неправильной формы) проводили рассев для получения рабочей фракции. Определяли остаточное содержание газов в порошке [14] – кислорода и азота, которое составило: O = 0,014 % (по массе) и N = 0,0014 % (по массе).

Компактирование материала осуществляли в стальных капсулах, подвергавшихся после засыпки гранул дегазации и вакуумной пайке. Внешний вид капсул представлен на рис. 1. Отработку режимов ГИП проводили с нагревом в газостате, выдержкой при выбранных температурах с избыточным давлением среды аргона и охлаждением капсул вместе с газостатом. Последующую термическую обработку материала проводили в камерных печах электросопротивления на воздухе.

Изображения микроструктуры получали методами световой микроскопии с выявлением структуры зерен твердого раствора травлением в «трехкислотном» реактиве. Анализ изображений с определением балла зерна по ГОСТ 5639–82 выполняли методом хорд по алгоритму программы SIAMS [15]. Исследование микроструктуры фазовых составляющих проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) в режиме обратноотраженных электронов для нетравленных шлифов и в режиме вторичных электронов для выявления морфологии упрочняющей фазы после травления шлифов в растворе бихромата калия.



Рис. 1. Капсулы для компактирования гранул из сплава ВЖ172 после горячего изостатического прессования

Определение локального элементного состава проводили на РЭМ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015 (локальность анализа 1 мкм^2 , глубина анализа 1 мкм) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Ве (атомный номер $Z = 4$) до U ($Z = 92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z = 11$) до U ($Z = 92$). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Все приведенные значения локального элементного состава определены как среднее по 5–10 измерениям.

Механические свойства определяли на цилиндрических образцах в соответствии с ГОСТ 1497–84, ГОСТ 9651–84 и ГОСТ 10145–81 (по два образца на каждый вид испытаний).

Результаты и обсуждение

Исследовали структуру гранул сплава ВЖ172 в полном сечении методом РЭМ. Твердый раствор кристаллизованной гранулы представляет собой типичную дендритную структуру с формированием карбидной и интерметаллидной эвтектики, содержащей тугоплавкие элементы (Nb и Zr) в междендритном пространстве. Изображение структуры гранулы и локальный элементный анализ показаны на рис. 2. Видно, что в междендритном пространстве концентрация Nb существенно выше, чем в осях дендритов, а Zr полностью связан в эвтектических составляющих и в твердом растворе отсутствует.

Температурный режим ГИП для никелевых дисковых сплавов, доля упрочняющей интерметаллидной γ' -фазы в которых находится в пределах 30–60 % (по массе), выбирается, как правило, исходя из температуры интенсивной рекристаллизации и активизации механизмов ползучести [16], и находится в зависимости от температуры полного растворения γ' -фазы вблизи ее температуры сольвус. Для свариваемых высокопрочных никелевых сплавов температурный интервал эффективной термомеханической обработки

значительно превосходит температуру сольвус γ' -фазы (900–1100 °С), содержание которой ограничено уровнем 15–30 % (по массе), и определяется сопротивлением текучести твердого раствора [17]. Снижение температуры ГИП может привести к формированию разнотермической структуры и сохранению наследственных границ гранул вследствие недостаточной энергии рекристаллизации. С другой стороны, ГИП при температуре вблизи температуры солидус сплава создает условия для интенсивной собирательной рекристаллизации зерна и возможного оплавления эвтектических фаз.

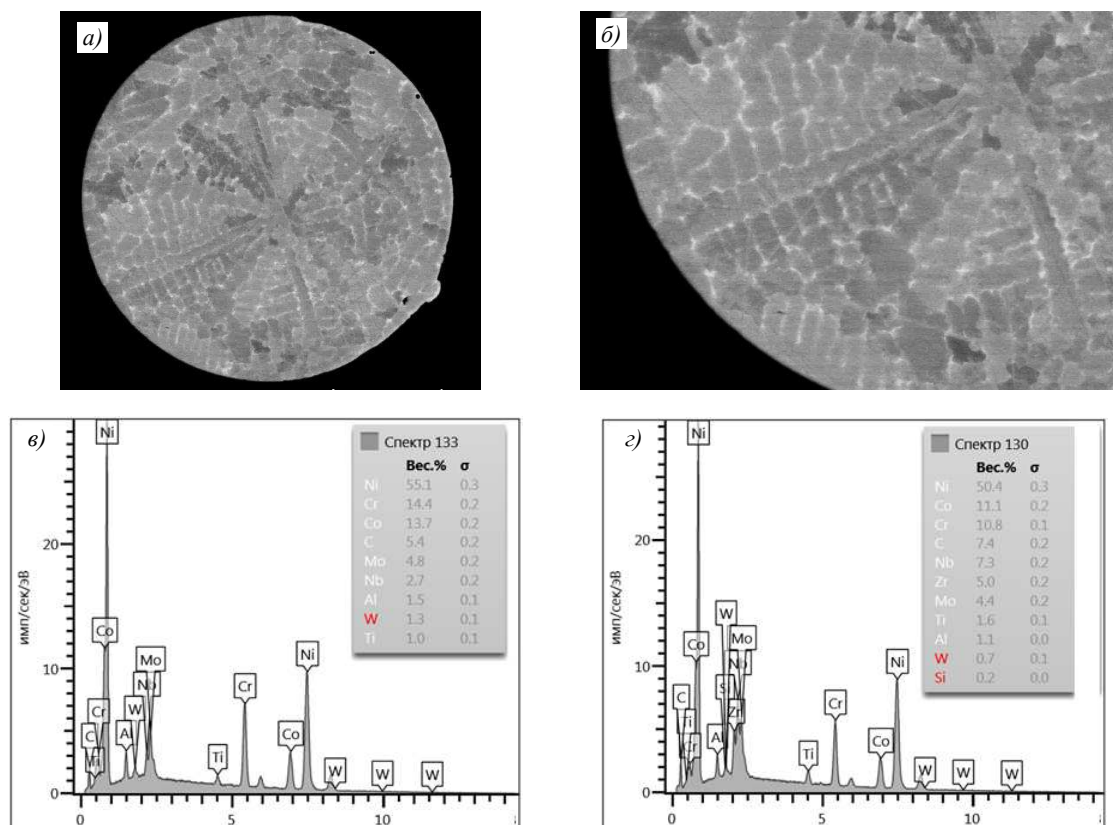


Рис. 2. Микроструктура гранулы сплава ВЖ172 (РЭМ): а – общий вид ($\times 2500$); б – распределение эвтектики (светлые области) в междендритном пространстве ($\times 5000$); в, г – элементный анализ зоны внутри ячеек дендритов и междендритного пространства соответственно

В связи с этим при выборе экспериментальных температурных режимов ГИП для сплава ВЖ172 руководствовались областью гомогенности твердого раствора до температуры начала плавления эвтектической фазы Ni_3Al (Nb, Zr), известных из работы [18]. Горячее изостатическое прессование проводили по двум режимам: ГИП 1 = $T_{\text{солв. эвт}} - 10^\circ\text{C}$ и ГИП 2 = $T_{\text{солв. эвт}} - 40^\circ\text{C}$. Материал, полученный в результате ГИП по двум температурным режимам, исследовали методом оптической микроскопии для выявления возможной пористости и оценки структуры зерна. Структура материала после ГИП – сплошная, не содержит пористости и расслоений. По всему объему материала видны включения карбидных частиц дисперсностью < 1 мкм. На наследуемых границах гранул отмечено выделение дискретных частиц оксидов тугоплавких металлов размером 1–1,5 мкм, имеющих более интенсивное, чем у карбидов, отражение в темнопольном режиме изображения. Вид микроструктуры с неметаллическими включениями, декорирующими наследственные границы гранул после ГИП, представлен на рис. 3.

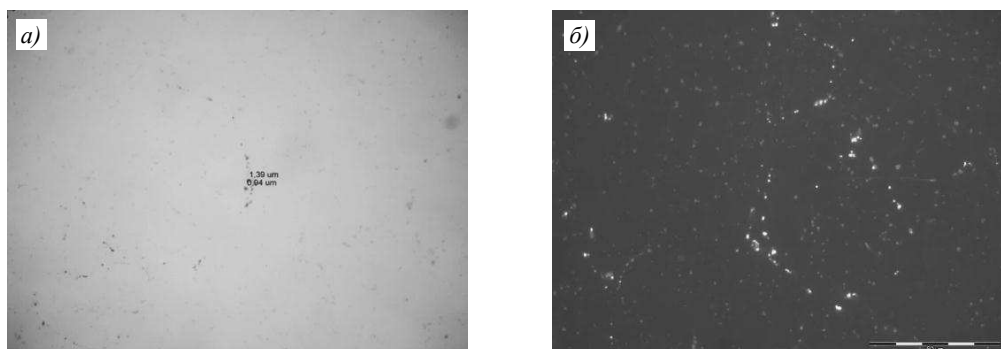


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1000$) и вид неметаллических включений в материале ВЖ172 после ГИП гранул (оптическая микроскопия): светлопольное (а) и темнопольное изображения (б)

Структура зерна твердого раствора в процессе ГИП формируется при диффузии элементов через границы гранул и последующей рекристаллизации гранул через их первичные границы, после чего происходит преимущественно собирательная рекристаллизация, особенно интенсивно протекающая в процессе последующего после ГИП нагрева под закалку. Микроструктура материала ВЖ172 после ГИП имеет полностью рекристаллизованную структуру твердого раствора (рис. 4, а). На границах зерен локально выделяются скопления частиц интерметаллидной эвтектики, приобретшие вид несплошностей в результате травления для выявления границ зерен. Такие скопления распределены равномерно в объеме материала. Кроме того, в теле зерен присутствуют равномерно распределенные более мелкие (< 1 мкм) дискретные частицы интерметаллидной эвтектики (рис. 4, б).

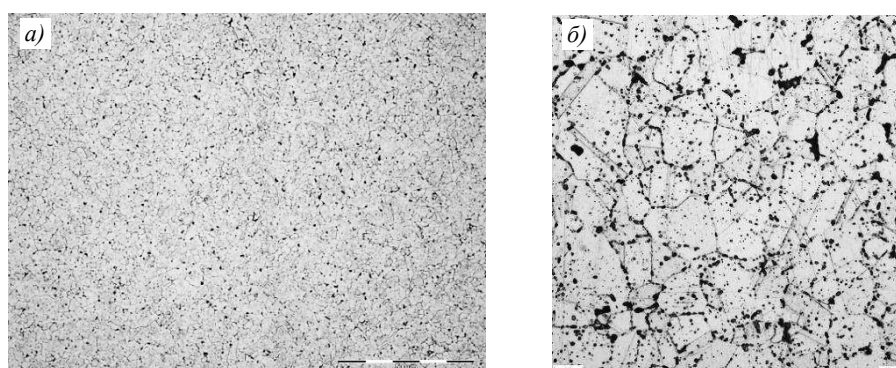


Рис. 4. Микроструктура зерна в материале ВЖ172 после ГИП: а – вид микроструктуры зерна твердого раствора ($\times 100$); б – вид зернограницных и внутризеренных выделений частиц эвтектической фазы (черного цвета) ($\times 500$)

В зависимости от температурного режима ГИП, твердый раствор компактированного материала ВЖ172 имеет распределение балла зерна: от 5 до 8 номера – для режима ГИП 1 и от 6 до 9 номера – для режима ГИП 2. Распределение размерных групп зерна (по баллу) в зависимости от занимаемой в материале площади представлено на гистограммах на рис. 5 а, б. После проведения закалки наблюдается некоторый рост зерна (рис. 5 в, г): для материала, прошедшего ГИП 1, отмечено появление зерен 4-го балла при сохранении доли зерна 5-го балла (15 %), в образце материала с ГИП 2 доля зерен 5-го балла увеличилась с 5 до 15 %. Основная структура (> 60 %) твердого раствора после закалки представлена зернами: 6–7 балла – в образце ГИП 1 и 6–8 балла – в образце ГИП 2.

Изучены и определены особенности формирования фазовых составляющих в компактированном материале ВЖ172 после ГИП по различным режимам в сравнении с деформированным материалом, полученным по стандартной технологии. Вид микроструктуры фазовых составляющих в материале после ГИП и в деформированном образце после закалки представлен на рис. 6.

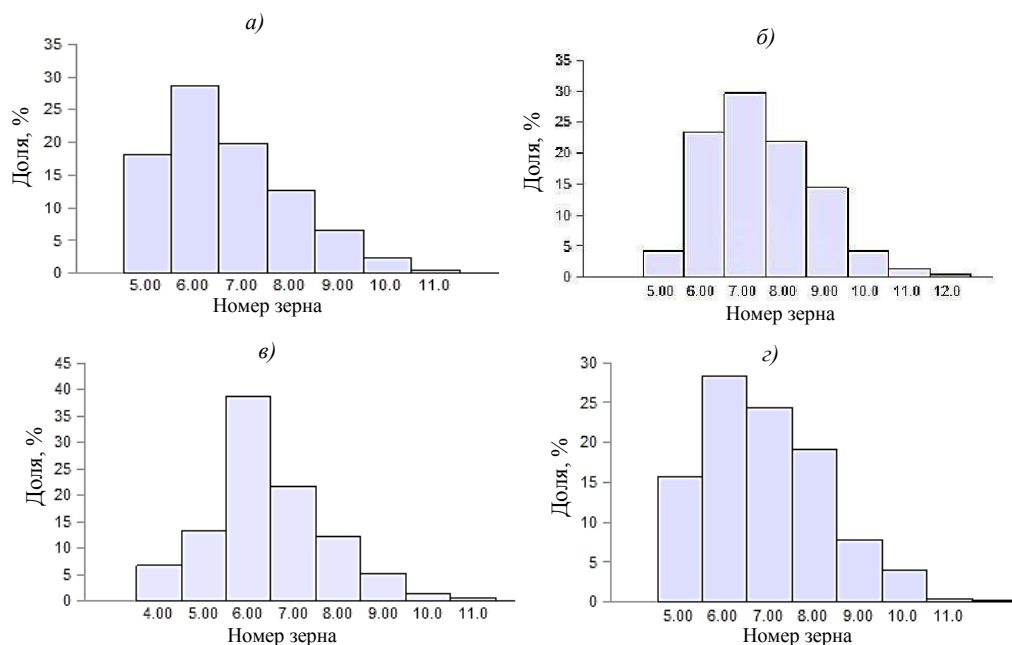


Рис. 5. Гистограммы распределения балла зерна по площади сечения: а – режим ГИП 1; б – режим ГИП 2; в – режим ГИП 1 + закалка; г – режим ГИП 2 + закалка

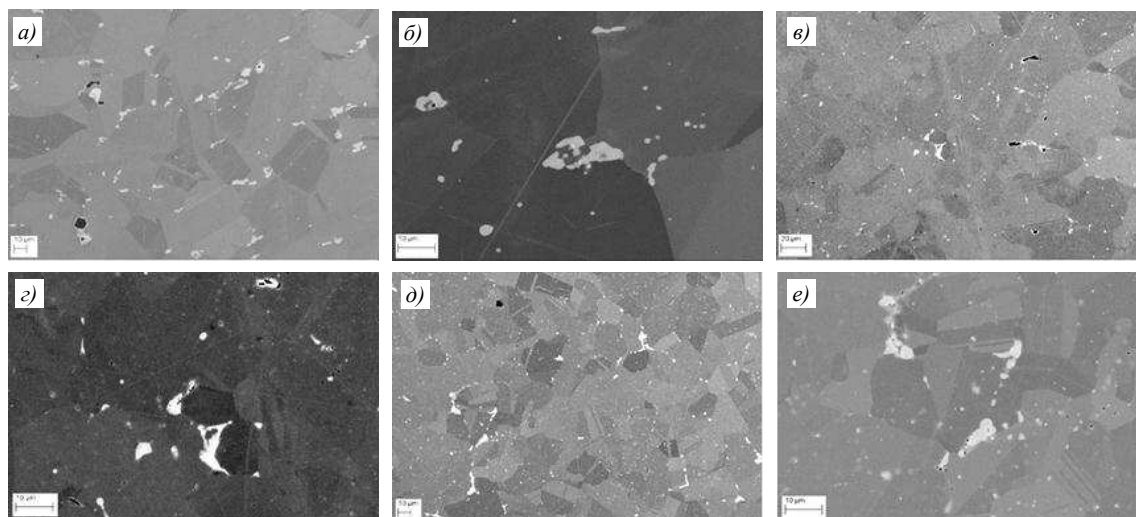


Рис. 6. Распределение интерметаллидной эвтектической фазы в микроструктуре сплава ВЖ172: а, б – деформированная кольцевая заготовка; в, г – компактированный материал по режиму ГИП 1; д, е – компактированный материал по режиму ГИП 2

Особенностью структуры компактированного из гранул материала ВЖ172 является формирование и распределение частиц эвтектической $\gamma'_{\text{эвт}}$ -фазы состава $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Nb}, \text{Zr})$. В деформированном из слитка материале частицы эвтектики, кристаллизовавшиеся в междендритном пространстве, располагаются на границах зерен в ходе

многоступенчатой деформации и рекристаллизации в виде скоплений частиц размером 5–15 мкм. Характер распределения таких скоплений может быть неравномерным по сечению заготовки и находится в зависимости от областей пластического течения металла при горячей деформации. Наиболее равномерного распределения частиц $\gamma'_{\text{эвт}}$ -фазы удастся добиться при листовой прокатке сплава ВЖ172 [19]. В материале, полученном после ГИП, также присутствуют крупные конгломераты частиц, но их объемная доля (~(2–3) % (объемн.)) существенно меньше, чем в деформированном материале (~(5–7) % (объемн.)). Помимо крупных частиц, в компактированном материале ВЖ172 присутствуют дисперсные $\gamma'_{\text{эвт}}$ -частицы размером <1 мкм, которые распределены в теле зерна равномерно по всему сечению. Такой характер распределения $\gamma'_{\text{эвт}}$ -частиц может свидетельствовать о том, что в результате нагрева при проведении ГИП происходит процесс диффузии ниобия и циркония из тонкодисперсных выделений в междендритном пространстве гранулы на ее границу, где в результате взаимодействия поверхностей соседних гранул, взаимной диффузии и последующего процесса рекристаллизации формируются новые границы зерен с крупными $\gamma'_{\text{эвт}}$ -частицами. Однако кинетика этого процесса ограничена температурно-временными параметрами ГИП и оказывается недостаточной для полной диффузии циркония на границы зерен с образованием крупных $\gamma'_{\text{эвт}}$ -частиц. Оставшаяся доля междендритных выделений интерметаллидной фазы никель-цирконий образует дисперсные частицы на наследуемых границах гранул внутри рекристаллизованных границ зерен твердого раствора. Аналогичным образом происходит распределение в структуре карбидов типа NbC, которые находятся вместе с крупными $\gamma'_{\text{эвт}}$ -частицами на рекристаллизованных границах зерен, а также в виде дисперсных частиц размером <1 мкм – на наследуемых границах гранул. Помимо указанных фаз, на отдельных участках, ассоциируемых с наследуемыми границами гранул, отмечено формирование оксидов на основе Zr и Nb, образовавшихся, по-видимому, в результате насыщения гранул кислородом при газовой атомизации. Локальный химический анализ фаз и результаты их идентификации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Локальный химический состав фаз в образцах сплава ВЖ172 (Н/о – не обнаружен)

Тип фазы	Содержание элементов, % (по массе)										Σ
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	W	
Деформированный материал, стандартная термообработка по ТУ											
Средний состав	1,5	1,4	15,1	0,6	16,5	53,1	0,8	4,6	4,7	1,7	100,0
Основа сплава	1,7	1,3	15,8	0,5	16,8	52,8	0,3	4,1	4,8	1,8	99,9
Карбид MC	H/o	7,1	0,5	H/o	0,4	1,8	9,8	73,2	H/o	0,5	93,3 ¹
Интерметаллид	H/o	0,6	1,7	H/o	9,2	55,6	20,1	12,6	H/o	0,4	100,2 ²
Нитрид	H/o	64,4	0,9	H/o	0,5	1,9	8,8	6,6	H/o	H/o	83,1 ³
Образец после ГИП 2											
Средний состав	1,5	1,4	15,4	H/o	13,8	55,9	0,8	4,6	5,2	1,5	100,1
Основа сплава	1,5	1,4	15,4	H/o	13,8	56,5	0,4	4,1	5,1	1,6	99,8
Карбид MC*	0,4	3,3	9,8	H/o	7,3	29,2	9,7	36,6	0,9	1,0	98,2 ¹
Интерметаллид	H/o	0,5	1,9	H/o	7,8	58,1	21,2	9,8	H/o	0,5	99,8
Оксид на наследуемых границах зерен	0,5	2,5	4,6	H/o	4,3	21,7	28,1	27,1	H/o	H/o	88,8 ⁴
Образец после ГИП 1											
Средний состав	1,5	1,4	15,6	H/o	14,0	55,7	0,8	4,7	5,1	1,3	100,1
Основа сплава	1,5	1,4	15,7	H/o	13,9	56,7	0,4	4,1	5,2	1,3	100,2
Карбид MC*	0,4	3,2	9,6	H/o	7,8	28,9	9,6	36,4	0,9	0,9	97,7
Интерметаллид	H/o	0,7	2,6	H/o	7,8	57,8	21,1	9,2	H/o	0,5	99,7
Оксид на наследуемых границах зерен	1,0	1,1	5,6	H/o	6,1	27,7	14,4	18,4	0,7	0,8	75,8 ^{4,5}

¹ По данным качественного анализа присутствует углерод.
² Также содержит ~0,5 % (по массе) кремния.
³ По данным качественного анализа присутствует азот.
⁴ По данным качественного анализа присутствует кислород.
⁵ Также содержит ~1,3 % (по массе) кремния.
* Высокое содержание Ni следует отнести на счет захвата пучком окружающей частицу матрицы.

Компактированный материал из гранул сплава ВЖ172 подвергали закалке на твердый раствор по режиму, принятому для деформируемых заготовок: $T_{\text{зак}} = T_{\gamma'}^{\text{сольв}} + 50^\circ\text{C}$. При закалке заготовок из гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом газовой атомизации, в ряде случаев отмечается эффект раскрытия газовых пор. В зарубежной литературе это явление обозначается как *thermal induced porosity* (TIP), т. е. «пористость, вызванная нагревом» [20]. Суть этого эффекта заключается в раскрытии газовой пористости при нагреве компактированного материала под закалку. Процесс образования пор в гранулах происходит вследствие захвата аргона каплями расплава при атомизации и зависит от размера кристаллизующихся гранул. Для предотвращения возникновения пористости закалку дисковых гранульных сплавов проводят при температурах на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ ниже температуры сольвус γ' -фазы, что позволяет сохранить достаточную прочность матрицы сплава и не допустить раскрытия пор, которые были пластически сжаты в процессе ГИП. Несмотря на то что закалка сплава ВЖ172 проводилась из однофазной области, при исследовании микроструктуры образцов компактированного материала аргоновой пористости не выявлено. Отсутствию эффекта TIP при нагреве под закалку в сплаве ВЖ172 может способствовать выбранная рабочая фракция порошка с размером гранул $10\text{--}70\text{ мкм}$, в которой образование закрытой газовой пористости менее вероятно. Кроме того, учитывая сравнительно низкую температуру закалки, применяемую для сплава ВЖ172, степень термического расширения металла в однофазной области, очевидно, недостаточна для возникновения эффекта TIP.

Фазовые составляющие компактированного материала после закалки не претерпевают существенных изменений, отмечается некоторый рост объемной доли дисперсных интерметаллидных частиц в теле зерен, строение и химический состав которых требуют дальнейшего изучения (рис. 7 а, б). После проведения старения материала исследовали морфологию вторичных фаз. Дисперсные выделения упрочняющей γ' -фазы (Ni_3Al) имеют округлую морфологию частиц размером в диапазоне от 50 до 120 нм (рис. 7, в), также отмечено выделение ультрадисперсных частиц размером $<30\text{ нм}$ на границах зерен между пластинами η -фазы (фаза типа Ni_3TiNb) с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 7, г). Общий характер выделений вторичных фаз аналогичен деформированному материалу.

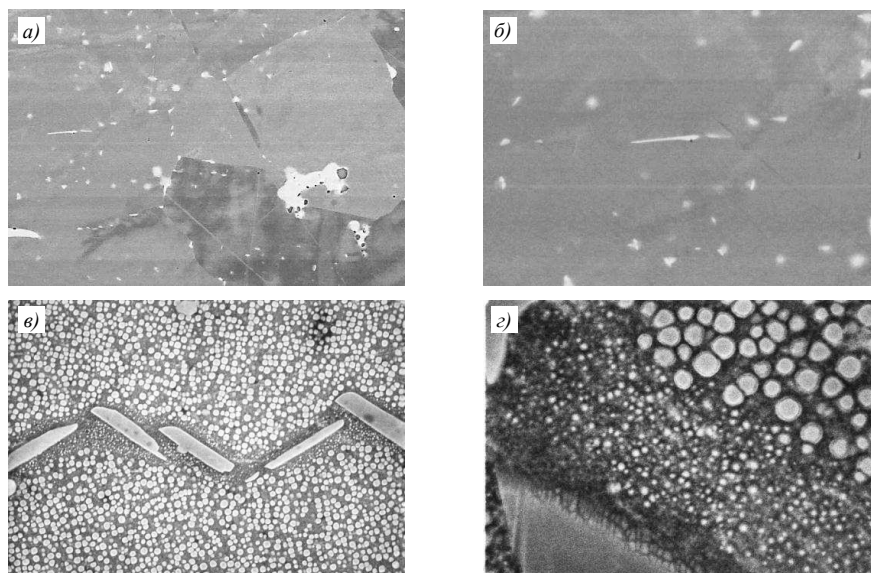


Рис. 7. Морфология фазовых составляющих компактированного материала ВЖ172 после термической обработки: а, б – морфология частиц $\gamma'_{\text{вт}}$ -фазы после закалки (а – $\times 2000$; б – $\times 4500$); в – морфология частиц вторичной γ' -фазы после закалки и старения ($\times 20000$); г – морфология частиц η -фазы и третичной фазы после закалки и старения ($\times 70000$)

Из компактированных заготовок, прошедших ГИП 1 с последующей закалкой и старением, изготовлены образцы для проведения механических испытаний. Уровень приложенного напряжения при испытаниях на длительную прочность при температурах 650 и 700 °С выбран исходя из среднего значения предела длительной прочности на базе 100 ч для горячедеформированного материала ВЖ172. Результаты испытаний компактированного материала в сравнении с типичными (средними) свойствами для деформированной кольцевой заготовки из сплава ВЖ172 представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Механические свойства компактированного материала сплава ВЖ172
после ГИП, закалки и старения**

Тип материала	Кратковременное растяжение						Долговечность при температуре, ч	
	$\sigma_B^{20^\circ}$	$\sigma_{0,2}^{20^\circ}$	$\delta_5^{20^\circ}$, %	$\sigma_B^{700^\circ}$	$\sigma_{0,2}^{700^\circ}$	$\delta_5^{700^\circ}$, %	τ^{650° при напряжении 770 МПа	τ^{700° при напряжении 620 МПа
	МПа			МПа				
Компактированный	1405	1025	15,8	1000	840	3,6	175	140
	1406	1025	17,6	1070	810	6,0	290	230
Деформированный	1340	900	25,0	950	800	4,0	100	100

По результатам испытаний видно, что условный предел текучести компактированного материала при комнатной температуре на 14 % выше среднего уровня значений для деформированного материала ВЖ172. При повышенной температуре это преимущество отсутствует. Некоторое снижение пластичности при комнатной температуре можно объяснить образованием дисперсных фаз – оксидов и интерметаллидов на наследуемых границах гранул, однако это требует дополнительного подтверждения. Значения долговечности компактированного материала превышают типичные значения для деформированных заготовок при напряжениях, соответствующих средним значениям жаропрочности сплава ВЖ172 на базе 100 ч. Исходя из изученных особенностей структуры компактированного методом ГИП из гранул материала ВЖ172 и его уровня механических свойств, данная технология может быть успешно применена для получения крупногабаритных заготовок деталей для сборочных единиц статора перспективных двигателей, к которым предъявляются высокие требования к комплексу рабочих характеристик при температуре до 750 °С при сохранении свариваемости.

Заключения

Компактированный материал, полученный методом ГИП из гранул высокопрочного свариваемого никелевого сплава ВЖ172, легированного ниобием и цирконием, имеет качественную структуру, не содержащую внутренних дефектов.

После ГИП структура твердого раствора компактированного материала состоит из зерен 6–7 балла по ГОСТ 5639–82. Фаза $\gamma'_{\text{эвт}}$ состава $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Nb}, \text{Zr})$ присутствует в виде двух структурных составляющих: крупных конгломератов на границах рекристаллизованных зерен, а также дисперсных частиц на наследуемых границах гранул с их равномерным распределением в структуре материала.

Присутствие избыточного кислорода (до 0,014 % (по массе)) в гранулах, полученных методом газовой атомизации, приводит к образованию дисперсных оксидов на основе циркония и ниобия, располагающихся на наследуемых границах гранул. После закалки компактированных заготовок не отмечалось эффекта раскрытия газовой пористости (TIP).

Химический состав и тип фазовых составляющих компактированного материала ВЖ172, представленных интерметаллидной $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Nb}, \text{Zr})$ и карбидной (NbC) эвтектикой, соответствует деформированному состоянию сплава. Округлая морфология и дисперсность (50–150 нм) выделений упрочняющей вторичной γ' -фазы после старения не имеет существенных отличий от ее вида в деформированном состоянии материала.

Уровень механических свойств компактированного материала при комнатной температуре на 14 % (по пределу текучести) выше среднего уровня характеристик деформированных заготовок из сплава ВЖ172, пластичность при комнатной температуре снижена на 10–12 %. При повышенной температуре характеристики компактированного и деформированного материала ВЖ172 сопоставимы. Компактированный материал обладает долговечностью при температурах 650 и 700 °С больше средней на 50–100 %.

Список источников

1. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии: учебник для вузов в 2 т. М.: МИСИС, 2002. Т. 2: Формование и спекание. 320 с.
2. Карасев О.И., Вишневский К.О., Веселитская Н.Н., Великанова Н.П., Каблов Е.Н. Форсайт развития авиационной науки и технологий до 2030 года и на дальнейшую перспективу. М.: ЦАГИ, 2014. 280 с.
3. Reed R.C. The Superalloys Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 372 p.
4. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технология, 2013. 264 с.
5. Иноземцев А.А., Сандарский В.Л. Газотурбинные двигатели. Пермь: Авиадвигатель, 2006. 1204 с.
6. Schafrik R.E., Ward D.D., Groh J.R. Application of Alloy 718 in GE Aircraft Engines: Past, Present and Next Five Years // Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives / ed. by E.A. Loria. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. P. 1–10. DOI: 10.7449/2001/SUPERALLOYS_2001_1_11.
7. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
8. 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> (дата обращения: 17.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-13-21.
9. 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: 17.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
10. Разуваев Е.И., Бубнов М.В., Бакрадзе М.М., Сидоров С.А. ГИП и деформация гранулированных жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-80-86.
11. ГОСТ 5632–2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Стандартиформ, 2015. 52 с.
12. Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Иода Е.Н. Сварка плавлением – основа сварочного производства // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 130–143. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-130-143.
13. 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.

14. Алексеев А.В., Растегаева Г.Ю., Пахомкина Т.Н. Определение кислорода и азота в порошках никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-112-119.
15. Бакрадзе М.М., Волков А.М., Шестакова А.А., Летников М.Н., Бубнов М.В. Особенности изменения размера зерен в дисковом гранулируемом жаропрочном никелевом сплаве, произведенном по различным технологиям // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-1-1.
16. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов / пер. с англ. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
17. Рынденков Д.В., Волкова Е.Н., Астапов А.Н. Температура полного растворения γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах в зависимости от состояния материала // Технология металлов. 2017. № 10. С. 6–11.
18. Дворецков Р.М., Мазалов И.С., Морозова Г.И., Филонова Е.В. Особенности легирования, фазового состава и структуры никелевого деформируемого жаропрочного сплава ВЖ172 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 4 (706). С. 12–18.
19. Мазалов И.С., Филонова Е.В., Ломберг Б.С. Формирование структуры при деформации и термической обработке заготовок деталей из никелевого высокопрочного свариваемого сплава ВЖ172 // Труды ВИАМ. 2013. № 12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2022).
20. Huron E.S., Casey R.L., Henry M.F., Mourer D.P. The influence of alloy chemistry and powder production methods on porosity in a P/M nickel-base superalloy // Superalloys. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1996. P. 667–676. DOI: 10.7449/1996/SUPERALLOYS_1996_667_676.

References

1. Libenson G.A., Lopatin V.Yu., Komarnitsky G.V. Processes of powder metallurgy: textbook for universities in 2 vols. Moscow: MISIS, 2002. Vol. 2: Molding and sintering, 320 p.
2. Karasev O.I., Vishnevsky K.O., Veselitskaya N.N., Velikanova N.P., Kablov E.N. Foresight of the development of aviation science and technology until 2030 and beyond. Moscow: TsAGI, 2014, 280 p.
3. Reed R.C. The Superalloys Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 372 p.
4. Logunov A.V., Shmotin Yu.N. Modern heat-resistant nickel alloys for gas turbine disks (materials and technologies). Moscow: Nauka i tekhnologiya, 2013, 264 p.
5. Inozemtsev A.A., Sandarsky V.L. Gas turbine engines. Perm: Aviadvigatel, 2006, 1204 p.
6. Schafrik R.E., Ward D.D., Groh J.R. Application of Alloy 718 in GE Aircraft Engines: Past, Present and Next Five Years. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Ed. by E.A. Loria. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001, pp. 1–10. DOI: 10.7449/2001/SUPERALLOYS_2001_1_11.
7. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. Krylya Rodiny, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
8. 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> (accessed: June 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-13-21.
9. 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: June 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
10. Razuvaev E.I., Bubnov M.V., Bakradze M.M., Sidorov S.A. HIP and deformation of the granulated heat resisting nickel alloys. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2016, no. S1, pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-80-86.
11. State Standard 5632–2014. Alloyed stainless steels and alloys are corrosion resistant, heat resistant and heat resistant. Marks. Moscow: Standartinform, 2015, 52 p.

12. Lukin V.I., Kovalchuk V.G., Ioda E.N. Fusion welding is a core of welding manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 130–143. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-130-143.
13. 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.
14. Alekseev A.V., Rastegayeva G.Yu., Pakhomkina T.N. Determination of oxygen and nitrogen in nickel alloy powders. *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 20, 2022). DOI: 10.18557/2307-6046-2018-0-8-112-119.
15. Bakradze M.M., Volkov A.M., Shestakova A.A., Letnikov M.N., Bubnov M.V. The features of the grains size changing in the p/m Ni-base superalloy for disks application produced via different technologies. *Trudy VIAM*, 2018, no. 2, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-1-1.
16. Gessinger G.Kh. Powder metallurgy of heat-resistant alloys. Trans. from Engl. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1988, 320 p.
17. Ryndenkov D.V., Volkova E.N., Astapov A.N. The temperature of complete dissolution of the γ' -phase in heat-resistant nickel alloys depending on the state of the material // *Tekhnologiya metallov*, 2017, no. 10, pp. 6–11.
18. Dvoretsov R.M., Mazalov I.S., Morozova G.I., Filonova E.V. Peculiarities of alloying, phase composition and structure of nickel deformable heat-resistant alloy VZh172 // *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 2014, no. 4 (706), pp. 12–18.
19. Mazalov I.S., Filonova E.V., Lomberg B.S. Formation of microstructure of nickel weldable VGH172 superalloy in process of deformation and heat treatment of semi-finished products. *Trudy VIAM*, 2013, no. 12, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 10, 2022).
20. Huron E.S., Casey R.L., Henry M.F., Mourer D.P. The influence of alloy chemistry and powder production methods on porosity in a P/M nickel-base superalloy. *Superalloys*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1996, pp. 667–676. DOI: 10.7449/1996/SUPERALLOYS_1996_667_676.

Информация об авторах

Мазалов Иван Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Волков Александр Максимович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ломберг Борис Самуилович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Чабина Елена Борисовна, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Alexander M. Volkov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Boris S. Lomberg, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM

Elena B. Chabina, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.08.2022.
The article was submitted 09.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.08.2022.

Научная статья

УДК 621.791

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-28-38

ОСОБЕННОСТИ СВАРКИ ЖАРОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В-1213 И 1151

М.Д. Пантелеев¹, А.В. Свиридов¹, А.А. Скупов¹

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

Аннотация. Показаны преимущества применения жаропрочных алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Mg в элементах фюзеляжа сверхзвуковых самолетов. Проведены всесторонние исследования сварных соединений листовых полуфабрикатов алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, полученных лазерной сваркой и сваркой трением с перемешиванием. Выполнены испытания на свариваемость, прочность, пластичность и определена малоцикловая усталость сварных соединений. Представлены результаты испытаний в рамках исследованных диапазонов режимов лазерной сварки и сварки трением с перемешиванием сплавов В-1213 и 1151.

Ключевые слова: сварка трением с перемешиванием, высокоскоростная сварка трением с перемешиванием, сварные соединения, жаропрочные алюминиевые сплавы, сплав 1151, сплав В-1213

Для цитирования: Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А. Особенности сварки жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-28-38.

WELDING FEATURES OF HEAT-RESISTANT ALUMINUM ALLOYS V-1213 AND 1151

M.D. Panteleev¹, A.V. Sviridov¹, A.A. Skupov¹

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

Abstract. It is shown in this work the advantages of using Al–Cu–Mg system heat-resistant aluminum alloys in the fuselage elements of supersonic aircraft. Comprehensive studies of welded joints of aluminum alloys V-1213 and 1151 sheets produced by laser welding and friction stir welding have been carried out. Tests for weldability, strength, plasticity were carried out and low-cycle fatigue of welded joints was determined. The results of tests within the studied ranges of laser welding and friction stir welding modes of alloys V-1213 and 1151 are presented.

Keywords: friction stir welding, high-speed friction stir welding, welded joint, heat-resistant aluminum alloys, alloy 1151, alloy V-1213

For citation: Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A. Welding features of heat-resistant aluminum alloys, alloy V-1213 and 1151. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-28-38.

Введение

Одним из основных приоритетов разработчиков при проектировании сверхзвуковых пассажирских самолетов является обеспечение их надежности и высокой работоспособности. Большинство из существующих жаропрочных сплавов дюралевой группы (Д16, Д16ч., 1163, Д19, АК4, АК4-1 и т. д.) являются трудно свариваемыми

методами сварки плавлением, так как имеют низкую стойкость к образованию горячих трещин, что ограничивает возможности их более широкого применения [1–9].

Алюминиевые сплавы марок В-1213 и 1151 относятся к сплавам нового типа – конструкционным жаропрочным сплавам системы Al–Cu–Mg. Для расширения их внедрения при разработке элементов фюзеляжа сверхзвуковых самолетов возникла необходимость более широкого исследования свариваемости указанных сплавов при сварке трением с перемешиванием (СТП) и лазерной сварке [10–17].

Основными особенностями сверхзвукового пассажирского самолета, влияющими на выбор конструктивной схемы планера, являются повышенная весовая эффективность в сочетании со значительным аэродинамическим температурным нагревом фюзеляжа. В этой связи выбор основного конструкционного материала и сопутствующих технологий его соединения является актуальной задачей при создании нового летательного аппарата. Применение сварки в элементах фюзеляжа сверхзвуковых самолетов из жаропрочных алюминиевых сплавов позволит снизить трудоемкость их изготовления и массу, повысить КИМ, ресурс и надежность, что в итоге заметно повлияет на экономические показатели производства и эксплуатационные расходы изделий новой техники [18–27].

Исследования по определению технических достижений в области технологий сварки жаропрочных алюминиевых сплавов позволили определить основные направления их развития:

- увеличение стойкости к образованию горячих трещин при лазерной или дуговой сварке на высоких скоростях (до 100 м/ч) и импульсном режиме сварки, а также за счет применения присадочного материала, легированного Ag, Sc, Ce, Ti, Zr;
- повышение механических свойств сварных соединений при использовании инструмента с наконечником переменной длины для СТП либо путем импульсного или ультразвукового воздействия;
- управление и контроль теплового режима СТП при предварительном нагреве свариваемых кромок или за счет дополнительного охлаждения сварного шва либо инструмента (газом или жидкостью) с регламентированной скоростью.

Определены следующие технические показатели жаропрочных алюминиевых сплавов: предел прочности, ударная вязкость, пластичность (угол изгиба α). При использовании технологий СТП и лазерной сварки применительно к элементам фюзеляжа из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 уровень их свойств следующий: предел прочности $\sigma_b = 410$ МПа; пластичность – угол изгиба $\alpha = 30$ градусов; ударная вязкость 60–80 кДж/м², что соответствует мировому уровню технических показателей.

Материалы и методы

В практике лабораторных экспериментальных исследований для количественной оценки свариваемости применяют методику испытаний по определению горячих трещин при воздействии термического цикла сварки и растягивающей деформации.

Оценку трещиностойкости жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 проводили по ГОСТ 26389–84 на установке ЛТП1-6 с использованием образцов размером 50×50×2 мм как с присадочным материалом, так и без него. При этом последовательно осуществляли сварку серии образцов с различной скоростью растяжения. Скорость деформации повышали до появления горячих трещин, определяемых визуально, и таким образом определяли критические скорости растяжения ($V_{кр}$, мм/мин).

Работу проводили на листовых полуфабрикатах из алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 толщиной 3 и 2 мм соответственно в состоянии Т1. В качестве подготовки поверхности применяли химическое травление, а непосредственно перед сваркой проводили шабрение.

Исследовано влияние параметров режима СТП (скорость вращения инструмента ω , скорость сварки $V_{св}$) на образование стыковых сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Параметры режима СТП меняли в следующих пределах: скорость сварки – от 100 до 500 мм/мин; скорость вращения инструмента – от 400 до 1000 об/мин. Результаты исследований показали, что основным дефектом сварного соединения является «тоннельный» дефект, возникающий при значительном увеличении числа оборотов и малых значениях скорости сварки ($\omega \geq 1500$ об/мин, $V_{св} \leq 100$ мм/мин), а также при низких скоростях вращения инструмента и высокой скорости сварки ($\omega \leq 400$ об/мин, $V_{св} \geq 500$ мм/мин).

Кратковременную прочность, статический угол изгиба и ударную вязкость определяли по ГОСТ 6996–66 и ГОСТ 1497–84. Испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) проводили на установке Walter Bai LFV-100 по ГОСТ 25.502–79.

В качестве подготовки поверхности под СТП применяли ее химическое травление. Сварку проводили на современной установке FSW-LM-AF25-AB (рис. 1) с использованием серийного инструмента с диаметром заплечика 10 мм. Сварку вели на стальной подкладке без формирующей канавки.



Рис. 1. Установка для сварки трением с перемешиванием FSW-LM-AF25-AB

Лазерную сварку проводили на установке Laser Weld 8R60 (рис. 2) в специальном кондукторе, на медной подкладке с канавкой и отверстиями для подачи защитного газа к обратной стороне шва. Защиту зоны сварки от окисления реализовывали локальной подачей аргона через трубчатое сопло.



Рис. 2. Проведение лазерной сварки листовых заготовок жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 на роботизированном комплексе Laser Weld 8R60

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

Результаты и обсуждение

При исследовании технологической свариваемости жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 установлено, что сплав 1151 менее склонен к образованию дефектов типа пор, трещин и подрезов, а при сварке сплава В-1213 качественный сварной шов невозможно получить без применения присадочных материалов. Так, для сплава 1151 при сварке без присадки значения $V_{кр}$ не превышают 2,7 мм/мин. Применение присадок марок Св-1201 и Св-1177 повышает значения $V_{кр}$ до 4,8 и 5,75 мм/мин соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний на стойкость к образованию горячих трещин сплавов В-1213 и 1151

Сплав	Присадка	$V_{кр}$, мм/мин
В-1213	Без присадки	0,64
	АМг6	1,92
	Св-1177	2,55
	Св-1201	3,4
1151	Без присадки	2,7
	АМг6	3,1
	Св-1177	5,75
	Св-1201	4,8

Испытания сплава В-1213 показали, что критическая скорость деформации при сварке без присадочного материала практически равна нулю. В этой связи данный сплав можно отнести к группе ограниченно свариваемых методами сварки плавлением из-за высокой склонности к образованию горячих трещин. Применение присадочных материалов позволяет повысить значение $V_{кр}$ до 1,92 мм/мин – для присадки марки АМг6 и до 3,4 мм/мин – для присадки марки Св-1201.

В связи со склонностью сплава В-1213 к образованию горячих трещин целесообразно при лазерной сварке применять режимы, обеспечивающие меньшее тепловложение.

Отработаны параметры режимов лазерной сварки (мощность лазерного луча $W_{л}$, скорость сварки $V_{св}$, расфокусировка лазерного луча Δf) стыковых соединений. Установлено, что при мощности излучения менее 1700–2000 Вт и расфокусировке лазерного луча >10 мм наблюдается неполное проплавление свариваемого стыка жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Увеличение мощности (>3000 Вт) и расфокусировки лазерного луча (<5 мм) приводит к образованию прожогов и пористости в сварных соединениях. При скорости сварки $<0,02$ м/с наблюдается нестабильное образование сварного соединения, вызванное эффектом накопления тепла в свариваемой заготовке. На высоких скоростях сварки – более 0,05–0,06 м/с – возможно образование пор вследствие высокой скорости кристаллизации сварного шва.

Проведенный по ГОСТ EN 4678–2016 рентгенографический контроль полученных сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 показал, что дефекты типа пор, трещин и непроваров отсутствуют.

Исследование технологических параметров лазерной сварки осуществляли по режимам, представленным в табл. 2. Проведенный далее визуальный контроль при полном проплавлении свариваемых заготовок показал отсутствие сварочных дефектов (рис. 3).

Таблица 2

**Режимы лазерной сварки листов
из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151**

Сплав	$W_{\text{л}}, \text{Вт}$	$V_{\text{св}}, \text{м/с}$	$\Delta f, \text{мм}$
В-1213	1700–2800	0,02–0,05	5–10
1151	2000–3000	0,03–0,06	



Рис. 3. Внешний вид сварных соединений из сплавов В-1213 (а) и 1151 (б), выполненных лазерной сваркой

В связи с тем, что сплавы В-1213 и 1151 относятся к одной системе легирования (Al–Cu–Mg) и обладают близкими значениями теплофизических характеристик, диапазоны режимов лазерной сварки также сопоставимы между собой.

В соответствии с отработанными режимами лазерной сварки сплавов В-1213 и 1151 скорректировано значение расфокусировки лазерного луча Δf до 15 мм, что обеспечило более равномерное образование сварного соединения при применении присадочных проволок марок Св-1201 и Св-1177. Лазерную сварку проводили в импульсном режиме при скорости $>0,035 \text{ м/с}$, пропорционально увеличив при этом мощность луча.

Установлено, что при лазерной сварке сплавов 1151 и В-1213 с присадкой Св-1177 требуется увеличение средней мощности импульсного режима лазерного луча на 5–10 % (при расфокусировке $\Delta f = 15 \text{ мм}$) по сравнению с использованием присадки Св-1201.

Проведены исследования образцов сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 на прочность, пластичность и МЦУ. Установлено, что применение для сплава 1151 присадочной проволоки марки Св-1177 (при средней мощности импульсной лазерной сварки $W_{\text{л}} \approx 3500 \text{ Вт}$), в сравнении с присадочной проволокой марки Св-1201 (при $W_{\text{л}} \approx 3200 \text{ Вт}$), позволяет повысить коэффициент разупрочнения с 0,78 до 0,83. При этом значения МЦУ сварных соединений сплава 1151 увеличиваются в 2 раза при сопоставимом уровне пластичности (~ 30 градусов для сварных соединений, выполненных как с присадкой Св-1177, так и с присадкой Св-1201).

При режиме лазерной сварки сплава В-1213 с присадочной проволокой Св-1177 достигается коэффициент разупрочнения 0,75 при уровне пластичности ~ 50 градусов и значениях МЦУ: 46200 циклов. Применение присадочной проволоки Св-1201 позволяет повысить не только коэффициент разупрочнения с 0,75 до 0,81, но и пластичность до 54 градусов и МЦУ в 1,8 раза – до 83440 циклов.

Установлено также, что использование присадочной проволоки Св-1177 при режиме лазерной сварки сплава 1151 способствует повышению значений МЦУ сварных соединений в 2 раза по сравнению с показателями данной характеристики при применении присадки Св-1201. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства образцов сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 в поперечном направлении, выполненных лазерной сваркой

Сплав	Присадка	σ_B , МПа*	$\sigma_{B,св}/\sigma_B$	α , градусов*	МЦУ, циклов
1151-T1	Св-1177	$\frac{325-345}{335}$	0,83	$\frac{29-32}{31}$	17750
	Св-1201	$\frac{305-330}{320}$	0,78	$\frac{31-33}{32}$	8820
В-1213-T1	Св-1177	$\frac{345-375}{355}$	0,75	$\frac{46-53}{50}$	46200
	Св-1201	$\frac{340-470}{385}$	0,81	$\frac{51-57}{54}$	83440

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

Проведено исследование влияния режимов СТП на механические характеристики сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Исследованы следующие режимы:

– для сплава 1151: скорость сварки $V_{св}$ – до 500 мм/мин; скорость вращения инструмента ω – до 1000 об/мин;

– для сплава В-1213: $V_{св}$ – до 400 мм/мин; ω – до 700 об/мин.

Для оценки режимов по степени тепловложения в свариваемый металл применен коэффициент тепловложения (K_T), равный отношению скорости вращения инструмента к скорости сварки.

При СТП листов из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 отработаны диапазоны режимов (табл. 4), обеспечивающие полный провар свариваемых заготовок при отсутствии сварочных дефектов как при визуальном контроле изломов сварных швов (рис. 4), так и при рентгенографическом контроле.

Таблица 4

Режимы сварки трением с перемешиванием листов из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151

Сплав	ω , об/мин	$V_{св}$, мм/мин
В-1213	До 800	До 400
1151	До 1000	До 500

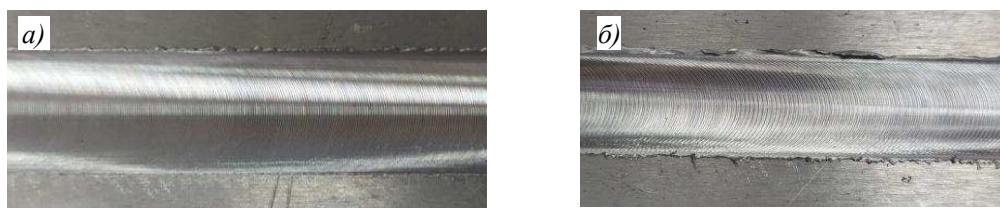


Рис. 4. Внешний вид сварных соединений из сплавов В-1213 (а) и 1151 (б), выполненных сваркой трением с перемешиванием

Проведены также исследования образцов на прочность, пластичность (по статическому углу изгиба) и определена МЦУ сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, выполненных по режимам СТП. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства образцов сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 в поперечном направлении, выполненных сваркой трением с перемешиванием

Сплав	Коэффициент тепловложения K_t , об/мм	σ_b , МПа*	$\sigma_{b.cb}/\sigma_b$	α , градусов*	МЦУ, циклов
1151-T1	2,6	$\frac{405-410}{410}$	0,99	$\frac{72-78}{76}$	224460
	2,25	$\frac{405-405}{405}$	0,99	$\frac{69-84}{74}$	47710
В-1213-T1	3	$\frac{365-405}{380}$	0,80	$\frac{61-65}{63}$	198050
	2,3	$\frac{375-385}{380}$	0,80	$\frac{62-66}{64}$	134800

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

Установлено, что при СТП сплава 1151 удалось достичь равнопрочности сварных соединений и основного металла на режимах с K_t от 2,25 до 2,6 об/мм при сопоставимом уровне пластичности. При этом режим СТП с $K_t = 2,6$ об/мм позволяет повысить значения МЦУ сварных соединений жаропрочного алюминиевого сплава 1151 в 4,7 раза – до 224460 циклов.

При режиме СТП сплава В-1213 с K_t от 2,3 до 3 об/мм достигается коэффициент разупрочнения 0,8 при пластичности >60 градусов. Режим СТП с $K_t = 3$ об/мм способствует повышению значений МЦУ сварных соединений жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 в 1,4 раза – до 198050 циклов.

При определении МЦУ установлено, что применение присадочной проволоки марки Св-1201 при лазерной сварке сплава В-1213 позволяет повысить значения МЦУ в 1,8 раза. Использование присадочной проволоки марки Св-1177 при лазерной сварке сплава 1151 также повышает МЦУ (в 2 раза). Этот результат коррелирует с результатами, полученными при исследовании свариваемости, и связан с более высокой стойкостью к образованию горячих трещин сварных соединений сплава 1151 с присадкой Св-1177, а сплава В-1213 – с присадкой Св-1201, когда кристаллизационные трещины более эффективно подавляются за счет металлургического влияния присадочного материала.

Установлено также, что сварные соединения жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, выполненные СТП, значительно превосходят по значениям МЦУ сварные соединения, выполненные лазерной сваркой (наиболее высокое значение МЦУ сварных соединений сплава 1151, выполненных лазерной сваркой, составляет 17750 циклов, выполненных СТП: 224460 циклов), что обусловлено отсутствием характерных для сварки плавлением микрорыхлот (оплавлений по границам зерен – зародышей кристаллизационных трещин), а также более чистой поверхностью сварных соединений. Поэтому для повышения ресурса конструкций целесообразно применение зачистки сварных соединений, выполненных такой сваркой, от таких концентраторов напряжений, как проплавы, усиление сварного шва и «чешуйчатость» лицевой поверхности.

Заключения

Проведены исследования технологической свариваемости жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, влияющей на качество образования сварных соединений, выполненных без присадочного материала (ГОСТ 14806–80), и их дефектность (ГОСТ 30242–97). Установлено, что сплав 1151 менее склонен к поро- и трещинообразованию. В случае же сварки сплава В-1213 качественное образование сварных соединений невозможно без применения присадочной проволоки.

Оценена стойкость жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 к образованию горячих трещин. Установлено, что из-за высокой склонности к их образованию сплав В-1213 относится к группе ограниченно свариваемых сплавов. Применение присадочных проволок позволяет повысить $V_{кр}$ до 1,92 мм/мин – для присадки марки АМг6 и до 3,4 мм/мин – для присадки марки Св-1201. Сплав 1151 имеет удовлетворительную стойкость к образованию горячих трещин при сварке без присадки, значения $V_{кр}$ не превышают 2,7 мм/мин. Применение присадочных проволок марок Св-1201 и Св-1177 увеличивает значения $V_{кр}$ до 4,8 и 5,75 мм/мин соответственно.

Исследование влияния режимов лазерной сварки на формирование сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 показало, что при мощности излучения менее 1700–2000 Вт и расфокусировке лазерного луча >10 мм наблюдается неполное проплавление свариваемого стыка. Увеличение мощности (>3000 Вт) и расфокусировки лазерного луча (<5 мм) приводит к формированию прожогов и пористости в сварных соединениях. При скорости сварки $<0,02$ м/с наблюдается нестабильное образование сварного соединения, вызванное эффектом накопления тепла в свариваемой заготовке. При скорости сварки более 0,05–0,06 м/с возможно образование пор из-за высокой скорости кристаллизации сварного шва.

Результаты исследования влияния параметров режима СТП на образование сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 свидетельствуют о том, что «тоннельный» дефект возникает при скорости вращения инструмента ≥ 1500 и ≤ 400 об/мин соответственно. При $V_{св}$ от 100 до 500 мм/мин и ω от 400 до 1000 об/мин достигается образование сварного шва без дефектов.

По результатам выполненных исследований отработаны диапазоны режимов лазерной сварки и СТП, обеспечивающие допустимое образование шва при полном проплавлении свариваемых заготовок.

Проведено также исследование влияния режимов лазерной сварки и СТП на механические свойства сварных соединений жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Установлено, что при лазерной сварке данных сплавов с присадкой марки Св-1177 требуется увеличение мощности луча на 5–10 % по сравнению со сваркой с присадкой марки Св-1201. Кроме того, применение режима лазерной сварки сплава 1151 с присадкой Св-1177 позволяет повысить коэффициент разупрочнения до 0,83, а присадка Св-1201 при лазерной сварке сплава В-1213 способствует повышению не только коэффициента разупрочнения с 0,75 до 0,81, но и пластичности до $\alpha = 54$ градусов.

Следует отметить, что при СТП сплава 1151 удалось достичь равнопрочности сварных соединений и основного металла на режимах с K_t от 2,25 до 2,6 об/мм при сопоставимом уровне пластичности. При данной сварке сплава В-1213 на режимах с K_t от 2,3 до 3 об/мм прочность сварных соединений достигает уровня 0,8 от прочности основного металла при значении пластичности >60 градусов.

Установлено также, что сварные соединения жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, выполненные СТП, значительно превосходят по значениям МЦУ сварные соединения при лазерной сварке. Наиболее высокое значение данной характеристики сварных соединений сплава 1151, выполненных лазерной сваркой, составляет 17750 циклов, выполненных СТП: 224460 циклов. Этот результат коррелирует с результатами, полученными при исследовании свариваемости, и связан с более высокой стойкостью к образованию горячих трещин сварных соединений сплава 1151 с присадкой Св-1177, а сплава В-1213 – с присадкой Св-1201, когда кристаллизационные трещины эффективнее подавляются за счет металлургического влияния присадочного материала. Более высокие значения МЦУ при СТП обусловлены отсутствием характерных для сварки плавлением зародышей кристаллизационных трещин, а также более чистой поверхностью сварных соединений.

Список источников

1. Фридляндер И.Н. Воспоминания о создании авиакосмической и атомной техники из алюминиевых сплавов. М.: Наука, 2005. 277 с.
2. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
3. Congqing L., Guohong L. Development of friction stir welding technology for aircraft structures in China // *10th International Symposium on Friction Stir Welding*. Beijing, 2014. Vol. 2. P. 892–899.
4. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al–Si–Cu–Mg // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Giummarra C., Yocum L. New Developments in Extruded Integrally Stiffened Panels // *Proceedings of 17th AeroMat Conference & Exposition*. Seattle, 2006. May.
6. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. и выставки «Алюминий-21. Сварка и пайка». СПб.: Алюсил-МВиТ, 2012. Ст. 8.
7. Денисов Б.С., Мейлах А.И. Сварка в самолетостроении. Сварные конструкции МИГов. М.: Русавиа, 2007. 358 с.
8. Курицына В.В., Курицын Д.Н., Косов Д.Е. Автоматизированная система обработки экспертных оценок при принятии технологических решений // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. 2012. Т. 8. № 4. С. 44–55.
9. Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Освоение перспективных технологий сварки высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 применительно к элементам фюзеляжа // *Труды ВИАМ*. 2020. № 12 (94). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-35-46.
10. Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
11. 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.
12. Бойцов А.Г., Люшинский А.В., Баранов А.А. Сварка трением перемешиванием корпусных деталей из высокопрочных алюминиевых сплавов // *Авиакосмическое приборостроение*. 2015. № 7. С. 3–11.
13. Бойцов А.Г., Качко В.В., Курицын Д.Н. Сварка трением перемешиванием // РИТМ (Ремонт. Инновации. Технологии. Модернизация). 2013. № 10 (88). С. 40–44.
14. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 225–241. DOI: 10.1857/2071-9740-0-S-225-241.
15. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В., Лавренчук В.П., Котельникова Л.В., Оглодков М.С. Повышение надежности сварных соединений из высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1461 // *Сварочное производство*. 2010. № 11. С. 14–17.
16. Prasad N.E., Gokhale A.A., Wanhill R.J.H. Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties, and Applications. Elsevier Inc., 2014. 571 p.
17. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н. Структура и свойства сварных соединений сплавов В-1579 и В-1481, выполненных лазерной сваркой // *Труды ВИАМ*. 2017. № 7 (55). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-61-68.
18. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // *Journal Material Science Engineering*. R. 2005. Vol. 50. P. 1–78.

19. Покляцкий А.Г., Кныш В.В., Ключков И.Н., Мотрунич С.И. Особенности и преимущества процесса сварки трением с перемешиванием стыковых соединений тонколистовых алюминий-литиевых сплавов // Автоматическая сварка. 2016. № 5. С. 93–98. DOI: 10.15407/as2016.06.15.
20. Качко В.В., Курицын Д.Н., Бойцов А.Г. Влияние технологических факторов высокоскоростной перемешивающей сварки трением на качество получаемых соединений // Вестник МАТИ. 2012. Вып. 19 (91). С. 156–162.
21. Лукин В.И., Кулик В.И., Бецофен С.Я., Лукина Е.А., Шаров А.В., Пантелеев М.Д., Саморуков М.Л. Сварка трением с перемешиванием полуфабрикатов высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-2-2.
22. Попович А.А., Панченко О.В., Наумов А.А., Свиридов А.В., Скупов А.А., Сбитнева С.В. Сварка трением с перемешиванием алюминий-литиевого сплава В-1469-Т // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
23. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
24. Хейвуд Р.Б. Проектирование с учетом усталости. М.: Машиностроение, 1969. 503 с.
25. Chang B., Allen C., Blackburn J., Hilton P. Thermal and fluid flow characteristics and their relationships with porosity in laser welding of AA5083 // Physics Procedia. 2013. Vol. 41. P. 478–487.
26. Способ лазерной сварки трением с перемешиванием: пат. 2271908 Рос. Федерация; заявл. 19.07.01; опубл. 20.03.06.
27. Близнюк В., Васильев Л., Вуль В. и др. Правда о сверхзвуковых пассажирских самолетах. М.: Московский рабочий, 2000. 335 с.

References

1. Friedlander I.N. Memories of the creation of aerospace and atomic technique from aluminum alloys. Moscow: Nauka, 2005, 277 p.
2. Kablov E.N., Kutyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. Aviation materials and technologies, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
3. Congqing L., Guohong L. Development of Friction Stir Welding Technology for Aircraft Structures in China. 10th International Symposium on Friction Stir Welding. Beijing, 2014, vol. 2, pp. 892–899.
4. Kablov E.N., Belov E.V., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Zaitsev D.V. Strengthening features and aging kinetics of high-strength cast aluminum alloy AL4MS based on Al–Si–Cu–Mg system. Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Giummarra C., Yocum L. New Developments in Extruded Integrally Stiffened Panels. Proceedings of 17th AeroMat Conference & Exposition. Seattle, 2006. May.
6. Kablov E.N., Lukin V.I., Ospennikova O.G. Promising aluminum alloys and technologies for their compounds for products of aerospace technology. Reports of 2nd Intern. conf. and exhibitions "Aluminum-21. Welding and soldering". St. Petersburg: Alusil-MVit, 2012, art. 8.
7. Denisov B.S., Meilah A.I. Welding in aircraft construction. Welded structures of MIGs. Moscow: Rusavia, 2007. 358 p.
8. Kuritsyna V.V., Kuritsyn D.N., Kosov D.E. Automated system for processing expert assessments when making technological solutions. Elektrotekhnicheskie i informatsionnye komplekсы i sistemy, 2012, vol. 8, no. 4, pp. 44–55.
9. Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Perspective welding technologies of aluminum-lithium alloy V-1469 applied to fuselage panels. Trudy VIAM, 2020, no. 12 (94), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-35-46.
10. Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu., Romanenko V.A. Modern aluminum and aluminum-lithium alloys. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 195–211. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-195-211.
11. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of materials of the new generation. Reports of XXI Mendeleev Congress for General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.

12. Boytsov A.G., Lushinsky A.V., Baranov A.A. Welding with friction mixing of hull parts from high-strength aluminum alloys. *Aviakosmicheskoe priborostroyenie*, 2015, no. 7, pp. 3–11.
13. Boytsov A.G., Kachko V.V., Kuritsyn D.N. Welding with friction mixing. *RITM (Remont. Innovatsii. Tekhnologii. Modernizatsiya)*, 2013, no. 10 (88), pp. 40–44.
14. Duyunova V.A., Volkova E.F., Uridiya Z.P., Trapeznikov A.V. Dynamics of the development of magnesium and cast aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
15. Lukin V.I., Ioda E.N., Bazeskin A.V., Lavrenchuk V.P., Kotelnikova L.V., Oglodkov M.S. Improving the reliability of welded joints from high-strength aluminum-foilage alloy V-1461. *Svarochnoe proizvodstvo*, 2010, no. 11, pp. 14–17.
16. Prasad N.E., Gokhale A.A., Wanhil R.J.H. *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties, and Applications*. Elsevier Inc., 2014, 571 p.
17. Skupov A.A., Panteleev M.D., Ioda E.N. Microstructure and mechanical properties of V-1579 and V-1481 laser welds. *Trudy VIAM*, 2017, no. 7 (55), paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 21, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-7-7.
18. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction Stir Welding and Processing. *Journal Material Science Engineering, R*, 2005, vol. 50, pp. 1–78.
19. Loklyatsky A.G., Knysh V.V., Klochkov I.N., Motorunich S.I. Features and advantages of the process of welding with friction with mixing the butt joints of thin-leaf aluminum-felium alloys. *Avtomaticheskaya svarka*, 2016, no. 5, pp. 93–98. DOI: 10.15407/AS2016.06.15.
20. Kachko V.V., Kuritsyn D.N., Boytsov A.G. The influence of technological factors of high-speed mixing welding with friction on the quality of the received compounds. *Vestnik MATI*, 2012, is. 19 (91), pp. 156–162.
21. Lukin V.I., Kulik V.I., Betsofen S.Ya., Lukina E.A., Sharov A.V., Panteleyev M.D., Samorukov M.L. Friction stir welding of high-strength aluminum-lithium V-1469 alloy semiproducts. *Trudy VIAM*, 2017, no. 12 (60), paper no. 2. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-2-2.
22. Popovich A.A., Panchenko O.V., Naumov A.A., Sviridov A.V., Skupov A.A., Sbitneva S.V. Friction stir welding of aluminum-lithium alloy V-1469-T. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
23. Honyb R. *Plastic deformation of metals*. Moscow: Mir, 1972, 408 p.
24. Haywood R.B. *Design taking into account fatigue*. Moscow: Mashinostroyenie, 1969, 503 p.
25. Chang B., Allen C., Blackburn J., Hilton P. Thermal and Fluid Flow Characteristics and Their Relationships with Porosity in Laser Welding of AA5083. *Physics Procedia*, 2013, vol. 41, pp. 478–487.
26. Method of laser welding with friction with mixing: pat. 2271908 Rus. Federation; filed 19.07.01; publ. 20.03.06.
27. Bliznyuk V., Vasiliev L., Vul V. et al. *The truth is about supersonic passenger aircraft*. Moscow: Moskovskiy rabochiy, 2000, 335 p.

Информация об авторах

Пантелеев Михаил Дмитриевич, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Свиридов Александр Владимирович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Mikhail D. Panteleev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Alexander V. Sviridov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.08.2022.

The article was submitted 30.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 10.08.2022.

Научная статья

УДК 669.295.5:621.785.376

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-39-57

ПОКОВКИ ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT41 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСОВ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

Т.В. Павлова¹, О.С. Кашапов¹, В.С. Калашников¹, А.Р. Кондратьева¹

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

Аннотация. Представлены результаты работ НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по освоению производства поковок на металлургическом предприятии для изготовления корпусных деталей из жаропрочного титанового псевдо- α -сплава VT41. Обоснованы направления корректировки состава сплава, а также перспективы более широкого применения сплава при изготовлении сварных корпусных узлов. Приведен зарубежный опыт изготовления деформируемых полуфабрикатов из сплава-аналога Ti-834 (IMI 834). Рассмотрены особенности формирования микроструктуры и ее составляющих в различных условиях термической обработки.

Ключевые слова: жаропрочные титановые сплавы, горячая деформация, структура, механические свойства, поковки, материал сварного шва

Для цитирования: Павлова Т.В., Кашапов О.С., Калашников В.С., Кондратьева А.Р. Поковки из жаропрочного титанового сплава VT41 для изготовления корпусов изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-39-57.

Scientific article

INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF MANUFACTURING LARGE-SIZE FORGINGS FROM HEAT-RESISTANT TITANIUM ALLOY VT41 FOR WELDED ASSEMBLIES OF AIRCRAFT PRODUCTS

T.V. Pavlova¹, O.S. Kashapov¹, V.S. Kalashnikov¹, A.R. Kondrat'eva¹

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 results of the work of the NRC «Kurchatov institute» – VIAM for the development of production of semi-finished products from heat-resistant titanium pseudo- α -alloy VT41. The directions of adjustment of the alloy composition, and the prospects of wider application of alloy in the manufacture of welded components of gas turbine engines are presented. Foreign experience of manufacturing of deformable semi-finished products from the analog alloy Ti-834 (IMI 834) is given. The peculiarities of microstructure and its components formed at various conditions of heat treatment are considered.

Keywords: heat-resistance titanium alloys, hot die forging, structure, mechanical properties, forgings, welded material

For citation: Pavlova T.V., Kashapov O.S., Kalashnikov V.S., Kondrat'eva A.R. Industrial development of manufacturing large-size forgings from heat-resistant titanium alloy VT41 for welded assemblies of aircraft products. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-39-57.

Введение

Для многих государств, имеющих авиационную промышленность, основным направлением развития передовой гражданской и военной авиации является разработка новых материалов для современных изделий авиационной техники [1–5]. В статье [6], опубликованной в 2016 г., рассматривались вопросы освоения промышленной технологии изготовления деформируемых полуфабрикатов из титанового сплава ВТ41 в условиях ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» совместно со специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. За последнее время достигнуты значительные успехи в этом направлении: приобретен большой опыт по изготовлению прутков и листов различных типоразмеров, освоено изготовление крупногабаритных поковок из сплава ВТ41 с регламентированной мелкозернистой структурой. Отметим, что задача по изготовлению крупногабаритных поковок дисков и рабочих колес (моноколес) компрессора особенно актуальна для модификаций газотурбинных двигателей (ГТД) четвертого поколения и новых двигателей, относящихся к пятому поколению. Так, по оценке немецких специалистов, использование моноколес осевого компрессора позволяет снизить массу ступени не менее чем на 5 % [7].

Переход от классической конструкции ступеней осевого компрессора с разъемным креплением лопаток с диском к моноколесу привел к резкому увеличению массы и сечения поковок (штамповок). Например, в ГТД четвертого поколения, где использовались диски компрессора высокого давления из титанового сплава ВТ18У, масса наиболее крупной штамповки диска не превышала 50 кг. Для нового ГТД пятого поколения аналогичного назначения потребовались заготовки для изготовления осевого моноколеса компрессора массой до 220 кг. К 2017 г. были определены основные параметры технологического процесса и технологические приемы, позволяющие серийно получать крупногабаритные поковки из сплава ВТ41 с регламентированной мелкозернистой структурой [5].

В результате совместной работы ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» и НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ были выявлены следующие особенности технологии:

- необходимо изготовление кованого биллета $\varnothing 280$ мм с регламентированной структурой из слитков тройного вакуумно-дугового переплава диаметром 740–810 мм с применением специальной оснастки [6];
- применена многопереходная осадка мерной заготовки при температурах двухфазной области с соотношением высоты к диаметру более 2,5 с применением конусных бойков;
- применено охлаждение под вентилятором после высокотемпературной ступени отжига [8].

В настоящее время для удовлетворения потребностей промышленности возникла необходимость изготовления поковок из сплава ВТ41 большей массы и сечения, а также увеличения характеристик пластичности материала для повышения его технологичности на сварочно-сборочных операциях. Для успешного решения указанной задачи предложен скорректированный состав сплава и проведена оценка его технологичности и механических свойств в сравнении с зарубежным сплавом-аналогом Ti-834 (IMI 834) на основе опыта изготовления из него деформируемых полуфабрикатов [9–11].

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

Материалы и методы

Несмотря на то что сплав ВТ41 относится к малолегированным псевдо- α -титановым сплавам и содержит ~3 % (по массе) стабильной β -фазы, в его составе

содержится четыре элемента, стабилизирующих β -фазу: Mo, Nb, W, Fe (кремнием можно пренебречь из-за крайне низкой его растворимости в твердых растворах при комнатной температуре) [12]. По сравнению со сплавами-аналогами (IMI 829, Ti-834, Ti-1100, BT18Y) уровень легирования этими элементами у сплава BT41 выше более чем в 2 раза (рис. 1).

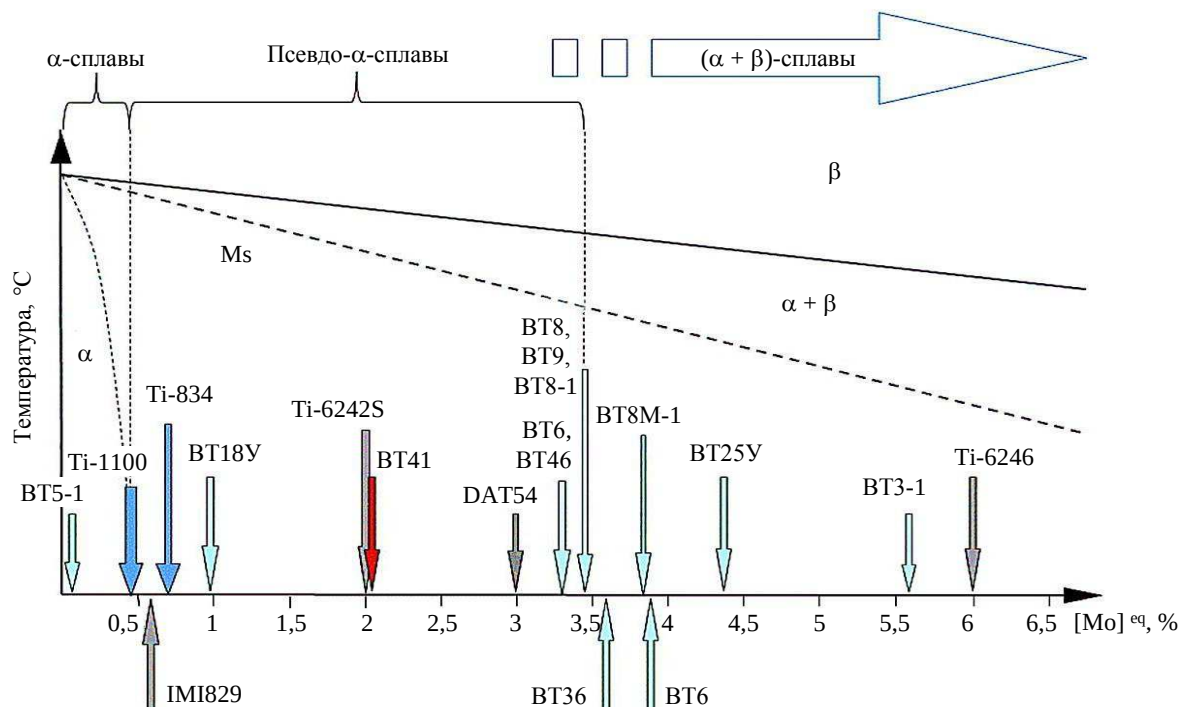


Рис. 1. Уровень легирования титановых сплавов, выраженный в структурном эквиваленте по содержанию молибдена

Это накладывает определенные ограничения на содержание других основных легирующих элементов (в первую очередь алюминия), так как введение легирующих элементов осуществляется с помощью тройных или двойных лигатур, содержащих значительное количество алюминия. Кроме того, при подготовке шихты для введения вольфрама применяется четверная лигатура Mo–W–Ti–Al, с соотношением содержания молибдена к вольфраму $\sim 2,5$. Поэтому существенно варьировать содержание алюминия и перечисленных ранее элементов, стабилизирующих β -фазу, при строгом ограничении уровня легирования по алюминиевому и молибденовому структурным эквивалентам не представляется возможным [13].

Уровень легирования α -фазы в псевдо- α -сплавах определяет физико-механические и технологические свойства сплава, что показано на рис. 2 в виде зависимости температурного интервала горячей деформации при температурах двухфазной области от уровня легирования α -фазы, выраженного в эквиваленте по алюминию $[Al]^{eq}$.

Зависимость интервала температур (ΔT) интенсивной деформации в двухфазной области от содержания алюминия – эмпирическая величина, косвенно учитывающая такие факторы, как температура полного полиморфного превращения ($T_{п.п}$) и количество β -фазы при температурах деформации, а значит, и уровень легирования сплава элементами, стабилизирующими β -фазу.

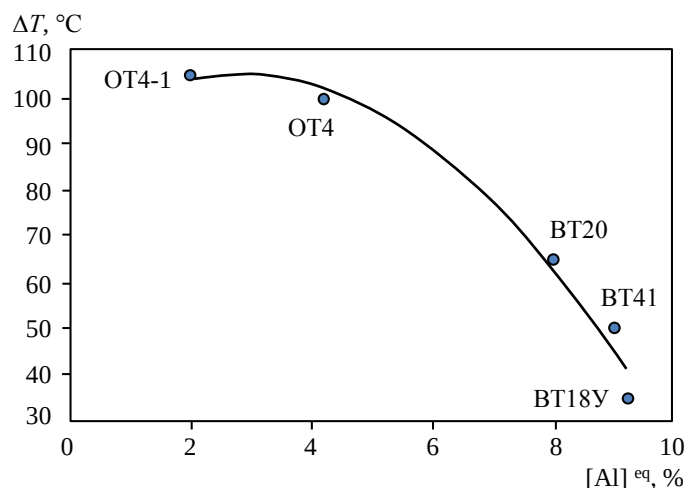


Рис. 2. Температурный интервал интенсивной горячей деформации сплавов в зависимости от уровня легирования α -твердого раствора

Для определения конкретных критериев корректировки химического состава сплава BT41 следует учитывать имеющийся опыт изготовления крупногабаритных поковок, предназначенных для сборки методом сварки плавлением узлов ротора компрессора. На рис. 3 приведены пределы легирования, выраженные в структурном эквиваленте по содержанию алюминия $[Al]^{eq}$: по паспорту ФГУП «ВИАМ» на сплав, по действующим техническим условиям (ТУ), а также фактический уровень по результатам контроля 16 опытно-промышленных плавок.

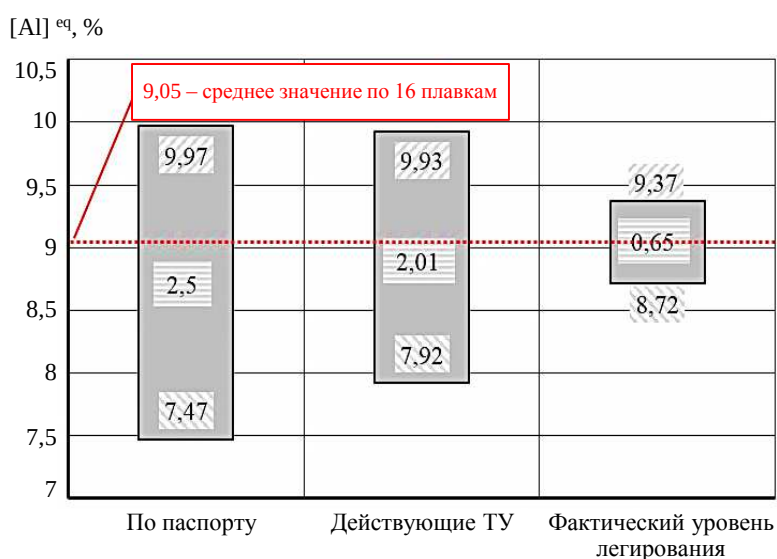


Рис. 3. Пределы легирования сплава BT41, выраженные в структурном эквиваленте по содержанию алюминия

С одной стороны, показатель $[Al]^{eq}$ дает количественное представление о степени легирования α -твердого раствора, а с другой – о степени его возможного дисперсионного упрочнения интерметаллидными фазами Ti_3Al при старении (низкотемпературном отжиге), которое начинает заметно проявляться при $[Al]^{eq} > 8\%$ [14, 15]. Однако для зарубежного сплава Ti-834 (IMI 834) данный показатель является браковочным признаком – в технической документации в части контроля

химического состава указано, что величина $[Al]^{eq}$ не должна превышать 9 % [16], что необходимо для обеспечения удовлетворительных показателей пластичности материала. Сплав Ti-834 после деформации в двухфазной области проходит термическую обработку, состоящую из закалки в масле с температуры верхней части двухфазной области ($\sim 1015^\circ\text{C}$ – ниже $T_{п.п}$ на 30°C) и старения при температуре 700°C , т. е. в области интенсивных диффузионных процессов и выделения фазы Ti_3Al [17–19] (первоначально старение проводили при температуре 625°C [20]). В данном случае закалка обеспечивает фиксацию объемной доли первичной α -фазы на уровне 15–30 % и подавляет диффузионные процессы при превращении $\beta \rightarrow \alpha$, протекающие при охлаждении на воздухе, что сказывается на химическом составе α -фазы с различной морфологией выделения [21]. Таким образом, после закалки и старения в микроструктуре сплава Ti-834 присутствует более легированная глобулярная α -фаза (первичная α_I) и менее легированная – превращенная α -фаза (вторичная α_{II}) с пластинчатой морфологией выделения [22].

В сплаве BT41 при охлаждении на воздухе после высокотемпературной ступени термической обработки формирование глобулярно-пластинчатой микроструктуры происходит в процессе диффузионного превращения, а не преимущественно мартенситного, как в случае закалки сплава Ti-834. Следствием этого является укрупнение составляющих микроструктуры, но различие в химическом составе α -фазы с различной морфологией сохраняется.

В результате освоения производства поковок рабочих колес компрессора из сплава BT41 фактический уровень легирования сплава оказался существенно сужен, а его границы сдвинуты в сторону максимального содержания легирующих элементов. Это необходимо для того, чтобы обеспечить стабильность прочностных и жаропрочных характеристик с учетом разупрочнения материала в результате полного объемного послесварочного отжига сварных узлов. В табл. 1 приведены размеры опытно-промышленных поковок, изготовленных на ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА», на материале которых при освоении производства исследовали механические свойства и структуру.

Таблица 1

**Поковки из сплава BT41 для изготовления деталей
ротора компрессора высокого давления (КВД)**

Назначение поковки	Габариты (мм) и масса (кг) поковки калиброванной	Масса поковки под операцию термической обработки, кг	Величина сечения поковки под операцию термической обработки, мм
Колесо первой ступени КВД	$\varnothing 640 \times 105$ мм; 165 кг	103,7	76
Колесо второй ступени КВД	$\varnothing 640 \times 130$ мм; 205 кг	107,4	70
Колесо третьей ступени КВД	$\varnothing 710 \times 130$ мм; 220 кг	100,9	78
Цапфа третьей ступени КВД	$\varnothing 430 \times 96$ мм; 68 кг	36,1	57

Окончательно готовые поковки из сплава BT41, обточенные под операцию ультразвукового контроля, имеют меньшие габариты и массу (табл. 1, рис. 4, а).

В условиях ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» из сплава ВТ41 скорректированного состава по серийной технологии также изготовлены катаные прутки $\varnothing 35$ мм и поковки в виде калиброванных «шайб» сечением под термическую обработку ~ 80 мм, масса каждой поковки составляет ~ 77 кг. Режим и условия термической обработки поковок скорректированного состава не изменяли.

При изготовлении электронно-лучевой сваркой сварных соединений из сплава ВТ41 скорректированного состава использовали штампованные заготовки, полученные из исходных катаных прутков (термическая обработка заготовок проведена по режиму двойного отжига, аналогичного режиму для поковок, с охлаждением на воздухе). Внешний вид сварных соединений представлен на рис. 4, б.

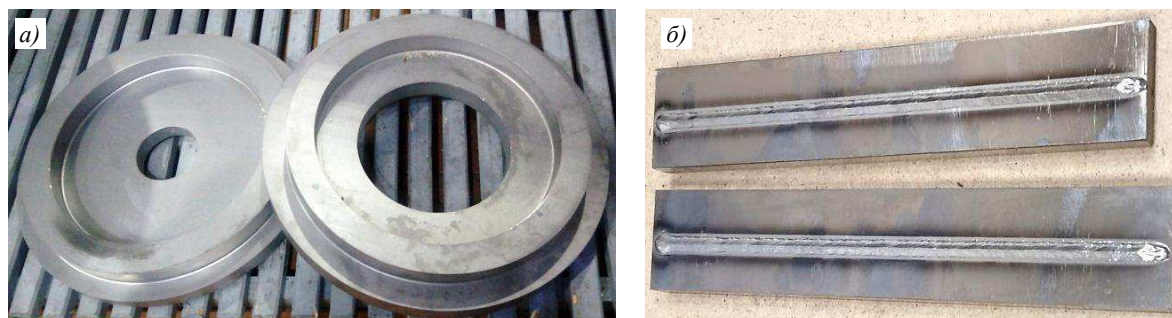


Рис. 4. Обточенные поковки рабочих колес (а) массой ~ 88 кг в состоянии поставки на машиностроительное предприятие и внешний вид сварных соединений из сплава ВТ41 (б)

Исследование микроструктуры материала проводили методами оптической металлографии, просвечивающей (Tescan G2 F20 S-TWIN) и растровой (JСМА-733) электронной микроскопии. Исследование химического состава отдельных фаз осуществляли методом количественного рентгеноспектрального микроанализа на оборудовании JСМА-733, оснащенном энергодисперсионным микроанализатором Inca Energy.

Механические свойства определяли по методикам и на оборудовании, которые соответствуют требованиям ГОСТ 1497–84, ГОСТ 9651–84, ГОСТ 9454–78, ГОСТ 25.506–85.

Результаты и обсуждение

Проведено исследование химического состава фаз материала поковки рабочего колеса из сплава ВТ41, полученной деформацией и двойным отжигом при температурах двухфазной области. Результаты анализа, выраженные в структурном эквиваленте по содержанию алюминия в составляющих глобулярно-пластинчатой микроструктуры, приведены в табл. 2. На рис. 5 представлена микроструктура материала двух поковок одной плавки с различной морфологией α -фазы, с обозначением контрольных точек и областей исследования.

Видно, что в первичной α -фазе (α_I) содержится максимальное количество алюминия, что в основном определяет уровень ее легирования. В α -оторочке и во вторичной α -фазе (α_{II}) уровень легирования определяется в основном нейтральными упрочнителями (оловом и цирконием). Содержание алюминия в пластинках вторичной (превращенной) α -фазы (α_{II}) может заметно снижаться, что показывают результаты локального химического анализа отдельных крупных частиц α_{II} и смеси $\alpha_{II} + \beta$ (при анализе результатов в данном случае следует учитывать отсутствие алюминия в β -прослойках; олово и цирконий по различным научно-техническим

литературным данным распределяются в твердых растворах равномерно [23, 24]). На образование отдельных частиц силицидов титана и циркония (комплексных силицидов) может оказывать влияние локальная неоднородность по содержанию циркония.

Таблица 2

Химический состав сплава ВТ41 и фаз по содержанию алюминия, олова, циркония и β -стабилизаторов

Элемент микроструктуры	Al	Sn	Zr	[Al] ^{eq}	[Mo] ^{eq}
	%				
По результатам контроля слитка	6,4	3,6	3,9	9,33	1,76
Рис. 5, а – первичная α -фаза (α_I)	6,5	3,8	2,7	9,23	–
Рис. 5, а – смесь $\alpha_{II} + \beta$ фаз	5,8	3,9	3,2	8,63	1,95
Рис. 5, а – α -оторочка	5,7	4,1	3,3	8,62	–
Рис. 5, а – вторичная α -фаза (α_{II})	5,3	3,8	3,5	8,15	–
Рис. 5, а – первичная α -фаза (α_I), частица $Ti[Zr]_xSi_y$	3,9	2,7	15,5	–	–
Рис. 5, б – первичная α -фаза (α_I)	6,7	4,0	3,0	9,53	–
Рис. 5, б – смесь $\alpha_{II} + \beta$ фаз	5,6	4,3	3,6	8,63	1,88
Рис. 5, б – вторичная α -фаза (α_{II})	5,6	4,2	3,7	8,62	–

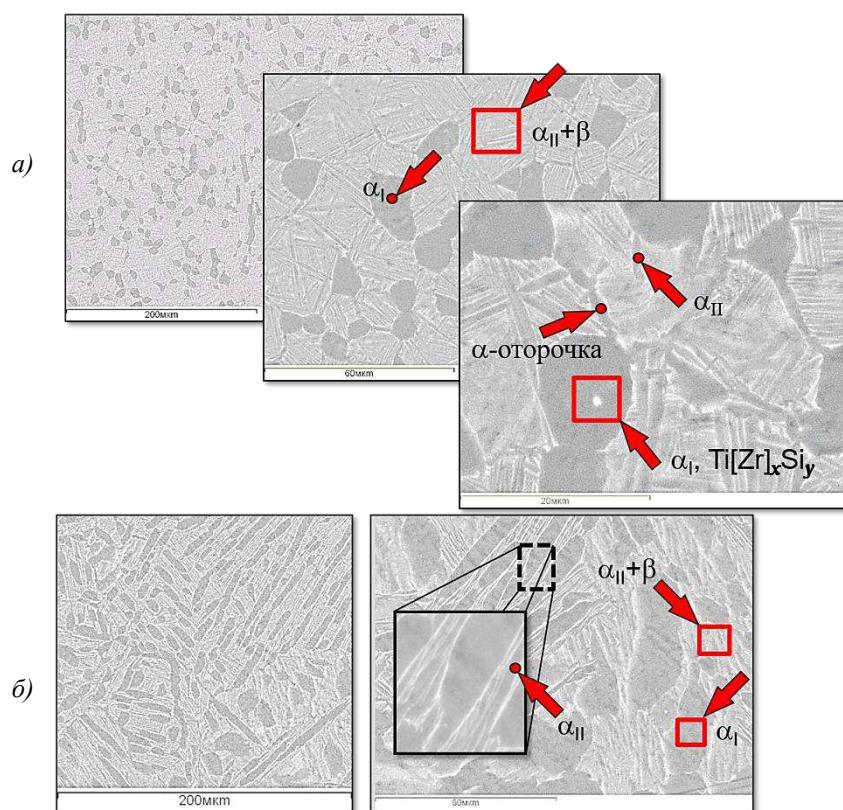


Рис. 5. Микроструктура сплава ВТ41 после деформации и двойного отжига, локальные точки и зоны определения химического состава фаз: а – типичная глобулярно-пластинчатая микроструктура со сфероидизированной первичной α -фазой; б – микроструктура материала с грубыми (несфероидизированными) выделениями первичной α -фазы

Ранее уже рассматривалось влияние циркония на дисперсионное упрочнение силицидами титана. Достоверно установлено, что с повышением содержания циркония количество силицидов титана в структуре титановых сплавов возрастает [10, 11, 22], а

температура сольвус силицидов снижается. В сплаве ВТ41 ориентировочная температура сольвус силицидов титана находится приблизительно на 50 °С ниже температуры $T_{п.п}$ (отдельные высокотемпературные силициды могут встречаться в структуре сплава – как показано на рис. 5, а), что позволяет достичь максимальной эффективности при термической обработке на твердый раствор деформированных полуфабрикатов. Однако при необходимости проведения полного послесварочного отжига сварных узлов ситуация резко осложняется: традиционный объемный послесварочный отжиг проводят в вакуумных печах при более низких температурах, в условиях относительно низких скоростей охлаждения [23], что вызывает укрупнение структурных составляющих [24], обеднение твердых растворов кремнием, выделение и рост крупных силицидов титана, большая часть которых располагается по межфазным границам, сводя эффект от выделения «низкотемпературных» силицидов при старении к минимуму [25–35]. На рис. 6 приведена типичная структура поковки из сплава ВТ41 после двойного отжига (исходное состояние) и после полного (двойного) вакуумного отжига.

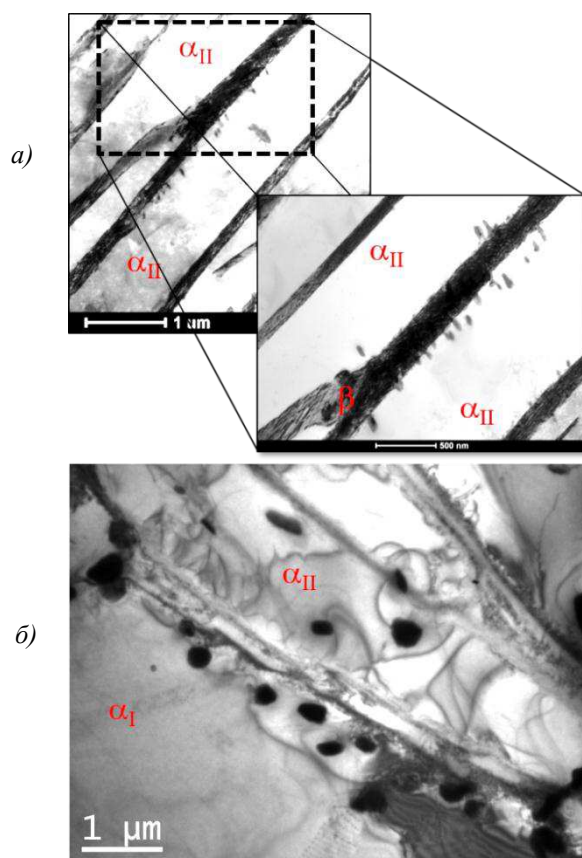


Рис. 6. Микроструктура сплава ВТ41 (ПЭМ) после двойного отжига (а, исходное состояние) и полного вакуумного отжига (б)

С учетом выше приведенных данных снижение содержания циркония в сплаве ВТ41 может оказать положительное влияние на распределение силицидов в структуре материала и на уменьшение количества крупных «высокотемпературных» силицидов, выделяющихся при температурах «верхней части» двухфазной области.

С точки зрения термической обработки сварных соединений из сплава ВТ41 (применительно к узлам ротора компрессора) рассматривался вариант неполного отжига вместо полного двойного отжига. Следует отметить, что в настоящее время

имеется опыт изготовления серийного изделия с отжигом сварного барабана из жаропрочного титанового сплава BT3-1 при температуре 750 °С [36]. В случае со сплавом BT3-1 интервал температур неполного отжига 700–750 °С обеспечивает возможность достаточно полного распада α' -мартенсита в сварном шве и зоне термического влияния, но приводит к снижению характеристик ударной вязкости, вязкости разрушения и пластичности.

В случае сплава BT41 с уровнем легирования α -фазы $[Al]^{eq} \approx 9\%$ это приводит к недопустимому снижению характеристик пластичности основного материала даже при кратковременных выдержках. При среднем показателе относительного удлинения $\delta \approx 7,5\%$, на отдельных образцах уровень удлинения может снижаться до $\delta \approx 2,5\%$, что обусловлено выделением интерметаллидной фазы Ti_3Al [33]. Поэтому для сварных ступеней рабочих колес ротора компрессора (при сохранении требований к прочности и жаропрочности материала) основным направлением работ является совершенствование условий и режимов полного послесварочного отжига в среде инертных газов [23] или перехода на локальную термическую обработку сварных швов.

Однако для более крупных изделий, для которых отсутствует техническая возможность обеспечения удовлетворительных условий проведения объемного послесварочного отжига по температурам и скоростям охлаждения или при невозможности повышения температуры отжига из-за коробления сварного узла, единственным вариантом остается проведение неполного отжига при температурах, близких к температуре неполного отжига сварного соединения из сплава BT3-1. Таким образом, корректировка химического состава сплава BT41, заключающаяся прежде всего в снижении содержания олова и циркония, должна обеспечить повышение технологичности сплава при термической обработке и возможность проведения неполного послесварочного отжига в условиях интенсивного выделения α_2 -фазы. Снижение содержания олова и циркония на 1 % (по массе) каждого элемента составляет в эквиваленте $[Al]^{eq} = 0,5\%$, что может быть недостаточно для обеспечения условия $[Al]^{eq} \leq 9,0\%$ (условие ограниченного выделения α_2 -фазы). Поэтому в скорректированном расчетном составе (в пределах возможного) было снижено содержание кислорода и алюминия – расчетный номинальный уровень легирования составил $[Al]^{eq} = 8,35\%$ (содержание углерода и азота в сплаве не изменяли).

Проведен сравнительный анализ микроструктуры и механических свойств прутков и поковок из сплава BT41 различного химического состава. В качестве объекта для сравнения использованы результаты исследований серийных поковок второй и третьей ступеней компрессора высокого давления (табл. 1) нескольких плавов, наиболее близких по геометрическим характеристикам и массе. Содержание ряда легирующих элементов и структурные эквиваленты для сплава BT41 рассматриваемых плавов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Содержание некоторых легирующих элементов и уровень легирования сплава BT41
(материал серийной поковки и поковки скорректированного состава)**

Состав сплава	Содержание элемента, % (по массе)				Уровень легирования, %	
	Al	Sn	Zr	Si	$[Al]^{eq}$	$[Mo]^{eq}$
Серийный (№ 1)	6,05–6,35	3,9–4,2	3,2–3,5	0,28–0,35	8,91–9,3	2,1–2,14
Скорректированный (№ 2)	5,9	3,2	2,6	0,27	8,15	2,11

Микроструктура материала поковок после двойного отжига приведена на рис. 7.

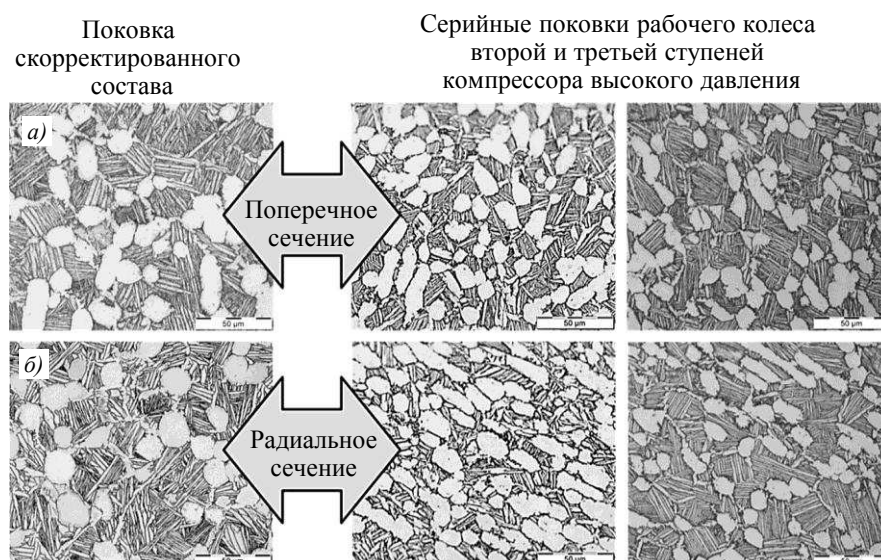


Рис. 7. Микроструктура поковок из сплава ВТ41 скорректированного (а) и серийного составов (б)

Микроструктура материала в обоих случаях – глобулярно-пластинчатого типа. В отдельных локальных зонах микроструктура материала крупных поковок в радиальном сечении может состоять преимущественно из вытянутых частиц первичной α -фазы, ориентированных в направлении течения металла (рис. 7, б). Тип микроструктуры материала поковок в зависимости от легирования не изменяется, однако визуально пластины превращенной α -фазы у сплава ВТ41 скорректированного состава имеют укрупненные размеры, что может быть следствием снижения содержания циркония. Различие в объемной доле первичной α -фазы обусловлено фактической температурой первой ступени отжига, назначаемой в зависимости от температуры $T_{пл}$ каждой плавки.

Механические свойства материала поковок приведены в табл. 4. Образцы для определения кратковременной прочности и ударной вязкости вырезали в хордовом (тангенциальном) направлении, вязкости разрушения K_{Ic} – в радиальном (вдоль волокна).

По химическому составу серийные плавки и плавка скорректированного состава сплава ВТ41 заметно отличаются снижением уровня легирования α -фазы $[Al]^{eq}$ не менее чем на 0,76 % (табл. 3) при сохранении количественного содержания β -стабилизаторов на том же уровне.

Переходя к сравнительной оценке механических свойств (табл. 4), отметим, что сплав ВТ41 скорректированного состава обладает сниженным уровнем прочности как при комнатной, так и при повышенных температурах испытаний, при более высоких показателях ударной вязкости и вязкости разрушения. Снижение прочности материала ощутимо и составляет ~100 МПа. Для сплава ВТ41 серийного состава имеет место высокая дисперсия значений ударной вязкости, что объясняется особенностями фазового состава сплава при минимальной температуре старения (рис. 8), т. е. когда интерметаллидное дисперсионное упрочнение локализовано и определяется неоднородностью микроструктуры и содержанием легирующих элементов. Распад мартенсита в α -титановых сплавах типа ВТ20 и малолегированных двухфазных сплавах типа ВТ6 может происходить при температурах ~750 °С [37]. Отметим, что по наиболее актуальным данным [38] распад α' -мартенсита в жаропрочных титановых сплавах типа Ti-6242S происходит при температуре ~800 °С, что соответствует области наиболее интенсивного выделения интерметаллидных фаз.

Таблица 4

Результаты испытаний механических свойств поковок из сплава ВТ41

Состав сплава	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²	K _{1с} , МПа $\sqrt{м}$	$\sigma_B^{600^\circ}$, МПа
Серийный (№ 1)	1099	14,9	26,2	24,5	35,1	690
	1126	14,7	18,5	19,6	45,6	686
	1190	11,6	25,8	40,2	44,7	774
	1148	12,6	20,7	32,4	40,6	729
	1138	12,8	21,8	29,4	44,0	715
	1126	14,4	28,9	43,2	—	699
	1106	12,8	25,4	21,3	—	700
	1126	17,2	29,9	21,6	—	714
	1121	15,2	33,3	20,6	—	711
	1130	12,8	25,3	19,2	—	721
	1117	9,2	19,1	22,1	—	712
	1122	10,4	20,4	18,9	—	701
	1115	12,0	15,5	15,8	—	692
	1130	14,0	26,7	18,2	—	—
	1133	13,6	30,8	17,9	—	—
Минимальное значение	1099	9,2	15,5	15,8	35,1	686
Среднее значение	1128	13,2	24,6	24,3	42	711
Максимальное значение	1190	15,2	33,3	43,2	45,6	774
Количество испытаний	15	15	15	15	5	13
Скорректированный (№ 2)	1027	17,5	36,6	30,8	56,8	616
	1026	15,6	36,3	30,7	—	601
	1051	16,2	30,8	31,8	—	634
	1055	14,5	29,9	31,8	—	—
	1051	16,3	27,5	25,2	—	—
	1039	13,5	28,1	25,1	—	—
	1030	17,2	32,2	—	—	—
	1031	14,7	29,2	—	—	—
	1008	11,7	23,7	—	—	—
	1014	9,2	16,0	—	—	—
	1021	14,5	27,3	—	—	—
	1027	13,6	23,0	—	—	—
	1026	14,2	26,3	—	—	—
Минимальное значение	1008	9,2	16,0	25,1	—	601
Среднее значение	1031	14,5	28,2	29,2	—	617
Максимальное значение	1055	17,2	36,6	31,8	—	634
Количество испытаний	13	13	13	6	1	3

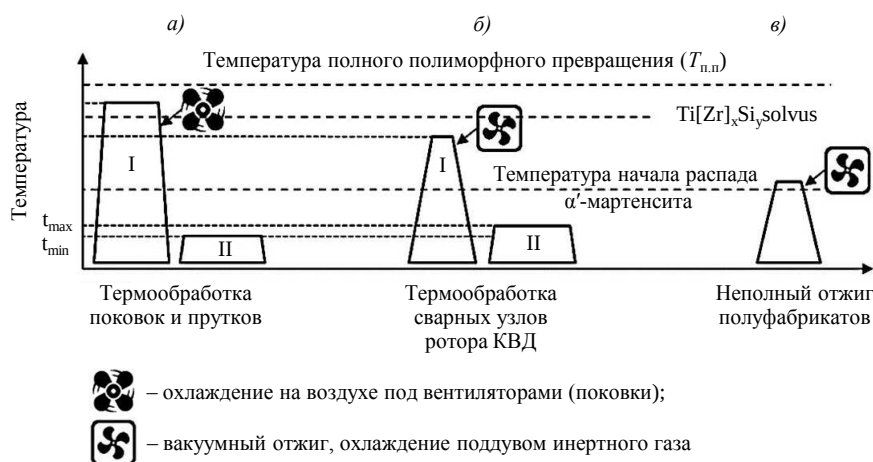


Рис. 8. Схемы режимов термической обработки полуфабрикатов и сварных соединений сплава ВТ41 (КВД – компрессор высокого давления)

Существенных изменений по минимальным значениям характеристик пластичности не наблюдается, тем не менее средние значения характеристик пластичности материала поковки скорректированного состава возрастают.

Для определения эффекта от корректировки химического состава сплава ВТ41 на технологичность материала при послесварочном отжиге проведены испытания механических свойств основного материала и материала сварных швов (табл. 5). Микроструктура материала заготовок под сварку приведена на рис. 9. Образцы для определения механических свойств вырезали вдоль и поперек сварного шва из штампованных заготовок толщиной 12 мм (рис. 4, б).

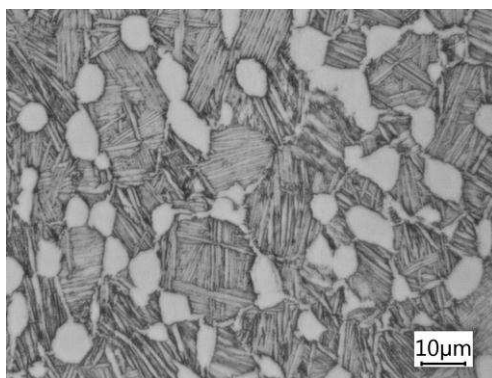


Рис. 9. Микроструктура основного материала штампованных заготовок под сварку

Микроструктура основного материала заготовок – глобулярно-пластинчатая, аналогична микроструктуре крупных поковок (рис. 7), состоит из сфероидизированных частиц первичной α -фазы и смеси превращенной (вторичной) α -фазы с прослойками β -фазы.

Таблица 5

Результаты испытаний механических свойств поковок из сплава ВТ41 после неполного отжига при температуре более 700 °С и длительных выдержках (не менее 2 ч)

Состав сплава	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
Основной материал				
Серийный (№ 1)	1140	4,3	4,8	15,2
	1110	2,7	4,6	13,6
	1150	6,3	5,0	14,2
	1110	5,7	4,8	12,7
	1090	3,6	2,8	–
	1130	2,6	5,4	–
Скорректированный (№ 2)	1008	11,7	23,7	25,2
	1014	9,2	16,0	25,0
	1021	14,5	27,3	24,8
	1000	7,6	16,8	22,6
	1027	13,6	23,0	–
	1026	14,2	26,3	–
Сварной шов, выполненный электронно-лучевой сваркой				
Серийный (№ 1)	1260	3,7	6,1	–
	1250	1,7	4,7	–
	1220	1,6	3,8	–
Скорректированный (№ 2)	1200	5,4	9,2	–
	1150	5,7	8,8	–
	1180	5,1	8,2	–

Таким образом, после проведения неполного отжига химический и фазовый состав материала приходит в равновесное состояние и, как следствие, величина разброса значений ударной вязкости снижается.

Полученные результаты испытаний механических свойств основного материала поковок и сварных соединений (сварного шва) сплава ВТ41 с различным уровнем легирования α -фазы после неполного отжига свидетельствуют о сохранении высокого уровня пластичности основного материала сплава ВТ41 скорректированного состава; удовлетворительные характеристики пластичности получены и на материале сварного шва. Снижение уровня прочности сплава ВТ41 скорректированного состава в случае неполного отжига составляет в среднем 105 МПа. При этом характеристики относительного удлинения и ударной вязкости основного материала и материала шва увеличиваются более чем в 2 раза.

Прочность сварных соединений жаропрочных титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевой сварки, как правило, определяется прочностью зоны термического влияния. На рис. 10 в виде столбчатой диаграммы приведены значения кратковременной прочности сварных образцов, вырезанных поперек шва: № 1 – из материала серийных поковок после двойного послесварочного отжига; № 2 – из материала прутков сплава ВТ41 скорректированного состава после неполного отжига.

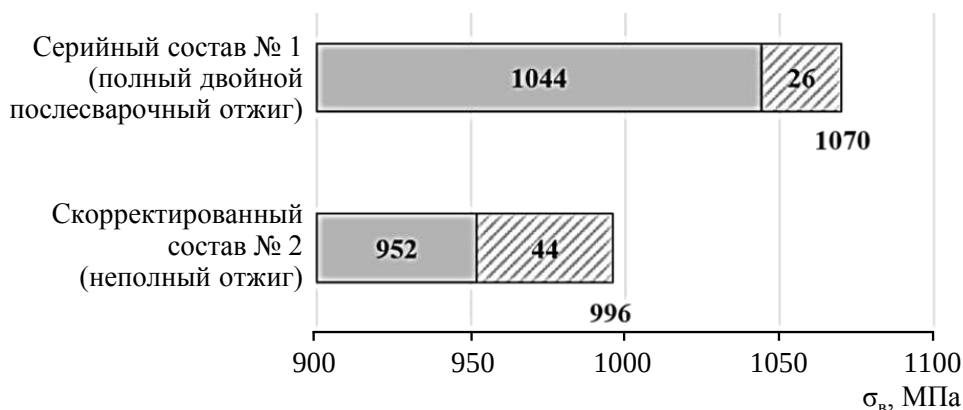


Рис. 10. Кратковременная прочность сварных соединений для образцов, вырезанных поперек шва (разрушение по зоне термического влияния)

Прочность сварных соединений для образцов из сплава ВТ41 скорректированного состава, вырезанных поперек сварного шва, как и в предыдущих случаях, снижается на ~100 МПа.

Экспериментально установлено, что кратковременная прочность при температуре 600 °С образцов, вырезанных вдоль сварного шва, из сплава ВТ41 скорректированного состава после неполного отжига находится в интервале значений 700–740 МПа, что соответствует типичному уровню значений кратковременной прочности серийных поковок из сплава ВТ41; уровень прочности материала в сварном шве при комнатной температуре испытаний несколько больше: 1150–1200 МПа (типичные значения прочности для серийных поковок рабочих колес после двойного отжига составляют 1100–1180 МПа).

Заключения

Результаты, представленные в данной работе, открывают новые перспективы для применения жаропрочного титанового сплава ВТ41, связанные с повышением

технологичности материала при термомеханической и термической обработках, а также в случае необходимости применения послесварочного отжига сварных узлов при относительно низких температурах.

Подход, примененный зарубежными специалистами в области составов (композиций) современных серийных жаропрочных титановых сплавов марок Ti-1100 и Ti-834, не позволяет получать крупные поковки из-за узкого температурного технологического интервала термомеханической и термической обработок, а в случае сплава Ti-834 – требований по скоростям охлаждения после обработки на твердый раствор.

Эти особенности, например, приводят к ограничениям максимального диаметра крупногабаритного кованого прутка, используемого в качестве исходной заготовки для изготовления штамповок дисков, – до 260 мм, толщины сечения под термическую обработку – до 75 мм [39]. В настоящее время ПАО «Корпорация ВСМПО-АВСИМА» освоено изготовление повок из сплава BT41 с массой до 220 кг и сечением под термическую обработку до 80 мм из исходных кованых прутков диаметром до 330 мм. Макро- и микроструктурная неоднородность неизбежно будут увеличиваться при изготовлении более крупных повок.

Значительный запас по характеристикам пластичности сплава BT41 скорректированного состава, в том числе после неполного отжига при температурах интенсивного выделения фазы Ti_3Al , свидетельствует о низкой чувствительности к колебаниям структуры и химического состава α -твердого раствора, что позволит изготовить поковки большей массы с обеспечением достаточных характеристик пластичности, ударной вязкости и вязкости разрушения.

По технологичности при горячей деформации сплав BT41 скорректированного состава приближается к серийному сплаву BT20 (рис. 2), обеспечивая возможность свободнойковки мерных заготовок на молоте. При этом термическая обработка крупных повок с охлаждением под вентилятором со скоростями охлаждения ~ 30 °C/мин возможна для сечений до 200 мм [24].

Снижение уровня легирования α -твердого раствора в сплаве BT41 (преимущественно за счет уменьшения содержания олова и циркония) ожидаемо сопровождается снижением прочности материала при повышении характеристик пластичности, ударной вязкости и вязкости разрушения. Показано, что такая корректировка дает возможность применения режимов неполного послесварочного отжига. Кроме того, снижение уровня легирования окажет положительное влияние на уровень остаточных напряжений, возникающих в результате сварки плавлением, поэтому в случае со статорными и крупными корпусными сварными деталями возможно применение более распространенного вида сварки – аргоно-дуговой, а также новых – лазерной и сварки трением с последующим неполным отжигом сварных узлов.

Благодарности

Авторы статьи выражают глубокую признательность специалистам ПАО «Корпорация ВСМПО-АВЕСМА», принимавшим участие в изготовлении материалов для проведения исследований, за помощь и ценные замечания при написании статьи: М.О. Ледеру, А.С. Шибанову, М.В. Антоновой. Благодарим сотрудников Испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: А.В. Заводова и С.А. Наприенко, выполнивших металлофизические исследования структуры.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. 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.
3. Оспенникова О.Г., Лукин В.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Изготовление конструкции типа «блиск» из разноименного сочетания материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-10-16.
4. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
5. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Калашников В.С., Заводов А.В. Явление образования и низкотемпературного распада метастабильных твердых растворов с выделением дисперсных частиц третичной α -фазы в жаропрочных титановых сплавах // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-3-22.
6. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Разработка опытно-промышленной технологии изготовления полуфабрикатов из псевдо- α -титанового сплава BT41 // Титан. 2016. № 2 (52). С. 33–42.
7. Kosing O.E., Scharl R., Schmuhl H.J. Design Improvements of the EJ 200 HP Compressor: From Design Verification Engine to a Future All Blisk Version. Proceedings of the ASME Turbo Expo 2001: Power for Land, Sea, and Air. Vol. 1: Aircraft Engine; Marine; Turbomachinery; Microturbines and Small Turbomachinery. New Orleans, Louisiana, USA, June 4–7, 2001. DOI: 10.1115/2001-GT-0283.
8. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Калашников В.С., Заводов А.В. Влияние условий охлаждения крупных промышленных поковок из жаропрочного титанового сплава BT41 на фазовый состав и механические свойства // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 76–82. DOI: 10.17580/tsm.2018.02.10.
9. Luttinger G., Williams J.C. Titanium. 2nd ed. Springer, 2007. 442 p.
10. Donlon W.T., Allison J.E., Lasecki J.V. The influence of thermal exposure on properties and microstructure of elevated temperature titanium alloys // Titanium'92. 1993. Vol. 1: TMS. Pennsylvania. P. 295–302.
11. Monicault J.-M., Guedou J.-Y., Soniak F. Issues and progresses in manufacturing of aero titanium parts // TITANIUM Conference Proceedings. The International Titanium Association (ITA). Washington, 2008. P. 6–9.
12. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Истракова А.Р., Калашников В.С. Влияние содержания железа на механические свойства поковок из жаропрочного титанового сплава BT41 // Труды ВИАМ. 2015. № 10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-1-1.
13. Илларионов А.Г., Космацкий Я.И., Горностаева Е.А., Водолазский Ф.В. Деформация и термическая обработка труб из титановых сплавов: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 144 с.
14. Zhang J., Peng N., Wang Q., Wang X. A new aging treatment way for near α high temperature Titanium Alloys // Journal of Materials Science & Technology. 2009. Vol. 25. No. 4. P. 454–458.
15. Попов А.А., Попова М.А. Изотермические диаграммы выделения силицидных и алюминидных фаз в жаропрочных титановых сплавах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 11. С. 23–28.
16. Radecka A., Vorontsov V.A., Coakley J. and etc. Ordering in α Titanium Alloys // Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. The Minerals, Metals & Materials Society. 2016. P. 971–978.

17. Sai Srinadh K.V., Singh N., Singh V. Role of Ti_3Al /silicides on tensile properties of Timetal 834 at various temperatures // *Bulletin of Materials Science*. 2007. Vol. 30. No. 6. P. 595–600.
18. Singh N., Singh V. Effect of temperature on tensile properties of near- α alloy Timetal 834 // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 485. Is. 1–2. P. 130–139. DOI: 10.1016/j.msea.2007.07.064.
19. Scotti L. First-principles study of solute diffusion mechanisms in α -Ti: thesis for the degree of PhD. School of Metallurgy and Materials. College of Engineering and Physical Sciences. University of Birmingham, 2016. 211 p.
20. Neal D.F. Development and evolution of high temperature titanium alloy IMI 834 // *Sixth world conference on titanium, World Conference on Titanium*. Les Editions de Physique. Cedex, 1989. P. 253–259.
21. Borchert B., Daeubler M. Influence of microstructure of IMI 834 on mechanical properties relevant to jet engines // *Sixth world conference on titanium, World Conference on Titanium*. Les Editions de Physique. Cedex, 1989. P. 467–472.
22. Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroscas S. The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 51–67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015.
23. Кярамян К.А., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Исаев Д.А., Быков Ю.Г., Мазалов И.С. Моделирование процесса термической обработки сварных узлов конструкции КВД // *Электрометаллургия*. 2019. № 5. С. 5–10.
24. Barussad A., Desvalles Y., Guedou J.Y. Control of the microstructure in large titanium discs. Application to the high pressure compressor of the GE90 aeroengine // *Titanium'95*. London: The Institute of Materials, 1996. Vol. 2. P. 1599–1608.
25. Xia C., Zhang Z., Feng Z. et al. Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-4V-xZr alloys // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 687–695. DOI: 10.2016/j.corsci.2016.09.012.
26. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / пер. с англ. под ред. Б.И. Веркина, В.А. Москаленко. М.: Металлургия, 1988. 244 с.
27. Madsen A., Ghonem H. Separating the effects of Ti_3Al and silicide precipitates on the tensile and crack growth behavior at room temperature and 593 °C in a near- α titanium alloy // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1995. Vol. 4. P. 301–307. DOI: 10.1007/BF02649067.
28. Fu B., Wang H., Zou C., Wei Z. The influence of Zr content on microstructure and precipitation of silicide in as-cast near α titanium alloys // *Materials Characterization*. 2015. Vol. 99. P. 17–24.
29. Singh A.K., Roy T., Ramachandra C. Microstructural stability on aging of an $\alpha + \beta$ titanium alloy: Ti-6Al-1.6Zr-3.3Mo-0.30Si // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1996. Vol. 27. Is. 5. P. 1167–1173. DOI: 10.1007/BF02649855.
30. Evans D.J., Broderick T.F., Woodhouse J.B., Hoenigman J.R. On the synergism of α_2 and silicides in Ti-6Al-Sn-2Cr-2Zr-2Mo-Si // *Titanium'95*. London: The Institute of Materials, 1996. Vol. 2. P. 2413–2420.
31. Zhang X.D., Evans D.J., Baeslack W.A., Fraser H.L. Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy // *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 344. Is. 1–2. P. 300–311.
32. Singh A.K., Ramachandra C. Characterization of silicides in high-temperature titanium alloys // *Journal of Materials Science*. 1997. Vol. 32. P. 229–234. DOI: 10.1023/A:1018516324856.
33. Ankem S., Banerjee D., McNeish D.J. et al. Silicide formation in Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo // *Metallurgical Transactions A*. 1987. Vol. 18. P. 2015–2025. DOI: 10.1007/BF02647074.
34. Wang X., Jahazi M., Yue S. Investigation of α platelet boundaries in a near- α titanium alloy // *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 492. Is. 1–2. P. 450–454.
35. Rosenberger A.H., Madsen A., Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near- α titanium alloy Ti-1100 // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1995. Vol. 4. P. 182–187. DOI: 10.1007/BF02664112.
36. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 448 с.

37. Лясоцкая В.С., Князева С.И. Ступенчатый отжиг сварных соединений титановых сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 11. С. 32–34.
38. Harish P. Understanding the effect of isothermal heat treatments on microstructure of LMD-w titanium alloy (Ti-6242): Degree project for master of science with specialization in manufacturing department of engineering science. Trollhättan: University West, 2020. 97 p.
39. Specification book. International titanium association. Fourth edition. Broomfield, 2005. P. 26–36.

References

1. Kablov E.N. The key problem is materials. Trends and guidelines for Russia's innovative development. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
2. 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.
3. Ospennikova O.G., Lukin V.I., Afanasev-Khodykin A.N., Galushka I.A. Manufacturing of design of the «blisk» type from ranoimenny combining of materials (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 10 (70), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-10-16.
4. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
5. Kashapov O.S., Pavlova T.V., Kalashnikov V.S., Zavodov A.V. The phenomenon of formation and low-temperature diffusion transformation of metastable solid solutions with the release of dispersed particles of intragranular Widmanstätten alpha phase in heat-resistant titanium. *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-3-22.
6. Kablov E.N., Kashapov O.S., Pavlova T.V., Nochovnaya N.A. Development of a pilot industrial technology for the manufacture of semi-finished products from pseudo- α titanium alloy VT41. *Titan*, 2016, no. 2 (52), pp. 33–42.
7. Kosing O.E., Scharl R., Schmuhl H.J. Design Improvements of the EJ 200 HP Compressor: From Design Verification Engine to a Future All Blisk Version. *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2001: Power for Land, Sea, and Air. Vol. 1: Aircraft Engine; Marine; Turbomachinery; Microturbines and Small Turbomachinery*. New Orleans, Louisiana, USA, June 4–7, 2001. DOI: 10.1115/2001-GT-0283.
8. Kashapov O.S., Pavlova T.V., Kalashnikov V.S., Zavodov A.V. Influence of cooling conditions of large industrial forgings from heat-resistant titanium alloy VT41 on the phase composition and mechanical properties. *Tsvetnye metally*, 2018, no. 2, pp. 76–82. DOI: 10.17580/tsm.2018.02.10.
9. Lutering G., Williams J.C. *Titanium*. 2nd ed. Springer, 2007, 442 p.
10. Donlon W.T., Allison J.E., Lasecki J.V. The influence of thermal exposure on properties and microstructure of elevated temperature titanium alloys. *Titanium'92*, 1993, vol. 1: TMS, Pennsylvania, pp. 295–302.
11. Monicault J.-M., Guedou J.-Y., Soniak F. Issues and progresses in manufacturing of aero titanium parts. *TITANIUM Conference Proceedings. The International Titanium Association (ITA)*. Washington, 2008, pp. 6–9.
12. Kashapov O.S., Pavlova T.V., Istrakova A.R., Kalashnikov V.S. Effect of iron content on mechanical properties of forgings from heat-resistance titanium alloy VT41. *Trudy VIAM*, 2015, no. 10, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-1-1.
13. Illarionov A.G., Kosmatsky Ya.I., Gornostaeva E.A., Vodolazsky F.V. Deformation and heat treatment of pipes made of titanium alloys: textbook. Ekaterinburg: Ural University, 2019, 144 p.
14. Zhang J., Peng N., Wang Q., Wang X. A new aging treatment way for near α high temperature Titanium Alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2009, vol. 25, no. 4, pp. 454–458.

15. Popov A.A., Popova M.A. Isothermal diagrams of precipitation of silicide and aluminide phases in heat-resistant titanium alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2016, no. 11, pp. 23–28.
16. Radecka A., Vorontsov V.A., Coakley J. et al. Ordering in α Titanium Alloys. *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. The Minerals, Metals & Materials Society*, 2016, pp. 971–978.
17. Sai Srinadh K.V., Singh N., Singh V. Role of Ti_3Al /silicides on tensile properties of Timetal 834 at various temperatures. *Bulletin of Materials Science*, 2007, vol. 30, no. 6, pp. 595–600.
18. Singh N., Singh V. Effect of temperature on tensile properties of near- α alloy Timetal 834. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 485, is. 1–2, pp. 130–139. DOI: 10.1016/j.msea.2007.07.064.
19. Scotti L. First-principles study of solute diffusion mechanisms in α -Ti: thesis for the degree of PhD. School of Metallurgy and Materials, College of Engineering and Physica, Sciences. University of Birmingham, 2016, 211 p.
20. Neal D.F. Development and evolution of high temperature titanium alloy IMI 834. Sixth world conference on titanium, *World Conference on Titanium. Les Editions de Physique. Cedex*, 1989, pp. 253–259.
21. Borchert B., Daeubler M. Influence of microstructure of IMI 834 on mechanical properties relevant to jet engines. Sixth world conference on titanium, *World Conference on Titanium. Les Editions de Physique. Cedex*, 1989, pp. 467–472.
22. Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroasca S. The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air. *Acta Materialia*, 2016, vol. 117, pp. 51–67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015.
23. Kyaramyan K.A., Lomberg B.S., Bakradze M.M., Isaev D.A., Bykov Yu.G., Mazalov I.S. Modeling of the process of heat treatment of welded units of HPC construction. *Elektrometallurgiya*, 2019, no. 5, pp. 5–10.
24. Barussad A., Desvalles Y., Guedou J.Y. Control of the microstructure in large titanium discs. Application to the high pressure compressor of the GE90 aeroengine. *Titanium '95*. London: The Institute of Materials, 1996, vol. 2, pp. 1599–1608.
25. Xia C., Zhang Z., Feng Z. et al. Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-4V-xZr alloys. *Corrosion Science*, 2016, vol. 112, pp. 687–695. DOI: 10.2016/j.corsci.2016.09.012.
26. Collings E.V. Physical metallurgy of titanium alloys. *Trans. from Engl. Ed. B.I. Verkin, V.A. Moskalenko. Moscow: Metallurgiya*, 1988, 244 p.
27. Madsen A., Ghonem H. Separating the effects of Ti_3Al and silicide precipitates on the tensile and crack growth behavior at room temperature and 593 °C in a near- α titanium alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1995, vol. 4, pp. 301–307. DOI: 10.1007/BF02649067.
28. Fu B., Wang H., Zou C., Wei Z. The influence of Zr content on microstructure and precipitation of silicide in as-cast near α titanium alloys. *Materials Characterization*, 2015, vol. 99, pp. 17–24.
29. Singh A.K., Roy T., Ramachandra C. Microstructural stability on aging of an $\alpha + \beta$ titanium alloy: Ti-6Al-1.6Zr-3.3Mo-0.30Si. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, vol. 27, is. 5, pp. 1167–1173. DOI: 10.1007/BF02649855.
30. Evans D.J., Broderick T.F., Woodhouse J.B., Hoenigman J.R. On the synergism of α_2 and silicides in Ti-6Al-Sn-2Cr-2Zr-2Mo-Si. *Titanium '95*. London: The Institute of Materials, 1996, vol. 2. P. 2413–2420.
31. Zhang X.D., Evans D.J., Baeslack W.A., Fraser H.L. Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. 344, is. 1–2, pp. 300–311.
32. Singh A.K., Ramachandra C. Characterization of silicides in high-temperature titanium alloys. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, pp. 229–234. DOI: 10.1023/A:1018516324856.
33. Ankem S., Banerjee D., McNeish D.J. et al. Silicide formation in Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo. *Metallurgical Transactions A*, 1987, vol. 18, pp. 2015–2025. DOI: 10.1007/BF02647074.
34. Wang X., Jahazi M., Yue S. Investigation of α platelet boundaries in a near- α titanium alloy. *Materials Science and Engineering*, 2008, vol. 492, is. 1–2, pp. 450–454.

35. Rosenberger A.H., Madsen A., Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1995, vol. 4, pp. 182–187. DOI: 10.1007/BF02664112.
36. Solonin O.P., Glazunov S.G. Heat-resistant titanium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1976, 448 p.
37. Lyasotskaya V.S., Knyazeva S.I. Stepped annealing of welded joints of titanium alloys. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyenii*, 2012, no. 11, pp. 32–34.
38. Harish P. Understanding the effect of isothermal heat treatments on microstructure of LMD-w titanium alloy (Ti-6242): Degree project for master of science with specialization in manufacturing department of engineering science. Trollhättan: University West, 2020, 97 p.
39. Specification book. International titanium association. Fourth edition. Broomfield, 2005, pp. 26–36.

Информация об авторах

Павлова Тамара Васильевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кашапов Олег Салаватович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Калашников Владимир Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кондратьева Анастасия Романовна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Anastasiya R. Kondrateva, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.08.2022.
The article was submitted 02.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.08.2022.

Научная статья

УДК 621.315.616.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-58-67

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ РЕЦЕПТУРЫ МОРОЗОСТОЙКОЙ ОЗОНОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

А.М. Чайкун¹, О.Б. Юмашев¹, А.В. Сергеев¹

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

Аннотация. Показаны основные направления разработки рецептуры морозостойкой озоностойкой резины уплотнительного назначения. В настоящее время имеются проблемы долговечности эксплуатации деталей из резины марки НО-68-1 в связи с нестабильностью сырьевой базы каучуков. Проведен комплексный анализ каучуков различного состава и структуры. По результатам анализа в качестве полимерной основы выбраны этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые и пропиленоксидные каучуки. Из указанных каучуков изготовлены смеси различного состава. По результатам испытаний выбран оптимальный состав морозостойкой озоностойкой резины.

Ключевые слова: резина, этиленпропиленовый каучук, пропиленоксидный каучук, сера, перекись, морозостойкость, озоностойкость

Для цитирования: Чайкун А.М., Юмашев О.Б., Сергеев А.В. Особенности разработки рецептуры морозостойкой озоностойкой резины на основе этиленпропиленового каучука // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-58-67.

Scientific article

FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF THE FORMULA OF FROST-RESISTANT OZONE-RESISTANT RUBBER BASED ON EPDM RUBBER

A.M. Chaykun, O.B. Yumashev, A.V. Sergeev

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 shows the main directions for the development of a formulation for frost-resistant ozone-resistant rubber for sealing purposes. Currently, there are problems with the durability of the operation of parts made of rubber grade NO-68-1 due to the instability of the raw material base of rubbers. A comprehensive analysis of rubbers of various composition and structure was carried out. Based on the results of the analysis, ethylene-propylene, ethylene-propylene diene, and propylene oxide rubbers were selected as the polymer base. Mixtures of various compositions are made from these rubbers. According to the test results, the optimal composition of frost-resistant ozone-resistant rubber was selected.

Keywords: rubber, ethylenepropylene rubber, propyleneoxide rubber, sulphur, peroxide, cold-resistance, ozone-resistance

For citation: Chaykun A.M., Yumashev O.B., Sergeev A.V. Features of the development of the formula of frost-resistant ozone-resistant rubber based on EPDM rubber. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-58-67.

Введение

В авиакосмической отрасли необходимо обеспечить высокую степень герметичности узлов, которая достигается использованием уплотнителей различного назначения. В качестве уплотнительных деталей широко применяются резины и эластомеры [1–5].

Массовое применение эластомеров для герметизации деталей и узлов авиационной техники объясняется уникальными техническими характеристиками резины, прежде всего ее высокой эластичностью. Способность к большим обратимым деформациям при небольшом приложении нагрузки дает возможность обеспечить плотный контакт сопрягаемых поверхностей при малом напряжении сжатия. При этом время сборки контактирующих деталей значительно уменьшается [6, 7].

Применение резин облегчает процесс изготовления уплотнителей сложной конфигурации, что упрощает процесс сборки узлов и систем и обеспечивает высокую степень герметичности конструкции по сравнению с уплотнительными материалами других классов.

Широко применяемая в качестве эластомерных уплотнителей резина НО-68-1 на основе комбинации бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков имеет низкую стойкость к старению, прежде всего к озонному, что приводит к преждевременному выходу из строя изготовленных из нее уплотнительных деталей. Указанные проблемы, по-видимому, связаны с изменением сырьевой базы каучуков, применяемых для ее изготовления. В случае бутадиен-нитрильных каучуков это связано с заменой эмульгатора, ранее применяемого в технологии синтеза по методу эмульсионной полимеризации на экологически нейтральные биоразлагаемые системы. Это приводит к изменению технических характеристик резин на их основе, прежде всего морозостойкости. Особенно заметно указанные особенности проявляются для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с содержанием нитрила акриловой кислоты 18 % (по массе) марок СКН-18 и БНКС-18. Эти каучуки используются в составе резины марки НО-68-1. Выпуск хлоропреновых каучуков марки «Наирит» в настоящее время прекращен.

Для возможного создания рецептуры резины с улучшенными по сравнению с резиной НО-68-1 техническими характеристиками, проведен комплексный анализ эластомеров различного состава и структуры. По результатам анализа определено, что для разработки морозостойких озоностойких уплотнительных резин в качестве полимерной основы представляют интерес этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые и пропиленоксидные каучуки [8–11]. Известно, что работоспособность уплотнительных резин при отрицательных температурах определяют не только упругопрочностные свойства, но и температурный предел хрупкости резины, а также коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия [12–14]. Поэтому разработка морозостойких озоностойких резин требует достижения баланса упругопрочностных и эксплуатационных характеристик.

В данной работе на основе этиленпропиленовых (СКЭП) и пропиленоксидных каучуков (СКПО) изготовлены резины и проведены их исследования, включающие определение кинетики вулканизации и упругопрочностные свойства. В результате исследования выбран оптимальный тип каучука, основные ингредиенты резиновой смеси и проведены испытания резин оптимальной рецептуры.

По результатам проведенных исследований показано, что разработанная резина обладает необходимым комплексом эксплуатационных характеристик.

Материалы и методы

В работе использованы: этиленпропиленовые каучуки с массовой долей этиленовых звеньев 40–50 % (ТУ 2294-022-05768801–2002) и пропиленоксидный каучук марки СКПО (ТУ 2294-067-16810126–2003) производства АО «Синтезкаучук»

(г. Стерлитамак). В качестве наполнителей использовали технический углерод различной дисперсности и структурности, вулканизующая система состояла из серы, органического пероксида и ускорителей различного химического строения и вулканизационной активности.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах типа СМ 350 150/150. Для обеспечения равномерности смешивания и диспергирования наполнителей применен двухстадийный режим смешивания. Вулканизацию проводили в обогреваемом гидравлическом вулканизационном прессе PanStone P 50.

Параметры поперечного сшивания и кинетику вулканизации определяли на безроторном реометре MonTech по ГОСТ 12535–84, физико-механические свойства – по ГОСТ 270–75, твердость – по ГОСТ 263–75, температурный предел хрупкости резины – по ГОСТ 7912–74, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия – по ГОСТ 13808–79, стойкость к озонному старению – по ГОСТ 9.026–74.

Эксперименты проведены на оборудовании центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

На основании данных научных исследований в сфере эластомерных материалов, а также современных тенденций в области создания резин на основе полярных и неполярных каучуков с целью создания морозостойкой озоностойкой резины выбраны следующие основные направления исследования:

- использование в качестве полимерной основы разрабатываемой резины материалов с низкими температурами стеклования;
- обеспечение озоностойких свойств резины путем использования полимерной матрицы с низкой непредельностью и таких базовых каучуков, как этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые и пропиленоксидные;
- для повышения эластичности сшитого эластомера при низких температурах выбран технический углерод пониженной активности;
- для повышения теплостойкости и обеспечения необходимой плотности сшивки резины использовали перекисную, серную или комбинированную перекисно-серную вулканизующие системы.

С учетом ранее проведенных исследований выбраны две принципиальные рецептуры морозостойкой озоностойкой резиновой смеси.

В качестве основы морозостойкой композиции, стойкой также к озонному старению, в базовую рецептуру 1 введен этиленпропиленовый каучук, в базовую рецептуру 2 – пропиленоксидный каучук. Для сохранения высокой эластичности при отрицательных температурах в состав включен малоактивный углеродный наполнитель.

С учетом того, что этиленпропиленовый каучук можно вулканизовать как серными, так и перекисными вулканизующими системами, а также учитывая необходимость обеспечить сбалансированные упругопрочностные, эксплуатационные и уплотнительные свойства, наряду с традиционными вулканизующими системами исследована комбинированная перекисно-серная система.

В качестве наполнителей использовали технический углерод различной дисперсности и активности. Активаторами вулканизации были оксиды металлов в сочетании с насыщенными жирными кислотами. В качестве ускорителей вулканизации исследованы вещества различного химического строения и активности. Компонентный состав исследуемых резин приведен в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры резиновых смесей для исследований

Условный номер рецептуры	Компоненты
1	Каучук СКЭП , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, органический пероксид, вулканизирующий агент
2	Каучук СКЭП , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, органический пероксид, вулканизирующий агент, ускоритель вулканизации высокой активности
3	Каучук СКЭП , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, органический пероксид, вулканизирующий агент, ускорители вулканизации высокой и средней активности
4	Каучук СКЭП , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, органический пероксид, вулканизирующий агент, ускоритель вулканизации высокой активности
5	Каучук СКПО , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, вулканизирующий агент, ускорители вулканизации высокой и средней активности
6	Каучук СКЭП , технический углерод, комплекс активаторов вулканизации, органический пероксид, вулканизирующий агент, ускоритель вулканизации высокой активности

Из приведенных в табл. 1 композиций изготовлены резиновые смеси. Результаты испытаний резин приведены в табл. 2.

Таблица 2

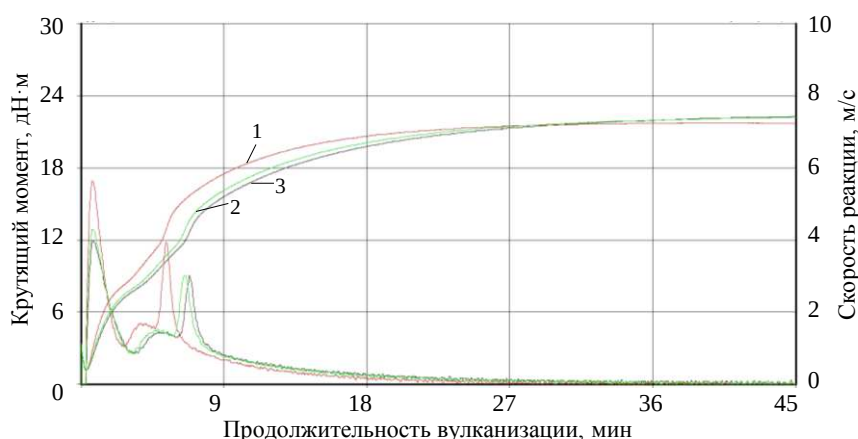
Свойства резин различных рецептур

Свойства	Значения свойств для рецептур					
	1	2	3	4	5	6
Твердость по Шору А, усл. ед.	64–66	62–64	61–63	63–65	53–54	64–65
Условная прочность при растяжении, МПа	8,0–9,1	8,6–9,9	8,6–10,4	8,9–10,1	14,0–16,9	9,0–9,8
Относительное удлинение при разрыве, %	244–251	353–398	363–407	339–390	645–752	332–363
Уменьшение относительного удлинения при разрыве, %, после теплового старения при 100 °С в течение 72 ч	23	21	24	22	11	8
Температура хрупкости, °С	–70					
Стойкость к озонному старению, ч	25 ч без разрушений					
Остаточная деформация при сжатии, %, при температуре испытаний 100 °С и деформации 20 %	18–19	16–17	22–23	16–17	53–60	18–20
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808–79 при температуре –60 °С	0,18	0,19	0,21	0,23	0,15	0,23

Из данных табл. 2 следует, что применение индивидуальных вулканизирующих систем, как серных, так и пероксидных, не позволяет достичь сбалансированных технических характеристик резины, сочетающих, в том числе, морозостойкость

и озоностойкость. Использование в качестве вулканизирующего агента только перекиси дикумила в рецептуре 1 приводит к получению резин с недостаточными упругопрочностными свойствами: условная прочность при растяжении – не более 9,0 МПа, относительное удлинение при разрыве – не более 250 %. Рецептуры 2–4 имеют значительное уменьшение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при 100 °С в течение 72 ч. Это объясняется нестабильностью полисульфидных связей в результате воздействия температур >100 °С. Применение пропиленоксидного каучука, несмотря на высокие упругопрочностные свойства, приводит к снижению коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению до уровня 0,15, что является неудовлетворительным значением. Резина на основе пропиленоксидного каучука (рецептура 5) имеет также самое высокое значение остаточной деформации сжатия при температуре испытаний 100 °С и деформации 20 %. Это характеризует ограниченную работоспособность данной резины в области температур 100 °С и более. Таким образом, наиболее сбалансированными характеристиками обладает рецептура 6 на основе этиленпропиленового каучука, содержащая комбинацию технического углерода различной активности и ранее описанную вулканизирующую систему [15–17].

Определены вулканизационные характеристики резиновой смеси оптимальной рецептуры при температурах вулканизации 158, 160 и 162 °С. Выбор температур вулканизации сделан на основании ранее проведенных исследований и выявленных закономерностей в области переработки и сшивания карбоцепных каучуков [18–33]. Данные получены на безроторном реометре MDR 3000 MonTech и приведены на рисунке.



Кинетика вулканизации резиновой смеси оптимального состава, полученной для температур вулканизации 162 (1), 160 (2) и 158 °С (3)

Видно, что наибольшая плотность сшивания (максимальный крутящий момент, 22 дН·м) достигается при температурах 158 и 160 °С. Для указанных температур время достижения вулканизации на 90 % (начальная точка оптимальной вулканизации) составляет 20 мин, окончание вулканизации 45 мин. Все кривые вулканизации, представленные на рисунке, имеют как ярко выраженные области, характерные для серной вулканизирующей системы с использованием ускорителей вулканизации высокой химической активности, так и области, характерные для пероксидной вулканизации. Использование в качестве сшивающего агента перекиси дикумила приводит к сокращению длительности индукционного периода и высокой скорости вулканизации. Подобный характер вулканизации имеет важное значение для этиленпропиленовых каучуков, в основной цепи которых отсутствуют двойные связи, что затрудняет эффективное

поперечное сшивание. Использование совместных вулканизирующих систем позволяет добиться оптимальной структуры вулканизационной сетки, содержащей жесткие углерод-углеродные связи и подвижные моно-, ди- и полисульфидные связи. Подобная система позволяет избежать перевулканизации, что важно для толстостенных деталей.

На основании корректировки технологических режимов смешения и вулканизации изготовлена резиновая смесь оптимальной рецептуры, получены стандартные образцы резины и исследованы их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Результаты исследований для полученных образцов резины представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-механические и эксплуатационные характеристики
образцов морозостойкой резины**

Свойства	Значения свойств для резины	
	НО-68-1	оптимальной рецептуры
Твердость по Шору А, усл. ед.	–	64–65
Условная прочность при растяжении, МПа	8,8	9,6–10,1
Относительное удлинение при разрыве, %	250	360–400
Уменьшение относительного удлинения при разрыве, %, после теплового старения при 100 °С в течение 72 ч	50	7
Температура хрупкости, °С	–55	–70
Стойкость к озонному старению, ч	5	100 (без разрушений)
Остаточная деформация при сжатии, %, при температуре испытаний 100 °С и деформации 20 %	35 (при температуре 70 °С)	26
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808–79 при температуре –60 °С	0,20 (при температуре –50 °С)	0,24

Из данных табл. 3 следует, что разработанная резина имеет сбалансированные характеристики, превосходя серийную резину марки НО-68-1 по морозостойкости и озоностойкости. Уменьшение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при температуре 100 °С в течение 72 ч уменьшается более чем в 5 раз. Подобный результат связан с применением нестандартных рецептурных приемов, описанных в данной статье. Важно отметить резкий рост сопротивления озонному старению. Это важно для резин авиационного назначения, подвергающихся совместному воздействию кислорода, озона и ультрафиолета в процессе длительной эксплуатации. Из разработанной резины могут быть изготовлены уплотнительные детали авиационного назначения для работы на воздухе.

Заключения

В данной статье представлены основные варианты разработки рецептуры резин со сбалансированными характеристиками, сочетающие повышенную морозостойкость и озоностойкость. По результатам проведенных исследований показано, что разработанная резина оптимальной рецептуры полностью соответствует современным тенденциям

в области резин специального назначения и по комплексу основных технических характеристик превосходит серийную резину марки НО-68-1. Показано, что применение для вулканизации каучуков, содержащих этиленовые и пропиленовые звенья в основной цепи полимера, индивидуальных вулканизирующих систем не позволяет достичь высоких эксплуатационных и упругодеформационных характеристик как в области отрицательных температур до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и в области температур $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более. Разработанная резина может найти применение при изготовлении уплотнительных деталей авиационного назначения для работы в воздушной среде. Полученные в представленной работе данные и закономерности могут быть использованы в смежных областях полимерного материаловедения [34–39].

Список источников

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
5. 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.
6. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
7. Уплотнения и уплотнительная техника: справочник / под общ. ред. А.И. Голубева, Л.А. Кондакова. М.: Машиностроение, 1986. 464 с.
8. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Наумов И.С. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 51–55. DOI: 2071-9140-2015-2-51-55.
9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2016. 820 с.
10. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ. 2013. № 12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.04.2022).
11. Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А. Способы получения нанодисперсных наполнителей // Тез. докл. XII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». Казань: Институт катализа им. Борескова СО РАН, 2008. С. 120.
12. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.
13. Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Российские и международные стандарты на методы испытаний резин, сырых резиновых смесей и высокомолекулярных каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 11. С. 4–13.
14. Технология резины: рецептуростроение и испытания / пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 632 с.
15. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
16. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.

17. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Влияние вулканизирующей системы на температурные свойства резины на основе этиленпропиленового каучука // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 210–213.
18. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия, 1968. 464 с.
19. Говорова О.А., Канаузова А.А., Савельев А.Л. Модификация этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. С. 69.
20. Каменев Ю.Г., Миронюк В.П., Грешановский В.А. Влияние МВР каучуков СКЭП на их пластоэластические и технологические свойства // Каучук и резина. 1973. № 6. С. 13–16.
21. Кисин К.В., Ловчиков В.А., Миронюк В.П., Романихин В.Б. Изучение микроструктуры этиленпропиленовых каучуков методом ЯМР ^{13}C // Каучук и резина. 1981. № 6. С. 13–16.
22. Стереорегулярные каучуки / под ред. У. Солтмена; пер. с англ. З.З. Высоцкого. М., 1981. Т. 1. 492 с.
23. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. 2-е изд. Л.: Химия, 1983. 559 с.
24. Миронюк В.П. Зависимость вулканизационной активности СКЭП от природы третьих мономеров // Каучук и резина. 1991. № 2. С. 13–16.
25. Миронюк В.П., Курлянд С.К., Васильева М.А., Афанасьев И.Д. Влияние степени кристалличности сополимера этилена, пропилена и этилиденнорборнена (СКЭПТ-Э) на их механические свойства // Каучук и резина. 1977. № 7. С. 14–17.
26. Миронюк В.П., Рейх В.Н., Лившиц И.А., Сухотина Т.М. Свойства тройных сополимеров этилена, пропилена и этилиденнорборнена // Каучук и резина. 1973. № 1. С. 7–10.
27. Миронюк В.П., Сидорович В.А. Влияние молекулярной структуры этиленпропиленовых каучуков на их эластические свойства // Каучук и резина. 1981. № 3. С. 8–10.
28. Шершнев В.А., Юловская В.Д. Проблемы вулканизации в связи с формированием сетчатых и фазовых структур в смесях эластомеров // Каучук и резина. 2000. № 6. С. 16.
29. Бухина М.Ф., Курлянд С.К. Морозостойкость эластомеров. М.: Химия, 1989. 176 с.
30. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. 264 с.
31. Дик Дж.С. Каучук и резина: рецептура, строение и испытания / пер. с англ. под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
32. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
33. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007. 367 с.
34. Шульдешов Е.М. Звукоизоляционные свойства авиационных теплоизоляционных материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-37-45.
35. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
36. Комиссаржевский В.К., Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, применение. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
37. Кузнецова В.А., Козлова А.А., Железняк В.Г., Шаповалов Г.Г. Влияние эластомерных модификаторов на свойства металлополимерных композиций // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-46-55.
38. 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.
39. Орешко Е.С., Ерасов В.С., Гриневич Д.В., Шершак П.В. Обзор критериев прочности материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126.

References

1. Kablov E.N. Chemistry in aviation materials science. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
2. Kablov E.N. The sixth technological order. Nauka i zhizn, 2010, no. 4, pp. 2–7.
3. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2007, no. 5, pp. 7–27.
4. 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.
5. 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.
6. Fedyukin D.L., Makhlis F.A. Technical and technological properties of rubbers. Moscow: Khimiya, 1985, 240 p.
7. Seals and sealing technology: reference book. Ed. A.I. Golubev, L.A. Kondakov. Moscow: Mashinostroenie, 1986, 464 p.
8. Alifanov E.V., Chaykun A.M., Venediktova M.A., Naumov I.S. Specialties of rubber compounds recipes based on ethylene-propylene rubbers and their application in the articles for special purpose (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 2 (35), pp. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55.
9. Mikhailin Yu.A. Structural polymeric composite materials. 2nd ed. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2016, 820 p.
10. Chaikun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Features of old-resistant rubbers on the basis on different unvulcanized rubbers. Trudy VIAM, no. 12, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 13, 2022).
11. Nurmukhametova A.N., Zenitova L.A. Methods for obtaining nanodispersed fillers. Proceedings of XII Int. conf. young scientists, students and graduate students "Synthesis, study of properties, modification and processing of macromolecular compounds – IV Kirpichnikov Readings". Kazan: Institute of Catalysis Boreskov SB RAS, 2008, p. 120.
12. The big reference book for specialists in rubbers: at 2 parts. Moscow: Tekhinform, 2012, 1385 p.
13. Naumov I.S., Chaikun A.M., Eliseev O.A. Russian and International Standards for Test Methods for Rubbers, Raw Rubber Compounds and High Molecular Weight Rubbers. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2014, no. 11, pp. 4–13.
14. Rubber technology: compounding and testing. Trans. from Engl. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 632 p.
15. Semenova S.N., Chaykun A.M., Suleymanov R.R. Ethylene-propylenediene rubber and its use in rubber materials for special purposes (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 3 (56), pp. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
16. Kablov E.N., Semenova S.N., Suleymanov R.R., Chaykun A.M. Prospects for the use of ethylene-propylenediene rubber as part of cold resistant rubber. Trudy VIAM, 2019, no. 12 (84), paper no. 4. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
17. Semenova S.N., Chaikun A.M., Suleimanov R.R. Influence of the vulcanizing system on the temperature properties of rubber based on ethylene propylene rubber. Kauchuk i rezina, 2020, vol. 79, no. 4, pp. 210–213.
18. Hoffmann V. Vulcanization and vulcanizing agents. Leningrad: Khimiya, 1968, 464 p.
19. Govorova O.A., Kanauzova A.A., Saveliev A.L. Modification of ethylene-propylene rubbers and rubbers based on them. Moscow: TsNIITENeftekhim, 1990, p. 69.
20. Kamenev Yu.G., Mironyuk V.P., Greshanovsky V.A. Influence of MVR of SKEP rubbers on their plastoelastic and technological properties. Kauchuk i rezina, 1973, no. 6, pp. 13–16.
21. Kisin K.V., Lovchikov V.A., Mironyuk V.P., Romanikhin V.B. Study of the microstructure of ethylene-propylene rubbers by ¹³C NMR. Kauchuk i rezina, 1981, no. 6, pp. 13–16.
22. Stereoregular rubbers. Ed. W. Saltman; trans. from English. Z.Z. Vysotsky. Moscow, 1981, vol. 1, 492 p.

23. Synthetic rubber. Ed. I.V. Garmonov. 2nd ed. Leningrad: Khimiya, 1983, 559 p.
24. Mironyuk V.P. Dependence of the vulcanization activity of SCEP on the nature of the third monomers. *Kauchuk i rezina*, 1991, no. 2, pp. 13–16.
25. Mironyuk V.P., Kurlyand S.K., Vasileva M.A., Afanasiev I.D. Influence of the degree of crystallinity of the copolymer of ethylene, propylene and ethyldenenorbornene (EPDM-E) on their mechanical properties. *Kauchuk i rezina*, 1977, no. 7, pp. 14–17.
26. Mironyuk V.P., Reikh V.N., Livshits I.A., Sukhotina T.M. Properties of ternary copolymers of ethylene, propylene and ethyldenenorbornene. *Kauchuk i rezina*, 1973, no. 1, pp. 7–10.
27. Mironyuk V.P., Sidorovich V.A. Influence of the molecular structure of ethylene-propylene rubbers on their elastic properties. *Kauchuk i rezina*, 1981, no. 3, pp. 8–10.
28. Shershnev V.A., Yulovskaya V.D. Problems of vulcanization in connection with the formation of network and phase structures in mixtures of elastomers. *Kauchuk i rezina*, 2000, no. 6, p. 16.
29. Bukhina M.F., Kurlyand S.K. Frost resistance of elastomers. Moscow: Khimiya, 1989, 176 p.
30. Zuev Yu.S., Degteva T.G. Service life of elastomers conditions. Moscow: Khimiya, 1986, 264 p.
31. Dick J.S. Rubber and resin: compounding, structure and testing. Trans. from Engl. Ed. V.A. Shershnev. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 620 p.
32. Rubber and resin. Science and technology. Ed. J. Mark, B. Erman, F. Eyrich; trans from Engl. Ed. A.A. Berlin, Yu.L. Morozov. Dolgoprudny: Intellect, 2011, 768 p.
33. Kuleznev V.N., Shershnev V.A. Chemistry and physics of polymers. Moscow: KolosS, 2007, 367 p.
34. Shuldeshov E.M. Sound-proof properties of aviation heatsound-proof materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-37-45.
35. Eliseev O.A., Naumov I.S., Smirnov D.N., Bryk Ya.A. Rubbers, sealants, fireproof and heat-shielding materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
36. Komissarzhevsky V.K., Kerber M.L. Polymer composite materials: structure, properties, application. St. Petersburg: Professiya, 2008, 560 p.
37. Kuznetsova V.A., Kozlova A.A., Zheleznyak V.G., Shapovalov G.G. Influence of elastomeric modifiers on properties of metal-polymeric compositions. *Trudy VIAM*, 2019, no. 8 (80), paper no. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-46-55.
38. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
39. Oreshko E.I., Erasov V.S., Grinevich D.V., Sershak P.V. Review of criteria of durability of materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126.

Информация об авторах

Чайкун Александр Михайлович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Юмашев Олег Борисович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сергеев Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander M. Chaykun, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Oleg B. Yumashev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.06.2022.

The article was submitted 27.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 30.08.2022.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ АКРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ (обзор)

И.А. Сарычев¹, А.В. Бутузов¹, Е.А. Серкова¹, Е.В. Долгова¹

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

Аннотация. Проведен обзор фотоотверждаемых акрилатных композиций, которые могут быть применены для широкого круга задач, в том числе и для 3D-печати. Рассмотрены основные (мет)акрилатные мономеры, олигомеры и разбавители, сомономеров и специальные добавки. Описано влияние структуры мономеров и активных разбавителей на свойства полимера. Приведены механизмы фотоинициирования и механизмы агентов переноса цепи. Обозначено влияние введения эпоксидных смол в состав фотоотверждаемых акрилатных композиций. Сделан вывод о возможностях широкой модификации таких композиций.

Ключевые слова: композиция, акрилат, мономер, олигомер, активный разбавитель, фотополимеризация, усадка, 3D-печать

Для цитирования: Сарычев И.А., Бутузов А.В., Серкова Е.А., Долгова Е.В. Фотоотверждаемые акрилатные композиции (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.

Scientific article

PHOTOCURABLE ACRYLATE COMPOSITIONS (review)

I.A. Sarychev¹, A.V. Butuzov¹, E.A. Serkova¹, E.V. Dolgova¹

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 review of photocurable acrylate compositions, which can be used for a wide range of tasks, including 3D printing, has been carried out. The main (meth)acrylate monomers, oligomers and diluents, comonomers and special additives are considered. The influence of the structure of monomers and active diluents on the properties of the polymer is described. The mechanisms of photoinitiation and the mechanisms of chain transfer agents are presented. The influence of the introduction of epoxy resins into the composition of photocurable acrylate compositions is indicated. The conclusion is made about the possibilities of wide modification of such compositions.

Keywords: composition, acrylate, monomer, oligomer, active diluent, photopolymerization, shrinkage, 3D printing

For citation: Sarychev I.A., Butuzov A.V., Serkova E.A., Dolgova E.V. Photocurable acrylate compositions (review). Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.

Введение

В настоящее время фотоотверждаемые акрилатные мономеры и олигомеры практически полностью заняли место основного и часто используемого класса соединений

с кратной связью для изготовления покрытий широкого спектра применения, заливочных составов, а также в качестве связующих для реставрационных материалов в стоматологии и для 3D-печати (прототипировании) [1].

Мировой рынок УФ-отверждаемых смол и композиций на их основе (включая олигомеры, мономеры, фотоинициаторы и различные добавки) оценивался в 2019 г. в 4,27 млрд долл. США и по прогнозам достигнет к 2027 г. 8,66 млрд долл. США [2]. Поэтому интерес исследователей к области фотоотверждаемых смол постоянно возрастает.

На протяжении последних лет большое количество научных работ посвящено разработке и модификации фотоотверждаемых акрилатных композиций для применения в области аддитивных технологий [3, 4]. Фотоотверждаемые акрилатные композиции содержат в своем составе акриловые или метакриловые мономеры, активные разбавители, различные добавки и, наконец, фотоинициатор, который и позволяет реализовать отверждение композиции [5].

Фотополимеризация – метод отверждения жидкой акрилатной композиции за короткий промежуток времени при воздействии на нее электромагнитного излучения (чаще всего ультрафиолетового света) [6]. Фотополимеризация, по сравнению с другими методами превращения мономеров в высокомолекулярные соединения, применяемыми в химии полимеров [7], отличается рядом важных преимуществ. Энергия $6,022 \cdot 10^{23}$ фотонов (эквивалент 1 моль вещества) при длине волны в 365 нм в 130 раз больше, чем тепловая энергия, которую может дать отверждение при комнатной температуре (25 °C) [8]. Процесс расщепления связи с образованием радикалов и полимеризация мономеров происходят сразу же после облучения даже при комнатной температуре. Кроме того, энергия фотонов может быть сообщена только определенным светоабсорбирующим молекулам (хромофорам), в отличие от тепловой энергии конвекционного нагрева, которая передается всей реакционной смеси [9]. Это ключевое свойство обеспечивает возможность контролировать процесс полимеризации путем избирательной засветки части фотоотверждаемой композиции, что широко используется в области аддитивных технологий [10–12].

Другим важным свойством фотоотверждаемых акрилатных композиций является их низкая вязкость, которая позволяет исключить из состава композиции органические растворители, а отсутствие необходимости нагрева в процессе фотополимеризации снижает количество выделяющихся летучих органических соединений в атмосферу, тем самым повышая гигиену труда и снижая негативное влияние на экологию [13].

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Мономеры и активные разбавители

Фотоотверждаемые композиции на основе акриловых и метакриловых мономеров могут отверждаться различными источниками светового облучения. Такие композиции применяются во многих областях – например, для трехмерной печати изделий с памятью формы [15], получения силикоксансодержащих полимеров с гибридной органико-неорганической сеткой [16], высокоэластичных полимеров [17], в медицине, а также в качестве других материалов с уникальными свойствами для широкого спектра применения [18–20].

В состав фотоотверждаемых акрилатных композиций входят: мономеры и активные разбавители, обеспечивающие реологические свойства неотвержденной смолы

и физико-механические свойства отвержденной композиции; фотоинициаторы, позволяющие отверждать композицию с заданной скоростью и глубиной конверсии; сомономеры, которые используют при необходимости получения материалов с улучшенными свойствами, а также специальные добавки, продлевающие срок хранения композиций.

На рис. 1 приведены наиболее распространенные в 3D-печати метакриловые мономеры и олигомеры: полиэтиленгликоль диакрилат (PEGDA) [21, 22], уретандиметакрилат (UDMA) [23, 24], триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA) [25, 26], бисфенол А глицидил метакрилат (Bis-GMA) [25, 26], диакрилат этоксила бисфенола А (Bis-EDA) [27] и уретандиметакрилат диглицидилового эфира бисфенола А (U-DMA) [28].

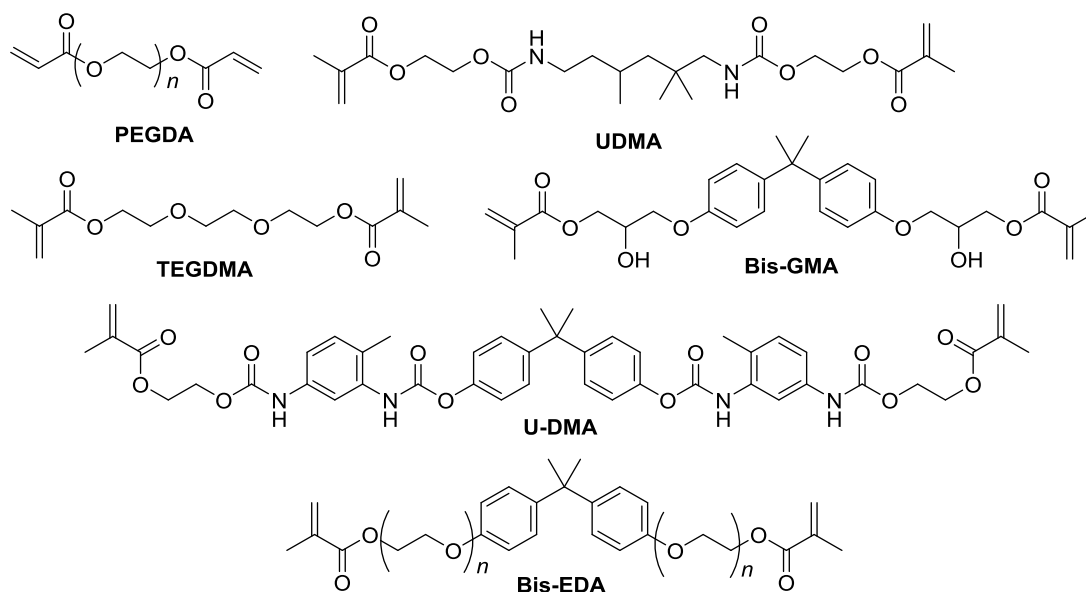


Рис. 1. Структурные формулы (мет)акриловых мономеров и олигомеров, используемых в аддитивном производстве

Хотя метакриловые мономеры в присутствии инициаторов без особых проблем отверждаются под действием светового облучения с образованием трехмерной сетки, они обладают определенными недостатками. Одним из недостатков является то, что такие связующие склонны к образованию значительной усадки после полимеризации [29]. Индивидуальные фотоотверждаемые (мет)акрилатные смолы склонны к гелеобразованию при достаточно низкой конверсии, которая зависит, в том числе, и от функциональности мономера. Быстрое гелеобразование и наступающие вследствие него стерические затруднения приводят к блокированию внутри сетки полимера значительного количества неотвержденной смолы, а последующая фотополимеризация за пределами точки гелеобразования приводит к росту усадочного напряжения [30].

Величина усадки полимера варьируется в зависимости от выбранных мономеров и олигомеров и их молекулярной структуры. Акрилаты с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в своей структуре имеют меньшую усадку в сравнении с алифатическими акрилатами, например TEGDMA [31]. Связанные с усадкой остаточные напряжения приводят к деформации изделия в процессе аддитивного производства. Однако выработано несколько подходов, позволяющих уменьшить усадку при фотополимеризации. Одним из таких решений может быть использование олигомерных или высокомолекулярных акрилатов с небольшим количеством реакционных групп, введение которых в состав фотоотверждаемой композиции позволяет снизить усадку

при фотополимеризации [32]. С другой стороны, введение в состав композиции высокомолекулярных смол влечет за собой увеличение ее вязкости, что, в свою очередь, требует наличия подогрева связующего в процессе аддитивного производства.

В виду высокой вязкости базовых акрилатных мономеров вязкость фотоотверждаемых композиций может быть неподходящей для определенного применения – например, для высокоточной 3D-печати. С целью снижения вязкости фотоотверждаемых композиций и ее регулирования в их состав вводят различные активные разбавители [33].

Благодаря хорошей механической прочности наиболее часто используемые фотоотверждаемые связующие базируются на метакрилатных смолах на основе уретанакрилатов (UDMA) и диглицидилового эфира бисфенола А (Bis-GMA), которые синтезируют из олигомерных прекурсоров, а вязкость фотоотверждаемой композиции зачастую оказывается слишком высока для 3D-печати. Кроме того, высокая вязкость акрилатной композиции при фотополимеризации не позволяет быстро достичь гелеобразования, что также является негативным фактором. Для ускорения процесса фотополимеризации и снижения вязкости композиций используют следующие низковязкие алифатические активные разбавители, такие как дипропиленгликоля диакрилат (DPGDA), триметилпропан триакрилат (TTA), пентаэритрит тетраакрилат (PETA), дициклопентадиена диакрилат (DCPDA), гександиол диакрилат (HDDA) и трис[2-(акрилоил)этил]изоцианурат (TAEI). Структурные формулы активных разбавителей показаны на рис. 2 [33].

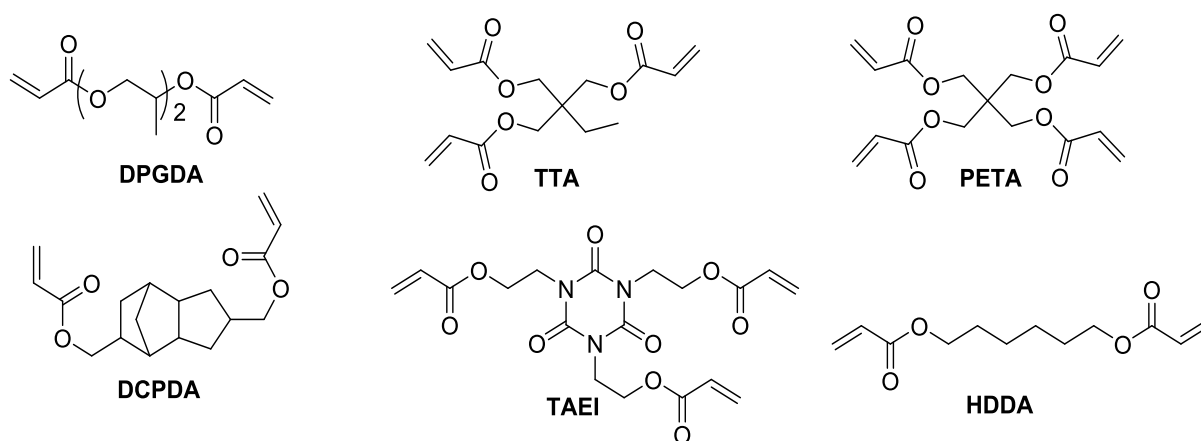


Рис. 2. Структурные формулы наиболее часто используемых в 3D-печати активных разбавителей

Активные разбавители способны не только регулировать вязкость фотоотверждаемых композиций, но и увеличивать механические свойства полимера [34]. Так, активный разбавитель (TAEI), содержащий гетероцикл в своей структуре, улучшает механические свойства (ударную вязкость и модуль упругости) [35], а разбавитель DCPDA уменьшает усадку полимера [36], тогда как добавление активного разбавителя TEGDMA в фотоотверждаемую композицию на основе диметакрилата бисфенола А, наоборот, приводит к увеличению усадки в полимере [31].

В качестве активного разбавителя высоковязких метакрилатных смол могут быть использованы N-винилпирролидон [37], который в процессе фотополимеризации реагирует с метакрилатной мономерной основой по кратной связи, или тетрагидрофуруфуриловый метакрилат [38].

Сомономеры фотоотверждаемых акрилатных композиций

Большинство фотоотверждаемых композиций базируются на использовании в качестве основы многофункциональных (мет)акрилатов – например, три- и тетраакрилатов, которые характеризуются наличием автоускорения в начале фазы роста цепи при свободнорадикальной полимеризации. Большая длина кинетической цепи способствует получению хрупкой и неоднородносшитой сетки, а полученный полимер будет обладать низкими эксплуатационными свойствами [30].

Использование различных типов смол в составе светоотверждаемых композиций с разной скоростью полимеризации является удобным способом снижения усадки и повышения прочности полимера. Известно, что фотоотверждаемые композиции, содержащие высокореакционноспособные акрилаты, могут претерпевать большие деформации из-за неравномерной усадки. Светоотверждаемые акрилатные композиции с менее реакционноспособными мономерами (например, метакрилатами) обладают значительно более низкими деформациями после отверждения [22].

Перспективным подходом к снижению усадки полимера является введение в состав акрилатной композиции эпоксидных смол. Составы на основе акрилатов и эпоксидов полимеризуются по различным механизмам и практически не реагируют друг с другом, а полученные эпоксиакрилатные полимеры не являются сополимерами, обладая структурой с взаимопроникающими сетками [39], в отличие от составов на основе акрилатов и метакрилатов.

Исследование композиции, состоящей из диакрилата диглицидилового эфира бисфенола А и циклоалифатической эпоксидной смолы Araldite CY-179 с радикальным и катионным фотоинициаторами, показало, что полимеризация значительной части эпоксидного компонента композиции протекает гораздо позже времени непосредственного облучения светом за счет индуцированной катионной полимеризации [39]. Преимуществом таких гибридных фотоотверждаемых эпоксиакрилатных композиций является значительное снижение негативного ингибирования радикалов кислородом, образующихся при световом облучении.

Фотоотверждаемые акрилатные композиции также могут содержать гибридные эпоксиакрилатные мономеры – глицидилметакрилат (GMA) и 3,4-эпоксициклогексилметилметакрилат (ECMA) [40].

Инициаторы

В процессе полимеризации под действием светового облучения реакции протекают по радикальному или катионному механизмам в зависимости от выбранного типа фотоинициатора. Выбор инициатора, в свою очередь, зависит от типа мономерной основы композиции и требуемой скорости фотополимеризации. Инициирование происходит посредством энергии светового облучения, после поглощения которого фотоинициатор или фотоинициирующая система образуют реакционноспособные химические соединения [41]. Источниками света могут быть различные устройства – ртутные и ксеноновые лампы, лазеры или светодиодные источники. Длины волн их фотонов могут находиться в УФ-области (190–400 нм), в области видимого света (400–700 нм) или инфракрасном диапазоне (700–1000 нм) [42].

При распаде фотоинициаторов происходит достаточно быстрое образование радикалов, вследствие чего радикальные фотоинициаторы нашли широкое применение в стереолитографии. Они могут быть отнесены к двум типам по классификации Норриша [43]. Инициаторы I типа представляют собой индивидуальные соединения, которые под световым облучением соответствующей длины волны расщепляются на фрагменты радикалов. Бензилкетали являются типичными инициаторами I типа, работающими при

длине волны $\sim(350\text{--}360)$ нм. На рис. 3 показан механизм фоторасщепления 2-бензоил-2-пропанола – распространенного инициатора I типа.

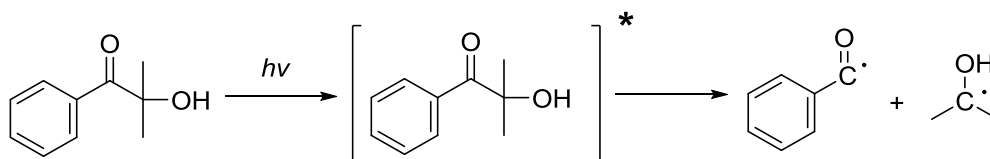


Рис. 3. Механизм фоторасщепления 2-бензоил-2-пропанола

Другие фотоинициаторы I типа (рис. 4) подвергаются аналогичным реакциям расщепления под действием света – например, такие как Irgacure 369, Irgacure 184, Irgacure 651 и др. [44].

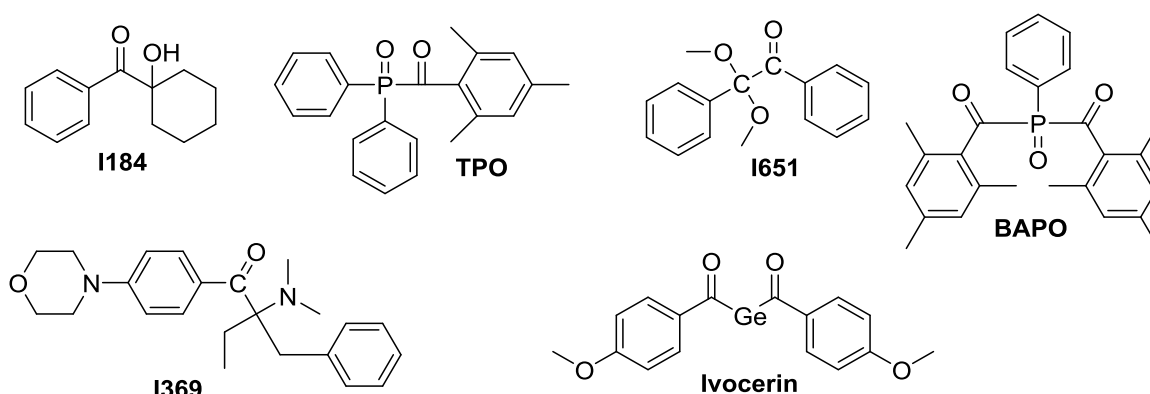


Рис. 4. Структурные формулы наиболее часто используемых фотоинициаторов I типа

Оксиды ацилфосфинов BAPO и TPO на рис. 4 представляют собой другой класс радикальных фотоинициаторов I типа и используются для фотоотверждения акрилатных композиций устройствами, генерирующими более длинноволновый свет – например, они используются в аддитивном производстве по технологии DLP (~ 400 нм) [45]. Новое поколение длинноволновых германиевых фотоинициаторов типа Ivocerin (рис. 4) обладает хорошими иницирующими свойствами, поскольку под действием света атом германия отщепляется от карбонильной группы, позволяя отвердить даже высоконаполненные акрилатные композиции [46].

Фотоинициаторы II типа представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из светопоглощающей молекулы (сенсibilизатора) с соинициатором (синергистом). Механизм образования радикалов фотоинициаторов II типа показан на рис. 5.

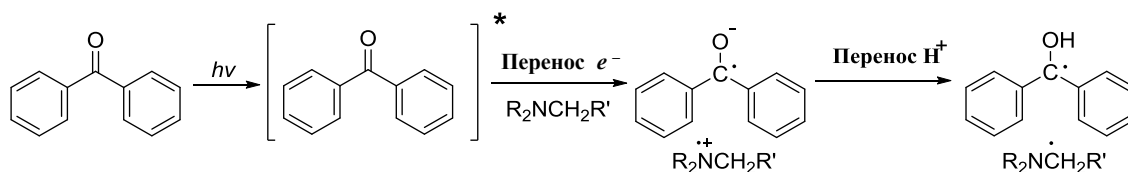


Рис. 5. Механизм образования радикалов фотоинициаторов II типа

При световом облучении синергист отдает атом водорода сенсibilизатору, образуя в результате иницирующий радикал. В качестве синергистов инициаторов II типа

чаще всего используют третичные амины с одним или более алкильным заместителем [47]. Третичные амины реагируют с сенсibilизатором, перенося электрон от неподеленной пары амина к кетону, после чего следует перенос протона от аминорадикала-катиона к радикалу-аниону инициатора. Последняя стадия является лимитирующей, поскольку перенос электрона является обратимой реакцией.

Фотополимеризация под действием катионных инициаторов известна с 1970-х гг. Разработки в этой области были предложены с целью нивелировать недостатки, присущие радикальным инициаторам. Первыми катионными фотоинициаторами были соли иодония с ненуклеофильными противоионами (BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-) (рис. 6) [48].



Рис. 6. Химические структуры катионных фотоинициаторов и схема получения кислоты Бренстеда

Эти соединения термически стабильны, но под действием УФ-излучения распадаются, образуя смеси катионов, радикалов-катионов, а также интермедиатных радикалов. В дальнейшем реакции этих продуктов с растворителем или мономером приводят к получению суперкислоты HMX_n (рис. 6), которая действует как основной инициатор катионной полимеризации [49]. Вскоре после открытия диарилйодониевых фотоинициаторов были синтезированы соли триарилсульфония, которые проявляют аналогичную способность инициировать фотополимеризацию [50].

Вместе с инициаторами катионного типа возможно использование инициаторов I типа. При совместном использовании радикальные интермедиаты вторых могут прореагировать с сульфониевыми или йодониевыми инициаторами, и в результате реакции образуются инициирующие радикал-катионы. Катионную полимеризацию можно индуцировать даже при помощи видимого света, используя в составе композиции металлоценовый инициатор Irgacure 261.

Специальные добавки

Введение в состав полимерных связующих и композиций различных функциональных добавок позволяет регулировать их свойства [51].

Фотоотверждаемые акрилатные композиции содержат в своем составе различные добавки. Для увеличения срока хранения композиций и предотвращения быстрого гелеобразования при фотополимеризации требуется введение ингибиторов радикалов (стабилизаторов), среди которых наиболее часто используемыми являются бутилгидрокситолуол (ВНТ) и монометилловый эфир гидрохинона (МЕНQ), структурные формулы которых показаны на рис. 7.

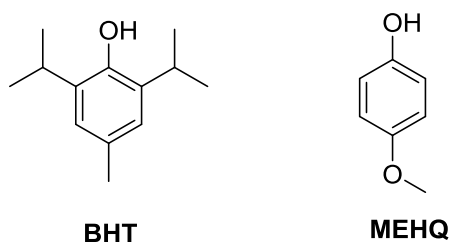


Рис. 7. Структурные формулы наиболее часто используемых стабилизаторов

Эти стабилизаторы обычно используются в концентрации от 50 до 200 миллионных долей [52].

Поскольку фотоотвержденные композиции на основе (мет)акрилатов обладают высокой хрупкостью (из-за неоднородной структуры и высокосшитой сетки), были предприняты усилия для улучшения ее однородности.

Регулировать строение образующегося при фотополимеризации полимера можно с помощью агентов передачи цепи, которые широко используются для различных линейных полимеров [53]. Введение в состав фотоотверждаемой акрилатной композиции агентов переноса цепи показало способность управлять плотностью сшитой сетки полимера, средней длиной кинетической цепи и распределением поперечных связей вдоль полимерной цепи, что в конечном счете позволяет получить более однородную структуру полимера с пониженной хрупкостью [54]. Добавление в состав фотоотверждаемого связующего β -аллилсульфона позволяет регулировать длину цепи посредством реакции передачи цепи (рис. 8).

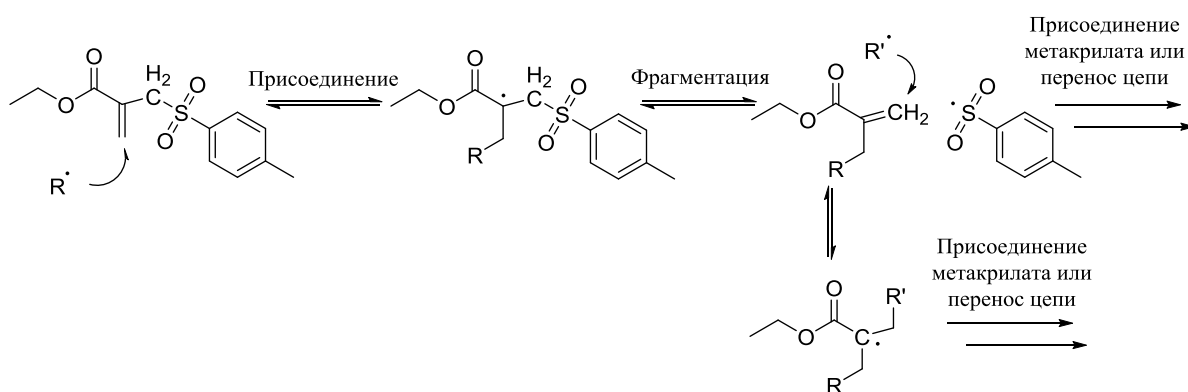


Рис. 8. Механизм переноса цепи для активированного этиловым эфиром β -аллилсульфона

Использование механизма «присоединения–фрагментации» приводит к образованию однородносшитой сетки, а полученный из таких фотоотверждаемых композиций полимер обладает повышенной прочностью. Передача цепи по данному механизму уменьшает напряжение усадки, наблюдаемое при свободнорадикальной фотополимеризации [55]. Добавление β -аллилсульфонов в (мет)акрилатные композиции не приводит к сокращению срока хранения связующего. Однако при добавлении таких соединений и особенностей механизма полимеризации общая продолжительность отверждения связующего оказывается больше, что может быть нежелательно для 3D-печати, которая требует высокой скорости фотополимеризации. Для решения этой проблемы синтезирован другой агент передачи цепи – этил-2-(тозилокси)акрилатвинилсульфонат, активированный этиловым эфиром. Добавление в состав фотоотверждаемой композиции на

основе диметакрилатов UDMA и 1,10-декандиолдиметакрилата с фотоинициатором Ivocerin привело к образованию прочных полимеров при высокой скорости полимеризации при 3D-печати [56].

Известно, что кислород оказывает ингибирующее действие на свободнорадикальную полимеризацию фотоотверждаемых (мет)акрилатных композиций [57]. Решить эту проблему можно при помощи различных добавок – например, третичных аминов или трифенилфосфина [58]. Однако добавление третичных аминов не подходит для фотоотверждаемых акрилатных связующих, содержащих в своем составе эпоксидные смолы, из-за ингибирующего действия третичного амина на катионную полимеризацию [56].

Заключения

Фотоотверждаемые акрилатные композиции – это сложные по составу системы, содержащие различные функциональные добавки. Среди многообразия реакционно-способных акрилатных соединений наиболее часто используемыми являются акрилаты на основе диглицидилового эфира бисфенола А и различных гликолей, а также акрилаты на основе уретанов, которые образуют межмолекулярные водородные связи, а полимеры на их основе обладают повышенной прочностью при растяжении. Полимеры на основе олигомерных и разветвленных акрилатов характеризуются меньшей усадкой при отверждении и повышенной ударной вязкостью по сравнению с композициями, основанными на мономерах с небольшой молекулярной массой.

Введение в состав акрилатных композиций активных разбавителей позволяет снизить вязкость и повысить механические свойства полимера. Высокая скорость полимеризации (мет)акрилатных композиций требует тщательного подхода к выбору фотоинициатора или фотоиницирующей системы для достижения требуемой скорости фотополимеризации и молекулярной структуры полимера, принимая во внимание длину волны доступного источника светового облучения. С помощью введения сомономеров и специальных добавок в состав акрилатных композиций также можно влиять на структуру полимера и получать полимеры с заданными свойствами. Например, агенты переноса цепи могут эффективно регулировать строение акрилатного полимера при фотополимеризации, обеспечивая получение более однородного полимера с высокой ударной вязкостью и модулем упругости, так же как и полимеры на основе эпоксиакрилатных фотоотверждаемых композиций с взаимопроникающими сетками.

Таким образом, выбор мономерной основы, фотоинициаторов и специальных добавок для создания фотоотверждаемых акрилатных композиций зависит от области предполагаемого использования полимера, и их состав может варьироваться в широких пределах.

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

Список источников

1. Внук В.В., Камаев С.В., Марков М.А., Черобыло С.А. Особенности изготовления моделей из многокомпонентных фотополимеров методом лазерной стереолитографии // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
2. UV Curable Resins&Formulated Products Market Size | Share | Forecast. URL: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/uv-curable-resins-formulated-products-market> (дата обращения: 07.06.2022).
3. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.

4. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
5. Bednarczyk P., Irska I., Gziut K., Ossowicz-Rupniewska P. Novel Multifunctional Epoxy (Meth)Acrylate Resins and Coatings Preparation via Cationic and Free-Radical Photopolymerization // *Polymers*. 2021. No. 13. P. 1718. DOI: 10.3390/polym13111718.
6. Manmeet K., Srivastava A.K. Photopolymerization: A review // *Journal of Macromolecular Science. Part C*. 2002. No. 42 (4). P. 481–512. DOI: 10.1081/MC-120015988.
7. 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.
8. Chatani S., Kloxin C.J., Bowman C.N. The power of light in polymer science: Photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties // *Polymer Chemistry*. 2014. No. 5. P. 2187–2201. DOI: 10.1039/C3PY01334K.
9. Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C. Seeing the light: Advancing materials chemistry through photopolymerization // *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. No. 58. P. 5170–5189. DOI: 10.1002/anie.201805473.
10. Photopolymer composition for 3D printing: pat. 9902860 US; filed 30.08.16; publ. 01.03.18.
11. Photocurable resin composition for Stereolithography 3D printing: pat. 101980037 KR; filed 14.03.17; publ. 29.08.19.
12. Photocurable material composition and cured product thereof: pat. 20200157258 US; filed 09.08.13; publ. 10.02.14.
13. Sandmeier M., Paunović N., Conti R. et al. Solvent-Free Three-Dimensional Printing of Biodegradable Elastomers Using Liquid Macrophotoinitiators // *Macromolecules*. 2021. No. 54 (17). P. 7830–7839. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00856.
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. Zarek M., Layani M., Cooperstein I. et al. 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices // *Advance Materials*. 2016. No. 28. P. 4449–4454. DOI: 10.1002/adma.201503132.
16. Palaganas J., de Leon A.C., Mangadlao J. et al. Facile Preparation of Photocurable Siloxane Composite for 3D Printing // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017. No. 302 (5). P. 1–9. DOI: 10.1002/mame.201600477.
17. Patel D.K., Sakhaei A.H., Layani M. et al. Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing // *Advance Materials*. 2017. No. 29. P. 1–7. DOI: 10.1002/adma.201606000.
18. Stassi S., Fantino E., Calmo R. et al. Polymeric 3D Printed Functional Microcantilevers for Biosensing Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. No. 9 (22). P. 19193–19201. DOI: 10.1021/acsami.7b04030.
19. Gou M., Qu X., Zhu W. et al. Bio-Inspired Detoxification Using 3D-Printed Hydrogel Nanocomposites // *Nature Communications*. 2014. No. 5. P. 3774. DOI: 10.1038/ncomms4774.
20. Каблов Е.Н., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Мекалина И.В. Особенности релаксационного поведения полимерных стекол на основе полиметилметакрилата и их учет при прочностном расчете авиационного остекления // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. № 9. С. 2–9.
21. Chiappone A., Fantino E., Roppolo I. et al. 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol–Gel Technique // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. No. 8. P. 5627–5633. DOI: 10.1021/acsami.5b12578.
22. Warner J., Soman P., Zhu W. et al. Design and 3D Printing of Hydrogel Scaffolds with Fractal Geometries // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2016. No. 2. P. 1763–1770. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00140.

23. Liska R., Schuster M., Inführ R. et al. Photopolymers for Rapid Prototyping // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2007. No. 4. P. 505–510. DOI: 10.1007/s11998-007-9059-3.
24. Yue J., Zhao P., Gerasimov J.Y. et al. 3D-Printable Antimicrobial Composite Resins // *Advanced Functional Materials*. 2015. No. 25. P. 6756–6767. DOI: 10.1002/adfm.201502384.
25. Al Mousawi A., Dumur F., Garra P. et al. Carbazole Scaffold Based Photoinitiator/Photoredox Catalysts: Toward New High-Performance Photoinitiating Systems and Application in LED Projector 3D Printing Resins // *Macromolecules*. 2017. No. 50. P. 2747–2758. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00210.
26. Al Mousawi A., Garra P., Schmitt M. et al. 3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis // *Macromolecules*. 2018. No. 51. P. 4633–4641. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00979.
27. Credi C., Fiorese A., Tironi M. et al. 3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. No. 8. P. 26332–26342. DOI: 10.1021/acsami.6b08880.
28. (Meth)Acrylates Containing Urethane Groups: pat. 5658712 US; filed 09.08.93; publ. 19.08.97.
29. Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model // *Polymer*. 2011. No. 52. P. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.
30. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review // *Polymer Chemistry*. 2016. No. 7. P. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
31. Kim L.U., Kim J.W., Kim C.K. Effects of Molecular Structure of the Resins on the Volumetric Shrinkage and the Mechanical Strength of Dental Restorative Composites // *Biomacromolecules*. 2006. No. 7. P. 2680–2687. DOI: 10.1021/bm060453h.
32. Moraes R.R., Garcia J.W., Barros M.D. et al. Control of Polymerization Shrinkage and Stress in Nanogel-Modified Monomer and Composite Materials // *Dental Materials*. 2011. No. 27. P. 509–519. DOI: 10.1016/j.dental.2011.01.006.
33. Liquid, Radiation-Curable Composition, Especially for Stereolithography: pat. 5972563 US; filed 29.07.96; publ. 26.10.99.
34. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
35. Stereolithography Resin Compositions and Three-Dimensional Objects Made Therefrom: pat. 8980971 US; filed 21.05.13; publ. 28.11.13.
36. Photosensitive Compositions: pat. 5476748 US; filed 14.12.93; publ. 19.12.95.
37. Method of Forming a Three-Dimensional Object by Stereolithography and Composition Therefore: pat. 4942001 US; filed 31.10.89; publ. 17.07.90.
38. Zhang Y., Li Y., Thakur V.K. et al. Bio-based reactive diluents as sustainable replacements for styrene in MAESO resin // *RSC Advances*. 2018. No. 8. P. 13780. DOI: 10.1039/c8ra00339d.
39. Decker C., Viet T.T., Decker D., Weber-Koehl E. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems // *Polymer*. 2001. No. 42. P. 5531–5541. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00065-9.
40. Cai Y., Jessop J.L.P. Decreased Oxygen Inhibition in Photopolymerized Acrylate/Epoxy Hybrid Polymer Coatings as Demonstrated by Raman Spectroscopy // *Polymer*. 2006. No. 47. P. 6560–6566. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.031.
41. Lalevée J., Tehfe M.A., Dumur F. et al. Light-Harvesting Organic Photoinitiators of Polymerization // *Macromolecular Rapid Communications*. 2013. No. 34. P. 239–245. DOI: 10.1002/marc.201200578.
42. Wiersma D. The Smallest Random Laser // *Nature*. 2000. No. 406. P. 133–135. DOI: 10.1038/35018184.
43. Green W.A. Industrial Photo initiators: A Technical Guide. CRC Press: Boca Raton, 2010. 302 p.
44. Rapid Prototyping Resin Compositions: pat. 8293810 US; filed 29.08.05; publ. 23.10.12.

45. Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisacylphosphine Oxide: pat. 5472992 US; filed 28.04.94; publ. 05.12.95.
46. Fodran E., Koch M., Menon U. Mechanical and Dimensional Characteristics of Fused Deposition Modeling Build Styles // SFF Symposium Proceedings. 1996. P. 419–442.
47. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A., Yu D., Armstrong D.A. C–H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies // Journal of the American Chemical Society. 1997. No. 119. P. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
48. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 1999. No. 37. P. 4241–4254. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19991201)37:23<4241::AID-POLA1>3.0.CO;2-R.
49. Fouassier J.-P., Lalevée J. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. 490 p.
50. Crivello J.V., Lam J.H.W. Photoinitiated Cationic Polymerization with Triarylsulfonium Salts // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1996. No. 34. P. 32331–3253. DOI: 10.1002/pola.1996.873.
51. Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Сарычев И.А., Вавилова М.И. Влияние винифлекса российского и китайского производства на свойства связующего ВФТ и стеклотекстолита на его основе // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
52. Curable Composition: pat. 8362148 US; filed 12.03.08; publ. 29.01.13.
53. Peer G., Eibel A., Gorsche C. et al. Ester-Activated Vinyl Ethers as Chain Transfer Agents in Radical Photopolymerization of Methacrylates // Macromolecules. 2019. No. 52 (7), pp. 2691–2700.
54. Gorsche C., Koch T., Moszner N., Liska R. Exploring the Benefits of β -Allyl Sulfones for More Homogeneous Dimethacrylate Photopolymer Networks // Polymer Chemistry. 2015. No. 6. P. 2038–2047. DOI: 10.1039/C4PY01582G.
55. Gauss P., Ligon-Auer S.C., Griesser M. et al. The Influence of Vinyl Activating Groups on β -Allyl Sulfone-Based Chain Transfer Agents for Tough Methacrylate Networks // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2016. No. 54. P. 1417–1427. DOI: 10.1002/pola.27993.
56. Gorsche C., Seidler K., Knaack P. et al. Rapid Formation of Regulated Methacrylate Networks Yielding Tough Materials for Lithography-Based 3D Printing // Polymer Chemistry. 2016. No. 7. P. 2009–2014. DOI: 10.1039/C5PY02009C.
57. Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities // Macromolecules. 2010. No. 43. P. 6245–6260. DOI: 10.1021/ma1007545.
58. Photosensitive Compositions Useful in Three-Dimensional Part-Building and Having Improved Photospeed: pat. 5418112 US; filed 10.11.93; publ. 23.05.95.

References

1. Vnuk V.V., Kamayev S.V., Markov M.A., Cherebylo S.A. Features of parts fabrication by using multicomponent resins by laser stereolithography. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 4 (53), pp. 31–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
2. UV Curable Resins&Formulated Products Market Size | Share | Forecast. Available at: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/uv-curable-resins-formulated-products-market> (accessed: June 07, 2022).
3. Kablov E.N. Additive technologies – the dominant of the national technological initiative. Intellect i tekhnologii, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
4. Kablov E.N. Present and future of additive technologies. Metally Evrazii, 2017, no. 1, pp. 2–6.
5. Bednarczyk P., Irska I., Gziut K., Ossowicz-Rupniewska P. Novel Multifunctional Epoxy (Meth)Acrylate Resins and Coatings Preparation via Cationic and Free-Radical Photopolymerization. Polymers, 2021, no. 13, pp. 1718. DOI: 10.3390/polym13111718.
6. Manmeet K., Srivastava A.K. Photopolymerization: A review. Journal of Macromolecular Science. Part C, 2002, no. 42 (4), pp. 481–512. DOI: 10.1081/MC-120015988.
7. 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.

8. Chatani S., Kloxin C.J., Bowman C.N. The power of light in polymer science: Photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties. *Polymer Chemistry*, 2014, no. 5, pp. 2187–2201. DOI: 10.1039/C3PY01334K.
9. Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C. Seeing the light: Advancing materials chemistry through photopolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, no. 58, pp. 5170–5189. DOI: 10.1002/anie.201805473.
10. Photopolymer composition for 3D printing: pat. 9902860 US; filed 30.08.16; publ. 01.03.18.
11. Photocurable resin composition for Stereolithography 3D printing: pat. 101980037 KR; filed 14.03.17; publ. 29.08.19.
12. Photocurable material composition and cured product thereof: pat. 20200157258 US; filed 09.08.13; publ. 10.02.14.
13. Sandmeier M., Paunović N., Conti R. et al. Solvent-Free Three-Dimensional Printing of Biodegradable Elastomers Using Liquid Macrophotoinitiators. *Macromolecules*, 2021, no. 54 (17), pp. 7830–7839. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00856.
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. Zarek M., Layani M., Cooperstein I. et al. 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices. *Advance Materials*, 2016, no. 28, pp. 4449–4454. DOI: 10.1002/adma.201503132.
16. Palaganas J., de Leon A.C., Mangadlao J. et al. Facile Preparation of Photocurable Siloxane Composite for 3D Printing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, no. 302 (5), pp. 1–9. DOI: 10.1002/mame.201600477.
17. Patel D.K., Sakhaei A.H., Layani M. et al. Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing. *Advance Materials*, 2017, no. 29, pp. 1–7. DOI: 10.1002/adma.201606000.
18. Stassi S., Fantino E., Calmo R. et al. Polymeric 3D Printed Functional Microcantilevers for Biosensing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, no. 9 (22), pp. 19193–19201. DOI: 10.1021/acsami.7b04030.
19. Gou M., Qu X., Zhu W. et al. Bio-Inspired Detoxification Using 3D-Printed Hydrogel Nanocomposites. *Nature Communications*, 2014, no. 5, pp. 3774. DOI: 10.1038/ncomms4774.
20. Kablov E.N., Yakovlev N.O., Kharitonov G.M., Mekalina I.V. Features of the relaxation behavior of polymer glasses based on polymethyl methacrylate and their consideration in the strength calculation of aviation glazing. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2016, no. 9, pp. 2–9.
21. Chiappone A., Fantino E., Roppolo I. et al. 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol–Gel Technique. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, no. 8, pp. 5627–5633. DOI: 10.1021/acsami.5b12578.
22. Warner J., Soman P., Zhu W. et al. Design and 3D Printing of Hydrogel Scaffolds with Fractal Geometries. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2016, no. 2, pp. 1763–1770. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00140.
23. Liska R., Schuster M., Inführ R. et al. Photopolymers for Rapid Prototyping. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2007, no. 4, pp. 505–510. DOI: 10.1007/s11998-007-9059-3.
24. Yue J., Zhao P., Gerasimov J.Y. et al. 3D-Printable Antimicrobial Composite Resins. *Advanced Functional Materials*, 2015, no. 25, pp. 6756–6767. DOI: 10.1002/adfm.201502384.
25. Al Mousawi A., Dumur F., Garra P. et al. Carbazole Scaffold Based Photoinitiator/Photoredox Catalysts: Toward New High-Performance Photoinitiating Systems and Application in LED Projector 3D Printing Resins. *Macromolecules*, 2017, no. 50, pp. 2747–2758. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00210.
26. Al Mousawi A., Garra P., Schmitt M. et al. 3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis. *Macromolecules*, 2018, no. 51, pp. 4633–4641. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00979.

27. Credi C., Fiorese A., Tironi M. et al. 3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, no. 8, pp. 26332–26342. DOI: 10.1021/acsami.6b08880.
28. (Meth)Acrylates Containing Urethane Groups: pat. 5658712 US; filed 09.08.93; publ. 19.08.97.
29. Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model. *Polymer*, 2011, no. 52, pp. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.
30. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review. *Polymer Chemistry*, 2016, no. 7, pp. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
31. Kim L.U., Kim J.W., Kim C.K. Effects of Molecular Structure of the Resins on the Volumetric Shrinkage and the Mechanical Strength of Dental Restorative Composites. *Biomacromolecules*, 2006, no. 7, pp. 2680–2687. DOI: 10.1021/bm060453h.
32. Moraes R.R., Garcia J.W., Barros M.D. et al. Control of Polymerization Shrinkage and Stress in Nanogel-Modified Monomer and Composite Materials. *Dental Materials*, 2011, no. 27, pp. 509–519. DOI: 10.1016/j.dental.2011.01.006.
33. Liquid, Radiation-Curable Composition, Especially for Stereolithography: pat. 5972563 US; filed 29.07.96; publ. 26.10.99.
34. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 6, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
35. Stereolithography Resin Compositions and Three-Dimensional Objects Made Therefrom: pat. 8980971 US; filed 21.05.13; publ. 28.11.13.
36. Photosensitive Compositions: pat. 5476748 US; filed 14.12.93; publ. 19.12.95.
37. Method of Forming a Three-Dimensional Object by Stereolithography and Composition Therefor: pat. 4942001 US; filed 31.10.89; publ. 17.07.90.
38. Zhang Y., Li Y., Thakur V.K. et al. Bio-based reactive diluents as sustainable replacements for styrene in MAESO resin. *RSC Advances*, 2018, no. 8, pp. 13780. DOI: 10.1039/c8ra00339d.
39. Decker C., Viet T.T., Decker D., Weber-Koehl E. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer*, 2001, no. 42, pp. 5531–5541. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00065-9.
40. Cai Y., Jessop J.L.P. Decreased Oxygen Inhibition in Photopolymerized Acrylate/Epoxy Hybrid Polymer Coatings as Demonstrated by Raman Spectroscopy. *Polymer*, 2006, no. 47, pp. 6560–6566. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.031.
41. Lalevée J., Tehfe M.A., Dumur F. et al. Light-Harvesting Organic Photoinitiators of Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, no. 34, pp. 239–245. DOI: 10.1002/marc.201200578.
42. Wiersma D. The Smallest Random Laser. *Nature*, 2000, no. 406, pp. 133–135. DOI: 10.1038/35018184.
43. Green W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. CRC Press: Boca Raton, 2010, 302 p.
44. Rapid Prototyping Resin Compositions: pat. 8293810 US; filed 29.08.05; publ. 23.10.12.
45. Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisaclyphosphine Oxide: pat. 5472992 US; filed 28.04.94; publ. 05.12.95.
46. Fodran E., Koch M., Menon U. Mechanical and Dimensional Characteristics of Fused Deposition Modeling Build Styles. *SFF Symposium Proceedings*, 1996, pp. 419–442.
47. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A., Yu D., Armstrong D.A. C–H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, no. 119, pp. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
48. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1999, no. 37, pp. 4241–4254. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19991201)37:23<4241::AID-POLA1>3.0.CO;2-R.
49. Fouassier J.-P., Lalevée J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, 490 p.

50. Crivello J.V., Lam J.H.W. Photoinitiated Cationic Polymerization with Triarylsulfonium Salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1996, no. 34, pp. 32331–3253. DOI: 10.1002/pola.1996.873.
51. Zastrogina O.B., Serkova E.A., Sarychev I.A., Vavilova M.I. Influence of Russian and Chinese vinylflex on the properties of the VFT binder and fiberglass based on it. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
52. Curable Composition: pat. 8362148 US; filed 12.03.08; publ. 29.01.13.
53. Peer G., Eibel A., Gorsche C. et al. Ester-Activated Vinyl Ethers as Chain Transfer Agents in Radical Photopolymerization of Methacrylates. *Macromolecules*, 2019, no. 52 (7), pp. 2691–2700.
54. Gorsche C., Koch T., Moszner N., Liska R. Exploring the Benefits of β -Allyl Sulfones for More Homogeneous Dimethacrylate Photopolymer Networks. *Polymer Chemistry*, 2015, no. 6, pp. 2038–2047. DOI: 10.1039/C4PY01582G.
55. Gauss P., Ligon-Auer S.C., Griesser M. et al. The Influence of Vinyl Activating Groups on β -Allyl Sulfone-Based Chain Transfer Agents for Tough Methacrylate Networks. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2016, no. 54, pp. 1417–1427. DOI: 10.1002/pola.27993.
56. Gorsche C., Seidler K., Knaack P. et al. Rapid Formation of Regulated Methacrylate Networks Yielding Tough Materials for Lithography-Based 3D Printing. *Polymer Chemistry*, 2016, no. 7, pp. 2009–2014. DOI: 10.1039/C5PY02009C.
57. Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 2010, no. 43, pp. 6245–6260. DOI: 10.1021/ma1007545.
58. Photosensitive Compositions Useful in Three-Dimensional Part-Building and Having Improved Photospeed: pat. 5418112 US; filed 10.11.93; publ. 23.05.95.

Информация об авторах

Сарычев Игорь Анатольевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бутузов Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Серкова Евгения Алексеевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Долгова Елена Владимировна, заместитель начальника лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Igor A. Sarychev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Evgenia A. Serkova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena V. Dolgova, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.07.2022.

The article was submitted 27.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.07.2022.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-83-98

**ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКА МАРКИ ВПС-53К,
ОБРАБОТАННОГО ПЛАЗМОЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ,
В ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗДЕЛИЯ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ**А.А. Баранников¹, Ю.И. Судьин¹, Е.А. Вешкин¹, Р.А. Сатдинов¹

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

Аннотация. Статья посвящена опробованию стеклопластика марки ВПС-53К, обработанного плазмой атмосферного давления в производственных условиях предприятия-изготовителя лопастей несущего и рулевого винтов вертолета. Установлено, что обработка плазмой атмосферного давления увеличивает смачиваемость поверхности стеклопластика и прочность клеевого соединения «лонжерон–обшивка» из стеклопластика марки ВПС-53К. Гарантированный интервал времени между обработкой стеклопластика плазмой атмосферного давления и процессом склеивания составляет не более 6 мес.

Ключевые слова: вертолетная техника, лопасть несущего и рулевого винтов вертолетов, способ подготовки поверхности, плазма атмосферного давления, стеклопластик, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности, работа адгезии, прочность клеевого соединения

Для цитирования: Баранников А.А., Судьин Ю.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Применение стеклопластика марки ВПС-53К, обработанного плазмой атмосферного давления, в изготовлении изделия авиационной техники // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-83-98.

Scientific article

**APPLICATION OF FIBERGLASS BRAND VPS-53K,
PROCESSED ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA,
IN THE MANUFACTURE OF AIRCRAFT PRODUCTS**A.A. Barannikov¹, Yu.I. Sudyin¹, E.A. Veshkin¹, R.A. Satdinov¹

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 testing of fiberglass grade VPS-53K treated with atmospheric pressure plasma in the production environment of the manufacturer of the main and tail rotor blades of a helicopter. It has been established that atmospheric pressure plasma increases the wettability of the fiberglass surface and the strength of the adhesive joint of «the spar–sheathing» (fiberglass grade VPS-53K). The guaranteed time interval between the processing of fiberglass with atmospheric pressure plasma and the gluing process is no more than 6 mon.

Keywords: helicopter technology, helicopter main and tail rotor blade, surface preparation method, atmospheric pressure plasma, fiberglass, wetting angle, surface free energy, adhesion work, adhesive bond strength

For citation: Barannikov A.A., Sudyin Yu.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. Application of fiberglass brand VPS-53K, processed atmospheric pressure plasma, in the manufacture of aircraft products. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-83-98.

Введение

История отечественного материаловедения неразрывно связана с разработками НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ). Практически 95 % всех материалов, которые использовались и используются при создании отечественных летательных аппаратов – это материалы, разработанные в институте [1]. В настоящее время результатом многолетних усилий коллектива института, в том числе и в развитии науки о полимерных композиционных материалах (ПКМ), являются разработанные в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» ПКМ нового поколения, которые находят все большее применение при создании современной отечественной гражданской и специальной авиационной техники, конкурентоспособной на мировом рынке [2–5].

Одним из направлений широкого применения ПКМ нового поколения является их применение в конструкциях вертолетной техники. Количество авиационной техники гражданского и военного назначения, изготовленной из ПКМ нового поколения, растет беспрецедентными темпами.

В настоящее время доля использования ПКМ в конструкциях вертолетной техники на отдельных экземплярах машин достигает 86 % от массы планера. Примером такого использования ПКМ является многоцелевой вертолет NH-90 компания Airbus (доля ПКМ от массы планера составляет 86 %) или многоцелевой вертолет Ка-62 разработки НЦВ «Миль и Камов» (доля ПКМ от массы планера составляет 60 %) [6].

Применение ПКМ в элементах конструкции вертолетов расширилось за последние несколько десятилетий – они используются не только в средне- и малонагруженных, но и в силовых и особо ответственных изделиях. Одним из примеров такой конструкции являются лопасти несущего и рулевого винтов вертолета.

Такие конструкции являются наиболее ответственными агрегатами вертолетной техники, выполняющими множество функций: несущей системы, движителя, органа управления.

Отечественные вертолеты все больше оснащаются винтами с лопастями, полностью выполненными из ПКМ, что способствует повышению надежности, ресурса и живучести не только лопастей винтов, но и всего вертолета в целом. Конструктивный облик таких лопастей во многом предопределяется сложными условиями их работы и количеством действующих на них нагрузок [7]. Наиболее распространенным конструктивным обликом, применяемым в отечественных лопастях несущего и рулевого винтов, является конструкция с разрезным хвостовым отсеком (рис. 1).

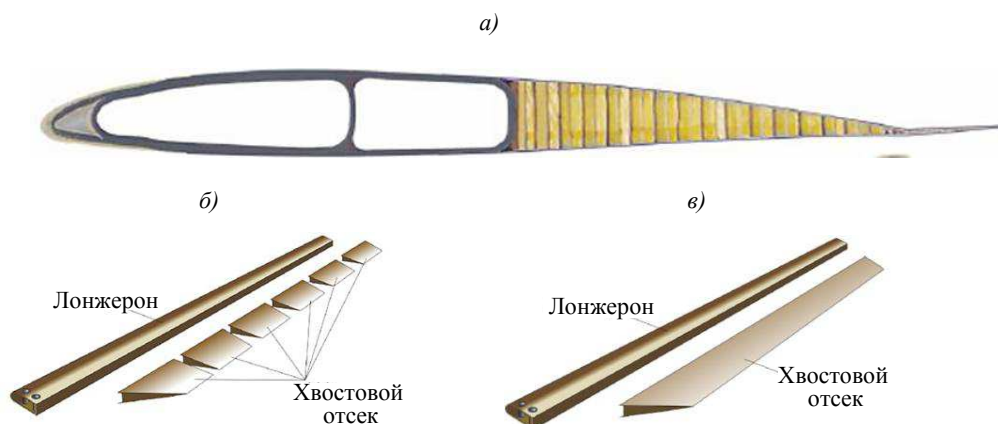


Рис. 1. Общий вид конструктивно-силовой схемы (а) лопастей с разрезным хвостовым отсеком несущего (б) и рулевого (в) винтов вертолета

Для изготовления несущего и рулевого винтов применяются современные материалы и технологии. Несколько десятков лет НЦВ «Миль и Камов» тесно взаимодействует с ВИАМ по улучшению эксплуатационных характеристик лопастей. В рамках данных работ разработан конструкционный стеклопластик марки ВПС-53К (далее – материал) для изготовления обшивок хвостовых отсеков (далее – отсек). Данный материал обладает высоким сопротивлением усталости и повышенной климатической стойкостью [6, 8–10].

В ходе освоения данного материала на предприятии-изготовителе (далее – предприятие) лопастей для вертолетной техники установлено, что при формировании особо ответственного участка, напрямую влияющего на надежность конструкции лопасти несущего винта, а именно участка клеевого соединения отсеков с лонжероном (рис. 2), существующий способ подготовки поверхности обшивок из материала – зашкуривание (матирование), имеющийся на предприятии, не обеспечивает требуемого значения прочности клеевого соединения, установленного нормативной документацией (НД) на лопасть несущего винта [11–13].

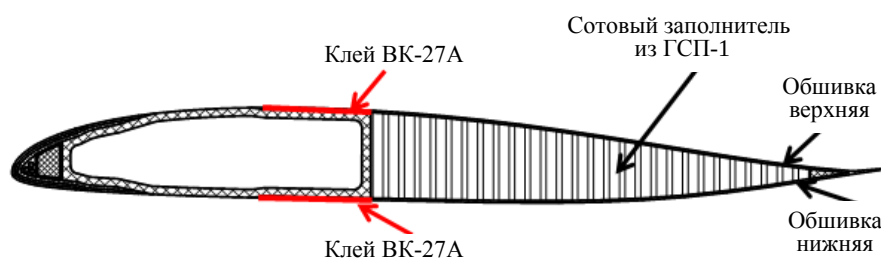


Рис. 2. Зона клеевого соединения хвостового отсека с лонжероном

При проведении научно-исследовательских работ специалистами ВИАМ подобран способ подготовки поверхности обшивок из материала с помощью обработки плазмой атмосферного давления, позволяющий обеспечить прочность данного клеевого соединения в соответствии с НД. Применение данного способа позволило повысить прочность клеевого соединения по ГОСТ Р 57832–2017 в ~4,5 раза по сравнению с зашкуриванием (матированием). Установлено также, что допустимый интервал времени хранения между обработкой поверхности материала плазмой и процессом склеивания составляет не более 6 мес [14].

В ходе предварительного опробования применения плазмы (как способа подготовки поверхности материала) в условиях предприятия, установлено, что значение прочности клеевого соединения в соответствии с НД на лопасть несущего винта возросло в 2,9 раза по сравнению с матированием. Сотрудниками ВИАМ разработана технология подготовки поверхности материала и выпущена вся необходимая НД [11–13, 15, 16]. В этой связи перед специалистами ВИАМ и предприятия поставлена собой задача – разработать технологию подготовки поверхности материала и провести ее опробование в условиях предприятия.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» [2].

Материалы и методы

Опробование обшивок из материала, поверхность которого обработана плазмой, проводилось в несколько этапов в соответствии с программой совместных работ.

На первом этапе предприятие передало обшивки в ВИАМ для их исследования и последующей обработки плазмой. Проведены следующие исследования по определению:

– свойств поверхности (краевой угол смачивания (КУС), свободная энергия поверхности (СЭП) и ее составляющая, работа адгезии (W_a)), подлежащей склеиванию. Определение КУС осуществляли при помощи автоматизированного гониометра и его программного обеспечения, позволяющего определять СЭП с ее составляющими и параметр W_a ;

– прочности клеевого соединения в исходном состоянии и после обработки плазмой; прочность клеевого соединения определяли методом сопротивления отслаиванию клеевых соединений по ГОСТ Р 57832–2017 (далее – испытание 1);

– свойств поверхности и прочности клеевого соединения между обработкой поверхности материала и процессом склеивания через каждые 30 сут хранения в течение 6 мес. Хранение обработанных обшивок осуществляли в условиях категории 1 размещения изделий по ГОСТ 15150–69 в производственных условиях ВИАМ (далее – категория 1);

На втором этапе на предприятии проводили изготовление отсеков с обшивками из материала с обработкой плазмой и без нее, а также их склейку с новой частью лопасти. Процесс изготовления осуществляли в сборочно-клеечном приспособлении и стапеле общей сборки (рис. 3).

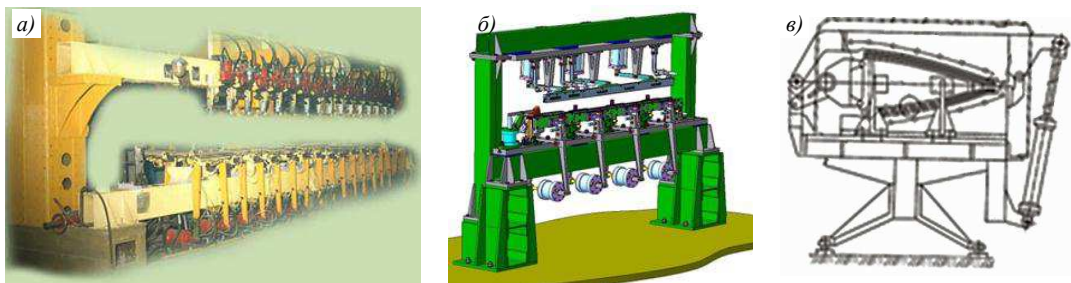


Рис. 3. Вид стапеля (а) и компьютерная модель секции стапеля (б) общей сборки лопасти несущего винта, а также сборочно-клеечное приспособление для склейки хвостового отсека (в)

На третьем этапе проводили механические испытания по определению усилия отрыва хвостового отсека от носовой части лопасти (далее – испытание 2) и прочности при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя (далее – испытание 3) в соответствии с НД на лопасть несущего винта. При испытании 1 использовали специальную установку (рис. 4), а при испытании 3 – универсальную испытательную машину.



Рис. 4. Общий вид специальной установки для испытаний лопасти несущего винта

На четвертом этапе через каждые 30 сут хранения в течение 6 мес проводили изготовление отсеков с обшивками из материала, обработанного плазмой и последующих механических испытаний 1 и 2 в соответствии с НД на лопасть. Хранение обработанных заготовок осуществляли в условиях размещения изделий категории 1.

Результаты и обсуждение

В ходе выполнения первого этапа программы предприятием переданы в ВИАМ заготовки обшивок, выполненных из ПКМ в количестве 80 шт. (рис. 5, а). Их обработку плазмой проводили с одной стороны, которая представляла собой шероховатую поверхность – оттиск от снятия жертвенного слоя, регламентированный НД на материал (рис. 5, б). Из каждой партии обработанных плазмой обшивок отбирали одну заготовку для проведения выходного контроля. Данные заготовки были определены заранее ввиду необходимости определения значения КУС в исходном состоянии и после обработки плазмой. Партией считалось 20 шт. обработанных плазмой обшивок. В соответствии с разработанной технологией подготовки поверхности материала из каждой обшивки соответствующей партии изготавливали образцы клеевого соединения и проводили их испытание 1 (табл. 1).

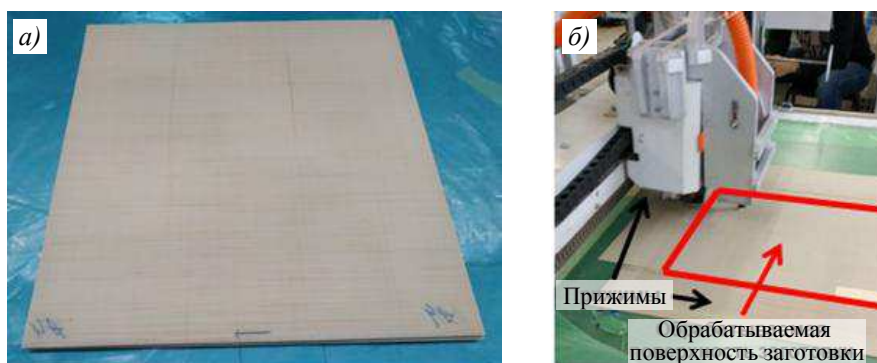


Рис. 5. Обработка заготовок плазмой атмосферного давления

Результаты представлены в табл. 1. За результат принималось среднее значение из 5 измерений по каждой партии.

Таблица 1

Результаты выходного контроля партий заготовок, обработанных плазмой атмосферного давления

Условный номер партии	Сопротивление отслаиванию, Н/мм		
	требуемое по НД	в исходном состоянии	после обработки плазмой
1	Не менее 1	<u>0,04–0,06</u> 0,06	<u>1,85–2,20</u> 2,01
2		<u>0,04–0,07</u> 0,04	<u>1,60–2,10</u> 1,86
3		<u>0,04–0,06</u> 0,05	<u>1,80–2,00</u> 1,92
4		<u>0,04–0,06</u> 0,06	<u>1,50–1,90</u> 1,90
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.			

Установлено, что все партии обшивок, обработанных плазмой, соответствуют заявленным требованиям. Сопротивление отслаиванию увеличилось в 37 раз. Необходимо отметить, что характер разрушения образцов изменился с адгезионного (до обработки плазмой) на преимущественное разрушение из-за слабого разрыва волокна (после обработки плазмой). Анализ характера разрушения проводили в соответствии с ГОСТ Р 56977–2016 и при помощи оптического микроскопа.

По окончании обработки обшивок плазмой и проведения выходного контроля, результаты которого представлены в табл. 1, 70 обшивок переданы обратно предприятию для проведения дальнейших работ в соответствии с программой. Оставшиеся заготовки использовали для проведения последующих исследований.

Определение КУС проводили с помощью тестовых жидкостей – дистиллированной воды и глицерина. Результаты определения КУС в исходном состоянии и после обработки плазмой представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения краевого угла смачивания

Условный номер партии	Краевой угол смачивания*, градус			
	в исходном состоянии		после обработки плазмой	
	в дистиллированной воде	в глицерине	в дистиллированной воде	в глицерине
1	$\frac{79-87}{82}$	$\frac{70-74}{72}$	0	$\frac{0-31}{8}$
2	$\frac{81-86}{83}$	$\frac{70-75}{71}$	0	$\frac{0-6}{4}$
3	$\frac{83-87}{85}$	$\frac{70-75}{72}$	$\frac{0-5}{1}$	$\frac{4-12}{9}$
4	$\frac{74-83}{80}$	$\frac{70-75}{71}$	0	$\frac{0-11}{5}$
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.				

Поверхность обшивки после обработки плазмой сменила свое состояние с гидрофобного на гидрофильное, что подтверждается изменением значений КУС (табл. 2). Они снижаются: для дистиллированной воды – на 100 %, для глицерина – на 92 %.

По результатам измерения КУС получены значения СЭП и ее составляющих, а также параметра W_a , с использованием метода расчета Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК) [14, 17, 18]. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты определения свободной энергии поверхности на границе «твердое тело–жидкость» (γ_{SL}) и ее составляющих: дисперсионной (γ_{SL}^d) и полярной (γ_{SL}^p)

Условный номер партии	Состояние поверхности	Свободная энергия поверхности, мН/м			Коэффициент корреляции
		γ_{SL}	γ_{SL}^d	γ_{SL}^p	
1	В исходном состоянии	25,95	17,21	8,74	1
	После обработки плазмой	73,04	8,78	64,26	1
2	В исходном состоянии	30,26	24,70	5,56	1
	После обработки плазмой	79,09	9,55	69,54	1
3	В исходном состоянии	31,05	25,3	5,75	1
	После обработки плазмой	79,06	8,07	70,99	1
4	В исходном состоянии	30,25	24,7	5,56	1
	После обработки плазмой	78,02	10,68	67,34	1

Таблица 4

Результаты определения значений работы адгезии (W_a)

Условный номер партии	Состояние поверхности	W_a , мН/м
1	В исходном состоянии	82
	После обработки плазмой	131
2	В исходном состоянии	83
	После обработки плазмой	137
3	В исходном состоянии	83
	После обработки плазмой	136
4	В исходном состоянии	83
	После обработки плазмой	132

По результатам проведенных исследований установлено, что после обработки плазмой атмосферного давления СЭП возрастают в 2,6 раза, а W_a – в 1,6 раза. Одновременно с этим установлено, что полярная составляющая СЭП после обработки плазмой возрастает в среднем в 11 раз по сравнению с нативным состоянием. Полярная составляющая СЭП после обработки плазмой преобладает над ее дисперсионной составляющей в ~7,4 раза и в ~3 раза над ней же в нативном состоянии. Следует также отметить, что обрабатываемая поверхность в нативном состоянии имеет небольшое число полярных групп (табл. 3), однако их количества недостаточно для формирования прочного адгезионного соединения (табл. 1). На основании полученных результатов и теории адгезии можно констатировать, что с ростом полярной составляющей СЭП и ее преобладанием над дисперсионной составляющей возрастает адгезионная прочность клеевого соединения [19–39], что подтверждается результатами, представленными в табл. 1 и 4.

Параллельно с проведением механических испытаний и исследованиями свойств поверхности обработанных обшивок заложены образцы для определения свойств поверхности материала и прочности клеевого соединения на его основе после их хранения между обработкой плазмой и процессом склеивания через 1, 3 и 6 мес. Хранение обработанных заготовок осуществляли в условиях категории 1 в производственных условиях ВИАМ. Результаты, полученные в ходе исследований, представлены в табл. 5–7.

Таблица 5

Результаты определения краевого угла смачивания в дистиллированной воде (ж. 1) и глицерине (ж. 2) через 1, 3 и 6 мес хранения

Условный номер партии	Краевой угол смачивания в жидкой среде, градус, после хранения образцов в течение, мес					
	1		3		6	
	ж. 1	ж. 2	ж. 1	ж. 2	ж. 1	ж. 2
1	$\frac{25-31}{28}$	$\frac{27-36}{32}$	$\frac{28-33}{33}$	$\frac{35-41}{38}$	$\frac{37-43}{40}$	$\frac{41-45}{43}$
2	$\frac{26-33}{29}$	$\frac{28-35}{32}$	$\frac{33-38}{35}$	$\frac{37-42}{39}$	$\frac{39-44}{41}$	$\frac{41-46}{43}$
3	$\frac{26-33}{30}$	$\frac{30-34}{32}$	$\frac{32-37}{35}$	$\frac{37-40}{39}$	$\frac{39-44}{42}$	$\frac{42-46}{44}$
4	$\frac{28-34}{31}$	$\frac{30-34}{32}$	$\frac{32-37}{34}$	$\frac{33-40}{37}$	$\frac{40-43}{41}$	$\frac{44-46}{45}$
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.						

Таблица 6

**Результаты определения свободной энергии поверхности
на границе «твердое тело–жидкость» (γ_{SL}) и ее составляющих:
дисперсионной (γ_{SL}^d) и полярной (γ_{SL}^p), через 1, 3 и 6 мес хранения образцов**

Условный номер партии	Продолжительность хранения, мес	Свободная энергия поверхности, мН/м			Коэффициент корреляции
		γ_{SL}	γ_{SL}^d	γ_{SL}^p	
1	1	74,52	5,13	69,39	1
	3	72,13	4,31	67,12	1
	6	64,65	5,06	59,09	1
2	1	75,82	6,11	69,71	1
	3	73,68	5,42	68,26	1
	6	65,70	6,36	59,34	1
3	1	76,21	6,22	69,99	1
	3	73,56	5,36	68,2	1
	6	69,2	5,45	63,75	1
4	1	76,41	6,15	70,26	1
	3	71,96	5,35	66,61	1
	6	60,22	5,02	55,2	1

Таблица 7

**Результаты определения значений работы адгезии (W_a)
через 1, 3 и 6 мес хранения образцов**

Условный номер партии	Продолжительность хранения, мес	W_a , мН/м
1	1	127
	3	124
	6	119
2	1	129
	3	126
	6	120
3	1	127
	3	126
	6	120
4	1	127
	3	125
	6	118

Установлено, что при увеличении интервала времени между обработкой плазмой и процессом склеивания образцов наблюдается увеличение значений КУС (табл. 5). Для стеклопластиков значения СЭП и W_a уменьшаются после хранения (табл. 6 и 7):

Продолжительность хранения, мес	Снижение значений, %	
	СЭП	W_a
1	2	5
2	6	7
3	16	11

При этом поверхность заготовок сохраняет свою гидрофильность на всем временном отрезке исследования.

По окончании обработки заготовок плазмой атмосферного давления и исследования их поверхности 70 заготовок переданы обратно предприятию для проведения дальнейших исследований.

В ходе выполнения второго этапа в соответствии с действующим на предприятии технологическим процессом (за исключением операции матирования для обшивок, обработанных плазмой) изготовлены отсеки с обшивками с обработкой и без обработки плазмой (рис. 6, а). После изготовления отсеки склеены с носовой частью лопасти в соответствии с действующим технологическим процессом (рис. 6, б).

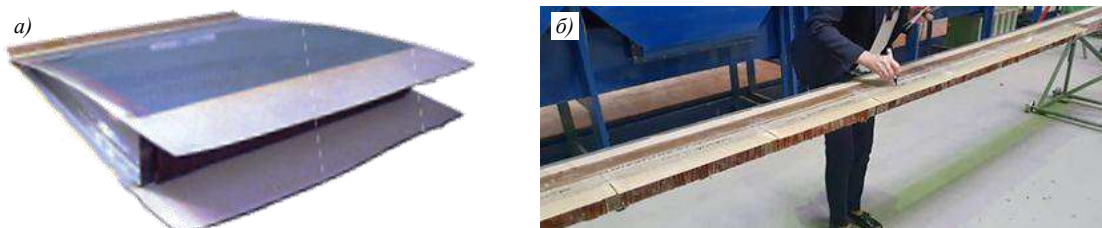


Рис. 6. Общий вид хвостового отсека для лопасти несущего винта вертолета (а) и технологический процесс склейки (б)

В ходе выполнения третьего этапа из отсеков вырезаны образцы для проведения испытания 3. Далее отсеки подготовлены к проведению механических испытаний 2 (рис. 7, а).

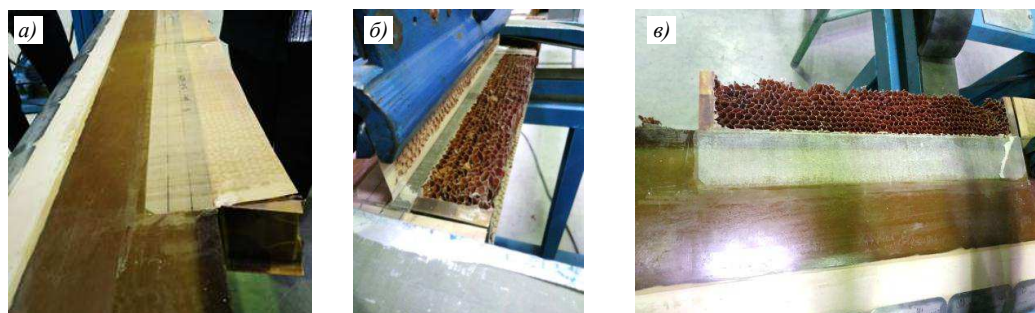


Рис. 7. Общий вид хвостового отсека, подготовленного к испытанию (а) и в процессе проведения испытания (б), а также вид носовой части лопасти (в) после определения усилия отрыва при срыве хвостового отсека

После подготовительных работ проведены механические испытания отсеков (рис. 7, б, в), результаты которых представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты механических испытаний хвостовых отсеков

Свойства	Сторона хвостового отсека	Значения свойств*		
		по НД	в исходном состоянии	после обработки плазмой
Усилие отрыва при срыве хвостового отсека от носовой части лопасти, Н	Верх	Не менее 4,0	<u>2,8–2,9</u> 2,84	<u>6,89–9,83</u> 8,84
	Низ		<u>2,3–2,6</u> 2,42	<u>6,67–8,11</u> 7,37
Прочность при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя, МПа	—	0,8	<u>1,4–1,6</u> 1,5	<u>1,59–1,7</u> 1,6

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

Выявлено, что после обработки плазмой усилие отрыва при срыве отсека от носовой части лопасти соответствует требованиям НД и в среднем возрастает в 3,1 раза. При этом характер разрушения изменяется с СОН на FT(5–60 %)-СОН (СОН – когезионное

разрушение; FT – разрыв волокон). Прочность при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя соответствует требованиям НД и остается на достаточно высоком уровне. Характер разрушения как в исходном состоянии, так и после обработки плазмой – по сотовому заполнителю.

Одновременно с этим для выполнения четвертого этапа обработанные плазмой обшивки размещали на хранение в производственных условиях предприятия, соответствующих категории 1 по ГОСТ 15150–69, сроком на 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мес.

В ходе выполнения четвертого этапа через каждые 30 сут в течение 6 мес проводили изготовление хвостовых отсеков с обшивками из стеклопластика после обработки плазмой и последующих механических испытаний по определению усилия отрыва при срыве хвостового отсека от носовой части лопасти и прочности при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя. Результаты испытаний представлены в табл. 9.

Таблица 9

**Результаты механических испытаний хвостовых отсеков
со сроком хранения обшивок от 1 до 6 мес**

Свойства	Срок хранения обшивок, мес	Сторона хвостового отсека	Требуемое значение	Фактическое значение*
Усилие отрыва при срыве хвостового отсека от носовой части лопасти, Н	1	Верх	Не менее 4,0	<u>3,39–6,72</u> 5,88
		Низ		<u>8,89–10,11</u> 9,66
	2	Верх		<u>5,22–8,28</u> 7,67
		Низ		<u>3,98–6,89</u> 5,81
	3	Верх	Не менее 4,0	<u>7,56–9,06</u> 8,57
		Низ		<u>5,44–7,67</u> 6,92
	4	Верх		<u>6,50–8,94</u> 7,85
		Низ		<u>4,39–7,83</u> 5,62
	5	Верх		<u>7,5–9,83</u> 8,69
		Низ		<u>6,50–8,06</u> 7,39
	6	Верх		<u>6,06–9,28</u> 8,16
		Низ		<u>5,50–7,06</u> 6,52
Прочность при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя, МПа	1	–	8,0	<u>1,37–1,48</u> 1,44
	2	–		<u>1,34–1,51</u> 1,44
	3	–		<u>1,52–1,68</u> 1,59
	4	–		<u>1,45–1,60</u> 1,52
	5	–		<u>1,07–1,61</u> 1,38
	6	–		<u>1,25–1,52</u> 1,43

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

При анализе результатов, представленных в табл. 9, установлено, что усилие отрыва при срыве отсеков от носовой части лопасти и прочность при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя соответствуют требованиям НД после хранения обработанных плазмой обшивок до процесса изготовления отсеков на всем временном отрезке исследования. При этом характер разрушения при определении усилия отрыва при срыве отсеков от носовой части лопасти преимущественно сохраняется FT(5–98 %)-СОН (рис. 8) на всем временном отрезке. Характер разрушения образцов при определении прочности при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя – преимущественно по сотовому заполнителю. Следует отметить, что сопоставление характера разрушения и значения усилия отрыва при срыве отсеков от носовой части лопасти показало, что, как правило, минимальное полученное значение усилия отрыва соответствует максимальному расслоению обшивки отсека в процессе механических испытаний. Так, при испытаниях отсека с обшивками, обработанными плазмой и взятыми после хранения 1 мес в производственных условиях предприятия, получено значение усилия отрыва 3,39 Н при срыве отсека от носовой части лопасти, что соответствовало 95 %-ному расслоению обшивки по всей площади склеивания.

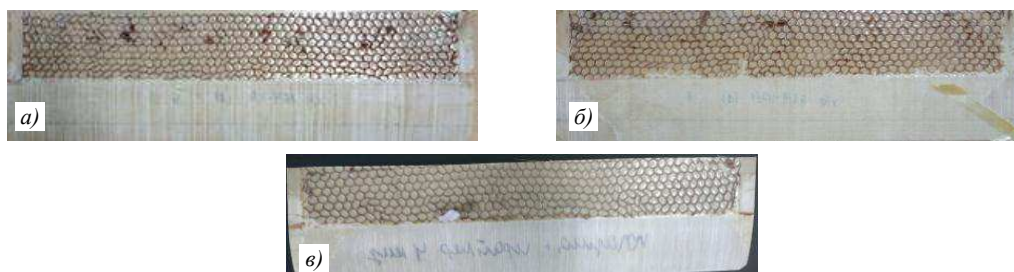


Рис. 8. Характер разрушения обшивки хвостового отсека при проведении механических испытаний по определению усилия отрыва при срыве хвостового отсека от носовой части лопасти в исходном состоянии (а) и после обработки обшивки плазмой без хранения (б) и после 6 мес хранения (в)

Заключения

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- поверхность стеклопластика после обработки плазмой атмосферного давления становится гидрофильной, увеличиваются СЭП и W_a , что способствует увеличению смачиваемости поверхности и прочности клеевого соединения на его основе, что подтверждается результатами механических испытаний;
- разработанная технология подготовки поверхности ПКМ плазмой атмосферного давления позволяет повысить прочность клеевого соединения по ГОСТ Р 57832–2017 в 37 раз, а усилие отрыва при срыве отсека от носовой части лопасти – в 3,1 раза в соответствии с НД на лопасть;
- гарантированный срок хранения стеклопластика, обработанного плазмой атмосферного давления, составляет не менее 6 мес. При этом значения усилия отрыва при срыве отсека от носовой части лопасти и сопротивления отслаиванию (на протяжении всего временного отрезка исследований) остаются на достаточно высоком уровне;
- разработанная технология подготовки поверхности ПКМ с помощью плазмы может заменить существующие на предприятии способы подготовки поверхности ПКМ под склеивание, что позволит повысить качество подготовки поверхности и изготовление изделия в целом, сократить трудоемкость и издержки при производстве лопасти несущего винта и других изделий из ПКМ с учетом того, что обработка плазмой атмосферного давления является экологически чистым способом подготовки поверхности под адгезионные процессы.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
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. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
5. 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.
6. Башаров Е.А., Вагин А.Ю. Анализ применения композиционных материалов в конструкции планеров вертолетов // Труды МАИ. 2017. № 92. С. 1–33.
7. Дорошенко Н.И., Чурсова Л.В. Эволюция материалов для лопастей вертолетов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2 (23) С. 16–18.
8. Дорошенко Н.И. Применение ПКМ в конструкции лопастей винтов вертолетов // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли: материалы Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 6 дек. 2019 г.). М.: ВИАМ, 2019. 208 с.
9. Давыдова И.Ф., Каблов Е.Н., Кавун Н.С. Термостойкие негорючие полиимидные стеклотекстолиты для изделий авиационной и ракетной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. № 7. С. 2–11.
10. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Гусев Ю.А., Громова А.А. Разработка конструктивно-технологического решения листового стеклопластика для обшивок хвостовых отсеков лопасти несущего винта вертолета // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-36-41.
11. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Хрульков А.В. Новое поколение материалов и технологий для изготовления лонжеронов лопастей вертолета // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S2 (34). С. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-5-9.
12. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.
13. Баранников А.А., Постнова М.В., Крашенинникова Е.В., Васюков А.Н. Применение новых технологий в производстве лопастей несущего винта вертолета // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-91-102.
14. Баранников А.А., Судьин Ю.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Определение допустимого времени хранения полимерных композиционных материалов после обработки поверхности плазмой атмосферного давления перед склеиванием // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-26-40.
15. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В. Роль подготовки поверхности стеклопластика под склеивание // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 6. С. 19–27. DOI: 10.31044/1813-7008-2019-0-6-19-27.
16. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы V Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 19 нояб. 2021 г.). М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 259 с.

17. Operating manual OCA 15EC: Version 1.0; English; Valid as of firmware version 10.27, and SCA software version 4.4.1 Build 1046. Data Physics Instruments GmbH. URL: <https://vdocuments.site/manual-sca20-u.html> (дата обращения: 15.04.2022).
18. Thomsen F. Practical Contact Angle Measurement (5). Custom – made models: from contact angle to surface free energy // KRUSS Technical Note TN315e. P. 1–6. URL: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencacity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropsha peanalyser/practical_contact_angle_measurement_5.pdf (дата обращения: 15.04.2022).
19. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Анализ и контроль: технологии, приборы, решения. 2018. № 2 (39). С. 2–7.
20. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. пособие для студ. по спец. «Композиционные наноматериалы». М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 68 с.
21. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.: Техносфера, 2007. 384 с.
22. Кейгл Ч. Клеевые соединения / под ред. Д.А. Кардашова. М.: Мир, 1971. 295 с.
23. MIL-HDBK-17-3F: Composite materials handbook. Volume 3 of 5. Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis / CMH-17 Secretariat, Materials Sciences Corporation. Horsham, 2002. 734 с.
24. Peters S.T. Handbook of Composites. Second Edition. New York: Chapman & Hall, 1998. 1120 с.
25. Tracey A.C. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bond Quality of Peel Ply Prepared Composites. URL: <https://digital.lib.washington.edu/researchworks/handle/1773/27522> (дата обращения: 12.11.2020).
26. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 119. P. 30–37.
27. Zaldivar R.J., Nokes J., Steckel G.L. et al. The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite // Journal of Composite Materials. 2009. Vol. 44. Is. 2. P. 137–156. DOI: 10.1177/0021998309345343.
28. Dighton C., Rezai A., Ogin S.L., Watts J.F. Atmospheric plasma treatment of CFRP composites to enhance structural bonding investigated using surface analytical techniques // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2019. Vol. 91. P. 142–149. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.010.
29. Zaldivar R.J., Steckel G.L., Morgan B.A. et al. Bonding Optimization on Composite Surfaces using Atmospheric Plasma Treatment // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012. Vol. 26. Is. 1–3. P. 381–401.
30. Hansen W. Plasma for Aviation and Aerospace Industries. URL: https://www.plasmatreat.com/downloads/english/15-04_IST_aerospace.pdf (дата обращения: 12.07.2021).
31. Williams T., Yu H., Hicks R. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: A Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.
32. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD-Thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011. 302 p. URL: https://eciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (дата обращения: 12.12.2021).
33. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie: dis. Universität Duisburg-Essen, 2004. 103 p. URL: https://duepublico2.unidue.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleichdiss.pdf (дата обращения: 12.12.2021).
34. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM-Thesis. London: Brunel University, 2016. 133 p. URL: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (дата обращения: 12.12.2021).

35. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018. 115 p. URL: https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (дата обращения: 12.12.2021).
36. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices // *Solar Energy*. 2017. Vol. 146. P. 287–297.
37. Kostova K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 367–375.
38. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. 2018. Vol. 55. No. 2. P. 1–5.
39. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. URL: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (дата обращения: 12.12.2021).

References

1. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFBR*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
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. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
5. 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.
6. Basharov E.A., Vagin A.Yu. Analysis of the use of composite materials in the design of helicopter airframes. *Trudy MAI*, 2017, no. 92, pp. 1–33.
7. Doroshenko N.I., Chursova L.V. Evolution of materials for blades of helicopters. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 2, pp. 16–18.
8. Doroshenko N.I. Application of PCM in the design of helicopter propeller blades. *Polymer composite materials for the aerospace industry: materials of All-Rus. sci.-tech. conf. (Moscow, December 6, 2019)*. Moscow: VIAM, 2019, 208 p.
9. Davydova I.F., Kablov E.N., Kavun N.S. Heat-resistant non-combustible polyimide fiberglass for products of aviation and rocket technology. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2009, no. 7, pp. 2–11.
10. Popov Y.O., Kolokolceva T.V., Gusev Y.A., Gromova A.A. Development of the constructive and technological solution for a sheet fibreglass for tail section skins of helicopter rotor blades. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-42-49.
11. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Khrulkov A.V. The new generation of materials and technologies for helicopter blade spars. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S2, pp. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-5-9.
12. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Starostina I.V. Link between the energy characteristics of the surface of fiberglass of the VPS-53K brand and the strength of the adhesive joint based on it. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.
13. Barannikov A.A., Postnova M.V., Krasheninni-kova E.V., Vasyukov A.N. Application of new technologies in the production of helicopter main rotor blades. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-91-102.

14. Barannikov A.A., Sudyin Yu.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. Determination of the permissible storage time of polymeric composite materials after surface treatment with atmospheric pressure plasma before bonding. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 1, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-26-40.
15. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Strelnikov S.V. The role of fiberglass surface preparation for gluing. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 19–27. DOI: 10.31044/1813-7008-2019-0-6-19-27.
16. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. The use of atmospheric pressure plasma as a method of preparing the surface of polymer composite materials for gluing. *Polymer composite materials and production technologies of a new generation: materials of V All-Rus. sci.-tech. conf. (Moscow, November 19, 2021)*. Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, 259 p.
17. Operating manual OCA 15EC: Version 1.0; English; Valid as of firmware version 10.27, and SCA software version 4.4.1 Build 1046. Data Physics Instruments GmbH. Available at: <https://vdocuments.site/manual-sca20-u.html> (accessed: April 15, 2022).
18. Thomsen F. Practical Contact Angle Measurement (5). Custom – made models: from contact angle to surface free energy. *KRUSS Technical Note TN315e*, pp. 1–6. Available at: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencacity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropsha peanalyser/practical_contact_angle_measurement_5.pdf (accessed: April 15, 2022).
19. Langer M., Otto D. Methods for studying the surface characteristics of polymers after plasma treatment. Comparative analysis. *Analiz i kontrol: tekhnologii, pribory, resheniya*, 2018, no. 2 (39), pp. 2–7.
20. Bogdanova Yu.G. Adhesion and its role in ensuring the strength of polymer composites: textbook for students according to special "Composite nanomaterials". Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2010, 68 p.
21. Vilnave Zh.Zh. Adhesive connections. Moscow: Technosfera, 2007, 384 p.
22. Cagle Ch. Adhesive connections. Ed. D.A. Kardashov. Moscow: Mir, 1971, 295 p.
23. MIL-HDBK-17-3F: Composite materials handbook. Volume 3 of 5. Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis. CMH-17 Secretariat, Materials Sciences Corporation. Horsham, 2002, 734 c.
24. Peters S.T. Handbook of Composites. Second Edition. New York: Chapman & Hall, 1998, 1120 c.
25. Tracey A.C. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bond Quality of Peel Ply Prepared Composites. Available at: <https://digital.lib.washington.edu/researchworks/handle/1773/27522> (accessed: November 12, 2020).
26. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 119, pp. 30–37.
27. Zaldivar R.J., Nokes J., Steckel G.L. et al. The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite. *Journal of Composite Materials*, 2009, vol. 44, is. 2, pp. 137–156. DOI: 10.1177/0021998309345343.
28. Dighton C., Rezai A., Ogin S.L., Watts J.F. Atmospheric plasma treatment of CFRP composites to enhance structural bonding investigated using surface analytical techniques. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, vol. 91, p. 142–149. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.010.
29. Zaldivar R.J., Steckel G.L., Morgan B.A. et al. Bonding Optimization on Composite Surfaces using Atmospheric Plasma Treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, vol. 26, is. 1–3, pp. 381–401.
30. Hansen W. Plasma for Aviation and Aerospace Industries. Available at: https://www.plasmatreteat.com/downloads/english/15-04_IST_aerospace.pdf (accessed: July 12, 2021).

31. Williams T., Yu H., Hicks R. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: A Critical Review. *Reviews of Adhesion and Adhesives*, 2013, vol. 1, no. 1, pp. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.
32. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD-Thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011, 302 p. Available at: https://eciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (accessed: December 12, 2021).
33. Gleich H. *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*: dis. Universität Duisburg-Essen, 2004, 103 p. Available at: https://duepublico2.unidue.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleic_hdiss.pdf (accessed: December 12, 2021).
34. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM-Thesis. London: Brunel University, 2016, 133 p. Available at: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (accessed: December 12, 2021).
35. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018, 115 p. Available at: https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (accessed: December 12, 2021).
36. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices. *Solar Energy*, 2017, vol. 146, pp. 287–297.
37. Kostova K.G., Nishime T.M.C., Castro A.H.R. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 314, pp. 367–375.
38. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2018, vol. 55, no. 2, pp. 1–5.
39. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. Available at: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (accessed: December 12, 2021).

Информация об авторах

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

Судьин Юрий Иванович, инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник филиала, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сатдинов Руслан Амиржанович, заместитель начальника филиала по производству, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Yury I. Sudyin, Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny A. Veshkin, Head of USTC, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ruslan A. Satdinov, Deputy Head of USTC for production, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.06.2022.

The article was submitted 06.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 23.06.2022.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-99-110

**ВОЛОКНИСТЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ (обзор)**А.Н. Жабин¹, А.Н. Няфкин¹

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

Аннотация. Представлен научно-технический литературный обзор в области исследований волокнистых композиционных материалов (КМ) на основе меди, армированных непрерывными волокнами карбида кремния. Кратко упомянуты основные методы изготовления волокнистых КМ на основе меди. Рассмотрено влияние объемных долей на армирование КМ, на механические и теплофизические свойства волокнистого КМ на основе меди. Исследовано влияние на свойства структуры волокнистого КМ на основе меди с применением связующих в качестве адгезионных компонентов с образованием прочной связи между медной матрицей и волокном.

Ключевые слова: композиционный материал, титан, медь, никель, волокна карбида кремния, карбид титана, горячее изостатическое прессование, вакуумное горячее прессование

Для цитирования: Жабин А.Н., Няфкин А.Н. Волокнистые металлические композиционные материалы на основе меди (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-99-110.

Scientific article

FIBROUS METAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON COPPER (review)A.N. Zhabin¹, A.N. Nyafkin¹

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 scientific and technical literature review is presented in the field of research on copper-based fibrous composite materials (CM) reinforced with continuous silicon carbide fibers. The main methods of manufacturing fibrous CMs based on copper are briefly mentioned. The influence of volume fractions on the reinforcement of CM, on the mechanical and thermophysical properties of fibrous CM based on copper is considered. A study of the influence of the structure of a fibrous CM based on copper with the use of binders as adhesive components with the formation of a strong bond between the copper matrix and fiber on the properties of CM is described.

Keywords: composite material, titanium, copper, nickel, silicon carbide fibers, titanium carbide, hot isostatic pressing, vacuum hot pressing

For citation: Zhabin A.N., Nyafkin A.N. Fibrous metal composite materials based on copper (review). Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-99-110.

Введение

Металлические композиционные материалы (КМ) – это один из классов современных материалов, характеризующихся высокими прочностью и модулем упругости, малой плотностью, повышенной сопротивляемостью распространению трещин при статических и циклических нагрузках, которые широко применяются при реализации новых проектов в авиационной, космической и машиностроительной промышленности, а также в энергетике, судостроении и других отраслях. Благодаря наличию высокомодульных непрерывных волокон такие КМ демонстрируют значительное повышение свойств [1–4].

В последнее десятилетие КМ на основе медной матрицы, армированной волокнами карбида кремния, применяют в качестве теплоотводящих материалов, на которые воздействует высокотемпературный поток. Они являются также потенциально новыми материалами для диверторов будущих термоядерных реакторов из-за их высокой теплопроводности и достаточной механической прочности. Такие КМ должны выдерживать тепловые нагрузки до 15 МВт/м² при рабочей температуре до 550 °С. В то же время максимально допустимая рабочая температура при нейтронном облучении для дисперсно-упрочненных медных сплавов, используемых в настоящее время, составляет всего ~350 °С. Однако экспериментальные результаты показали, что небольшая прочность межфазного сцепления между волокном карбида кремния и медной матрицей приводит к низким механическим свойствам КМ, поскольку углерод на поверхности волокна не смачивается медью [5–9].

Для улучшения связи между волокном с нанесенным покрытием углерода на поверхность и медной матрицей требуется промежуточный слой. Подходящим вариантом является тонкий промежуточный слой из титана и титановых сплавов (100 нм), причем титан реагирует с углеродным слоем волокна до образования карбида титана (TiC), а также образует соединение Cu₄Ti с медной матрицей. Обе реакции приводят к химическому и механическому сцеплению между волокном и медью. Применение титана или титанового сплава в качестве связующего позволило значительно повысить прочность межфазного соединения, так как титан может реагировать с SiC-волокном, образуя реакционную зону связи. Кроме того, другие металлические элементы, такие как Fe, Cr, W, Al, Ni и т. д., могут реагировать с углеродными покрытиями SiC-волокон, образуя карбиды, или диффундировать в углеродные покрытия, образуя интердиффузионную зону [10–12].

Согласно бинарной фазовой диаграмме Ti–Cu, титан может реагировать с медью с образованием твердых растворов (Cu₄Ti, Cu₃Ti₂, Cu₄Ti₃, CuTi и CuTi₂ и др.), что подтверждено многими исследованиями по межфазной реакции Ti–Cu. Так, в одних работах исследовали эволюцию микроструктуры меди и титана, спаянных в инфракрасном диапазоне с припоями на основе серебра. В результате обнаружено, что существуют три межфазных реакционных слоя, т. е. CuTi₂, CuTi и Cu₄Ti₃, а также соединения Cu₄Ti и Cu₂Ti. В других работах исследовали диффузионную сварку чистого титана с нержавеющей сталью марки 304 с использованием меди в качестве прослойки, а также взаимодействие между титаном и медью. В результате обнаружено, что в соединениях титана с медью присутствуют соединения Ti₂Cu, TiCu, TiCu₄ и Cu₄Ti₃. Однако в научно-технической литературе отсутствуют какие-либо сведения о соединении Ti–Cu между его границей раздела при использовании тонкого слоя титана в качестве промежуточного слоя в КМ системы Cu–SiC_f. Очевидно, что существует большая разница в изучении межфазной реакции Ti–Cu, которая может быть связана с разными условиями обработки [13–17].

Таким образом, цель данной работы – анализ научно-технической литературы в области исследований КМ на основе медной матрицы, армированной волокнами карбида кремния, исследование структуры и свойств КМ. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Волокнистый композиционный материал на основе медной матрицы

В последнее время у зарубежных исследователей отмечен интерес к изучению КМ на основе медной матрицы, армированной волокнами карбида кремния SiC_f .

В работе [9] проведены исследования КМ системы $\text{SiC}_f\text{--Ti--Cu}$, которые изготовлены по методу «фольга–волокно–фольга» с последующим вакуумным горячим прессованием. При этом волокно размещалось между титановой фольгой, а каждую медную фольгу отдельно изолировали титановой фольгой. На рис. 1 представлены структуры трех КМ, полученных при разных параметрах горячего прессования и исследованных с помощью сканирующей электронной микроскопии.

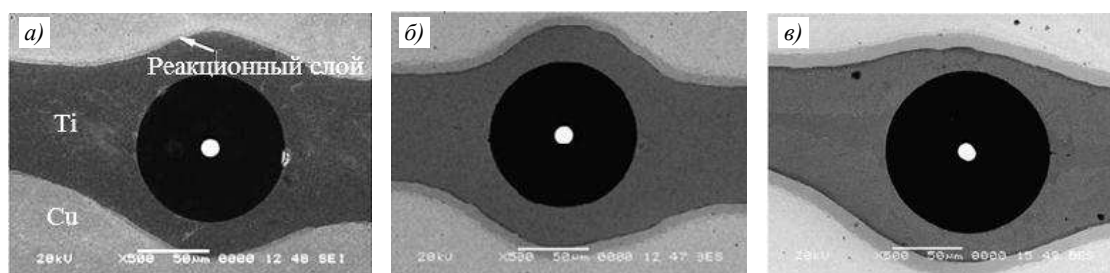


Рис. 1. Структура композиционных материалов (1–3 – см. табл. 1) после вакуумного горячего прессования [9]

Видно, что комбинации из волокна SiC , слоев титановой и медной фольг приемлемы для всех трех КМ, так как трещины или углубления отсутствуют. Между слоями фольги из титана и меди в трех КМ существуют межфазные реакционные слои – чем выше температура, тем толще межфазная реакционная зона у соединения системы Ti--Cu (рис. 1). Таким образом, если температура между слоями титана и меди будет больше, то межфазные реакционные слои становятся толще и возможно образование фаз как в области волокна и титановой фольги, так и между титановой и медной фольгой с последующим формированием реакционных слоев CuTi и Cu_4Ti_3 или Cu_3Ti_2 , CuTi и Cu_4Ti , которые образуются при температурах 650–850 °С, что улучшает связь между слоями титана и меди. Однако интенсивная межфазная реакция Ti--Cu может привести к образованию хрупких интерметаллидных соединений, что вызовет отслаивание слоя титана и медной фольги в первую очередь при низкой нагрузке.

В табл. 1 представлены механические свойства КМ системы $\text{SiC}_f\text{--Ti--Cu}$, полученные при разных параметрах горячего прессования [9].

Таблица 1

Механические свойства* композиционных материалов (КМ) системы $\text{SiC}_f\text{--Ti--Cu}$, полученных при разных параметрах горячего прессования [9]

Условный номер образца КМ	σ_b , МПа	Объемная доля волокна, %	$\sigma_{\text{теор}}$, МПа	σ_b , МПа	s, МПа	$\sigma_b/\sigma_{\text{теор}}$, %
1	256	5	378–393	277	3,61	70–73
2	256	5	378–393	283,3	3,51	72–75
3	272	8	466–490	441,3	1,53	90–95

* σ_b – предел прочности матрицы при растяжении; $\sigma_{\text{теор}}$ – теоретический предел прочности КМ при растяжении; σ_b – фактический средний предел прочности КМ при растяжении; s – стандартное отклонение σ_b .

Видно, что значения пределов прочности при растяжении (σ_b) для образцов 1 и 2 довольно близки и лишь немного больше, чем у матрицы, а показатель σ_b для образца 3 значительно больше и достигает $>90\%$, что также подтверждено кривыми «напряжение–удлинение» для образцов 1–3 (рис. 2).

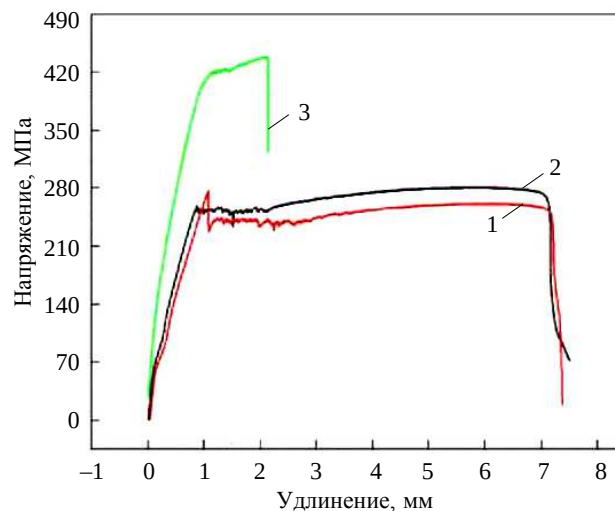


Рис. 2. Кривые «напряжение–удлинение» для композиционных материалов 1–3 [9]

Видно, что максимальное растягивающее напряжение КМ для образца 3 намного больше, чем у образцов 1 и 2, а деформация разрушения этих образцов значительно больше, чем у образца 3. Это свидетельствует о том, что прочность межфазной связи между волокном SiC и матрицей недостаточно высокая.

На рис. 3 представлена структура излома после растяжения для образцов 1–3 композиционных материалов. Видно, что для образца 1 прочность связи между SiC-волокнами и титаном низкая, при этом многие волокна вырваны (рис. 3, а). Авторы работы [9] предполагают, что проблема связана со слабой межфазной реакцией между SiC-волокном и титановой фольгой. Кроме того, между листами титановой фольги вокруг SiC-волокна имеются треугольные трещины или пустоты (как показано стрелками на рис. 3, а, г). Это объясняется тем, что диффузионная связь между титановой фольгой недостаточна, так что эти места имеют тенденцию к разрыву при приложенной осевой растягивающей нагрузке. В образце 2 вытянутые волокна короче, чем в образце 1, а сцепление между титановой фольгой вокруг волокон намного сильнее, хотя все еще существуют небольшие трещины отрыва (как показано стрелками на рис. 3, б, д). В образце 3 волокна SiC хорошо сочетаются с титановой фольгой, при этом небольшое количество волокон вытягивается, а трещины между слоями титановой фольги вокруг волокон отсутствуют (рис. 3, в, е). Химическая реакция между SiC-волокном и титановой фольгой приводит к прочной связи между ними, поэтому значения предела прочности при растяжении для образца 3 близко к теоретическому значению.

В работе [10] представлены исследования КМ, полученного с помощью метода «фольга–волокно–фольга» с последующим вакуумным горячим прессованием. Установлено, что испытания на растяжение показали, что предел прочности при растяжении составляет 442 ± 7 МПа, а прочность при растяжении медной и титановой фольги – около 220 и 340 МПа соответственно. Авторы статьи [9] предполагают, что адгезия между титаном и медью является идеальной связью, поэтому предел прочности при растяжении всей матрицы составляет 280 МПа по правилу смесей, а соответствующий предел прочности КМ, рассчитанный по правилу смесей, – около 520 МПа.

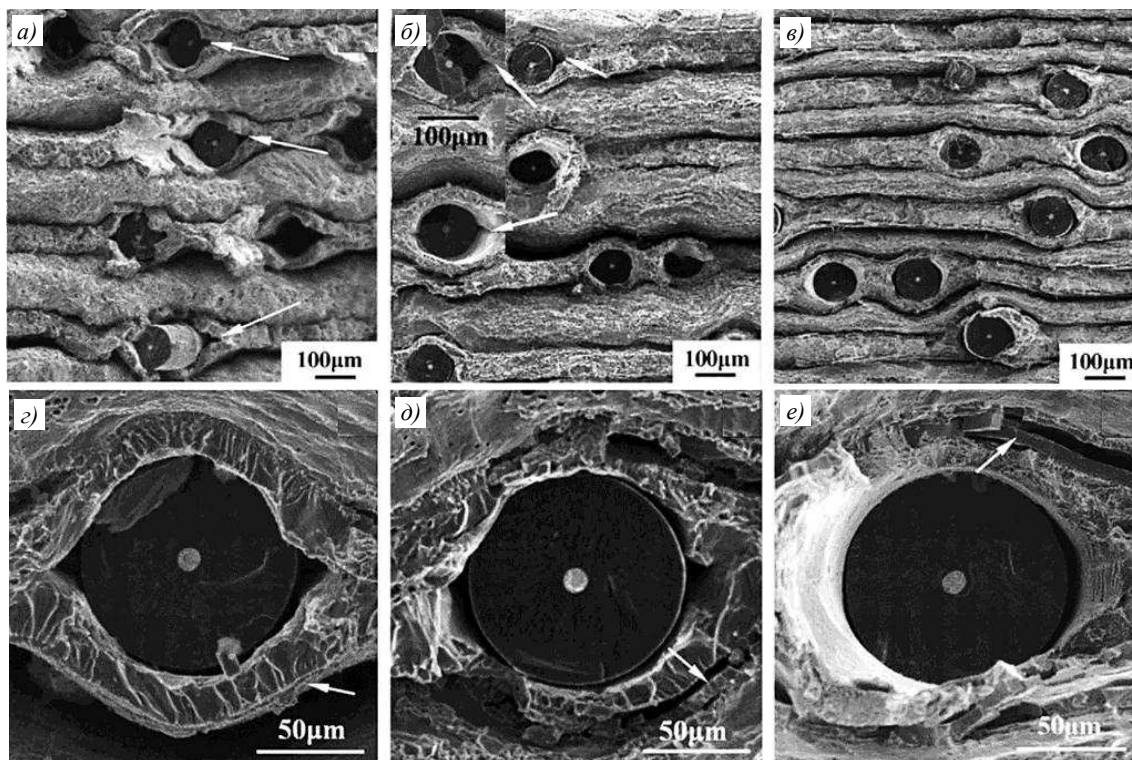


Рис. 3. Структура излома после растяжения образцов из композиционных материалов 1 (а, з), 2 (б, д) и 3 (в, е) [9]

На рис. 4 представлена структура излома КМ. Видно, что связь между волокном и титаном идеальная, волокна почти не вытягиваются (рис. 4, а). Однако между титановой и медной фольгой имеется очевидный зазор. На рис. 4, б видно, что существуют по крайней мере три фазы продуктов реакции между титаном и медью, а также имеется относительно толстый хрупкий реакционный слой. Между этими реакционными зонами практически произошло разрушение связи между титаном и медью. Авторы статьи [9] предполагают, что температура для изготовления КМ должна быть как можно меньше или временной интервал должен быть как можно короче, чтобы уменьшить межфазную реакцию между титаном и медью, в том случае, когда титан применяют в качестве межфазного связующего в КМ системы Cu–SiC_f.

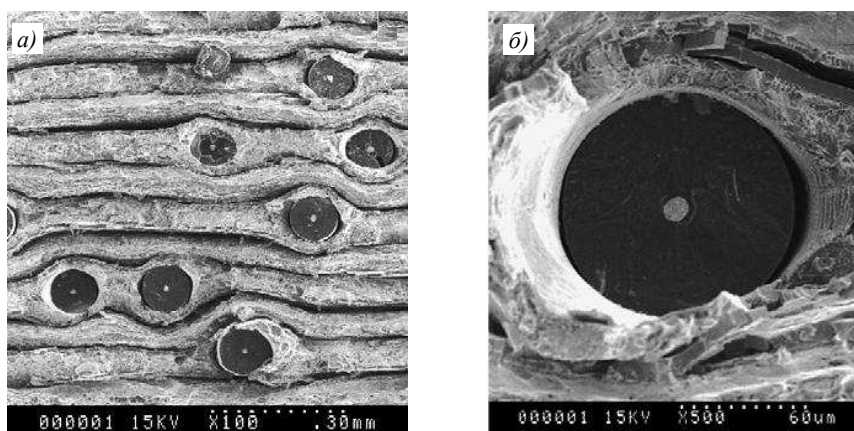


Рис. 4. Структура излома композиционного материала системы SiC_f–Ti–Cu (а), а также одиночное волокно и матрица Ti–Cu вокруг него (б) [10]

На рис. 5, а представлена микроструктура поперечного сечения КМ системы $\text{SiC}_f\text{-Ti-Cu}$, полученная с помощью СЭМ-изображения в режиме обратнорассеянных электронов (белая зона – медь, а серая – титан). Видно, что на границе Ti-Cu имеется четкая переходная зона (показана стрелкой). На рис. 5, б видно наличие тонкого ($\sim 0,5$ мкм) реакционного слоя между титановой фольгой и углеродным покрытием на поверхности SiC -волокна. Общая толщина зоны реакции составляет в среднем 12,5 мкм.

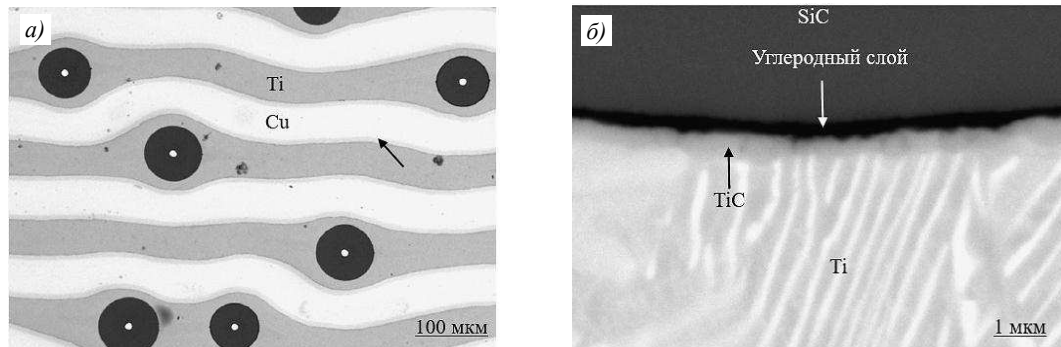


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения композиционного материала системы $\text{SiC}_f\text{-Ti-Cu}$ (а) и граница раздела $\text{SiC}_f\text{-Ti}$ (б) [10]

Таким образом, можно констатировать, что для КМ с медной матрицей, армированной волокнами карбида кремния, характерна прочная межфазная связь между волокнами и матрицей. Однако, с одной стороны, титан может реагировать с углеродом на поверхности SiC -волокон с образованием карбидов титана, а с другой – титан может реагировать с медью с образованием четырех слоев продуктов реакции: Cu_4Ti , Cu_4Ti_3 , CuTi и CuTi_2 . Следовательно, три различные фазы – SiC , Ti и Cu – могут хорошо взаимодействовать, что значительно повышает прочность сцепления между SiC -волоконками и матрицей и в конечном счете улучшает механические свойства КМ.

В работе [11] представлено исследование дополнительно нанесенного слоя титана, который повышает прочность связи между волокном и матрицей благодаря его реакции с наружным углеродсодержащим слоем волокна с образованием карбида титана (TiC). При этом на волокна при комнатной температуре гальваническим способом (в ванне с CuSO_4) наносили толстый слой меди в качестве матричного материала. Содержание волокна в КМ составило 20 % (объемн.). После осаждения волокна термообработывали для того, чтобы избежать образования пор из-за выделения водорода и кислорода, а затем с помощью горячего изостатического прессования получали КМ.

На рис. 6 показана микроструктура вытолкнутого волокна из КМ с промежуточным слоем из карбида титана (TiC). В центре микроструктуры видно двойное углеродное покрытие толщиной 3 мкм. Перед ним виден слой карбида титана и медной матрицы. Углеродный двойной слой остается на матрице после испытания на выдавливание (рис. 6). Таким образом, через слой TiC медная матрица соединена со всем SiC -волоком (включая все его составляющие), а сама область сердцевинки волокна перемещается в продольном направлении во время испытаний на продавливание за счет процессов сдвига и смещения, что обеспечивает контролируемое энергодиссипативное поведение материала. Затем эти процессы регулируются тонким восстанавливающим слоем чистого аморфного углерода между сердцевинкой SiC -волокна и внешним двойным слоем углерода.

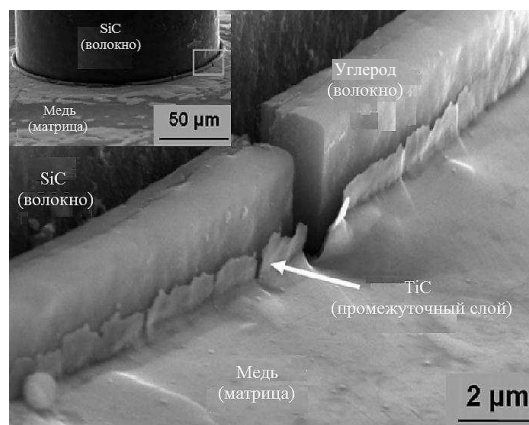


Рис. 6. Микроструктура вытолкнутого волокна из композиционного материала с промежуточным слоем из карбида титана [11]

В работе [11] также показано, что свойства поверхности границы раздела «волокно–матрица» представлены прочностью при сдвиге и напряжением трения, которые рассчитаны при испытании на выдавливание одиночного волокна. Расчетная межфазная прочность на сдвиг составляет: 6 МПа – для КМ без промежуточного слоя из карбида титана и 70 МПа – для КМ с таким промежуточным слоем. Расчетное напряжение при трении составляет: 4 МПа – для КМ без промежуточного слоя и 54 МПа – для КМ с таким слоем из карбида титана. Таким образом, из полученных результатов видно, что межфазная прочность при сдвиге и межфазное напряжение при трении увеличиваются не менее чем в 10 раз в КМ с промежуточным слоем из карбида титана в качестве связующего элемента. Нанесение гальванического покрытия также является подходящим процессом для покрытия SiC-волокон толстым слоем меди в качестве матричного материала. Напыленный на волокна титан взаимодействует с поверхностным слоем волокна, обогащенным углеродом, что приводит к образованию карбида титана, который улучшает связь между SiC-волоком и медной матрицей. Такое образование карбида на границе раздела «волокно–матрица» подразумевает микромеханические эффекты, благодаря которым межфазная прочность при сдвиге и межфазное напряжение при трении увеличиваются на порядок по сравнению с КМ без промежуточного слоя TiC.

В работе [12] представлены исследования КМ, полученных с помощью вакуумного горячего прессования, при использовании в качестве связующего никеля (Ni). Для этого на волокна в качестве промежуточных слоев наносили при комнатной температуре в ванне с NiSO_4 гальванопокрытия из Ni толщиной ~2 мкм, после чего на это покрытие из Ni в качестве матричного материала наносили при комнатной температуре в ванне с CuSO_4 покрытие из Cu толщиной ~50 мкм.

В табл. 2 представлены результаты испытания КМ на прочность при растяжении [12].

Таблица 2

Прочность при растяжении композиционных материалов (КМ) с медной матрицей, армированных волокнами SiC, полученных при разных параметрах горячего прессования [12]

Условный номер образца КМ	Параметры горячего прессования			Толщина промежуточного слоя Ni, мкм	Прочность при растяжении, МПа
	Температура, °C	Выдержка, ч	Усилие, МПа		
1	750	1	58	0	267±4
2	600	1	60	2	250±3
3	700	1	55	2	270±5
4	800	2	55	2	184±2

Видно, что прочность при растяжении образцов 2 и 3 не увеличилась по сравнению с образцом 1 без промежуточного слоя Ni, а прочность образца 4 резко снизилась, что указывает на то, что прочность межфазного взаимодействия между SiC-волоком и матрицей намного слабее. Авторы работы [12] предполагают, что такое явление связано с механическими повреждениями волокон в процессе изготовления КМ, а также с уменьшением межфазной связи между волокнами и матрицей из-за микротрещин, образовавшихся в матрице вблизи границы раздела.

На рис. 7 представлена структура излома после испытания на растяжение одного из КМ. Видно, что большинство SiC-волокон вырваны из матрицы с образованием глубоких отверстий, что указывает на низкую прочность межфазного соединения между волокном и матрицей.

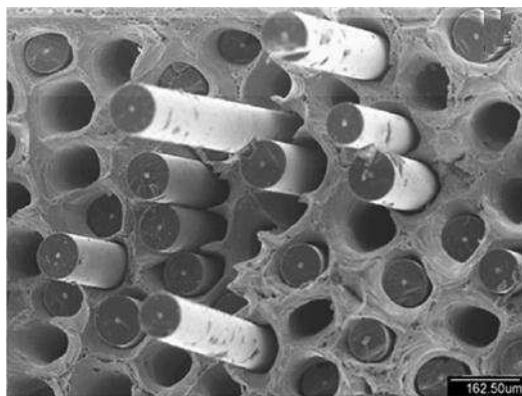


Рис. 7. Структура излома после испытания на растяжение одного из образцов композиционного материала [12]

На рис. 8, а, б приведена структура излома после растяжения образца 4. Видно, что большая часть волокон выдернута из матрицы, а между волокнами и матрицей имеются явные разрывы, это свидетельствует о слабой прочности межфазного соединения (рис. 8, а). При большом увеличении видно, что на поверхности волокна имеются зубчатые надрезы, а промежуточные слои Ni вокруг периферии волокна отслоились (рис. 8, б).

На рис. 8, в, г видно также, что по периферии волокна имеются зубчатые выемки, причем состав в выемках явно отличается от состава других частей SiC-волокна. Это явление связано с неравномерной межфазной реакцией между волокнами SiC и Ni. Можно также видеть, что в матрице вблизи границы раздела существуют явные микротрещины (рис. 8, в, г). Считается, что такие микротрещины обусловлены различными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР) матрицы и волокна, что приводит к термическим напряжениям в КМ во время их изготовления при повышенных температурах и последующего охлаждения. Из этого следует, что в зоне реакции имеется довольно слабая адгезия, хотя между SiC-волоком и никелевой матрицей произошла обширная межфазная реакция.

В статье [13], как и в работе [14], представлены исследования теплофизических и механических характеристик КМ на основе меди, армированных волокнами карбида кремния. Медные КМ получали с помощью горячего изостатического прессования, перед этим таким же способом, как и в работе [11], наносили покрытие из титана с образованием TiC для получения прочной межфазной связи с медью, а саму медную матрицу осаждали с помощью гальванического метода в ванне с CuSO_4 , затем проводили термообработку осажденных волокон перед консолидацией.

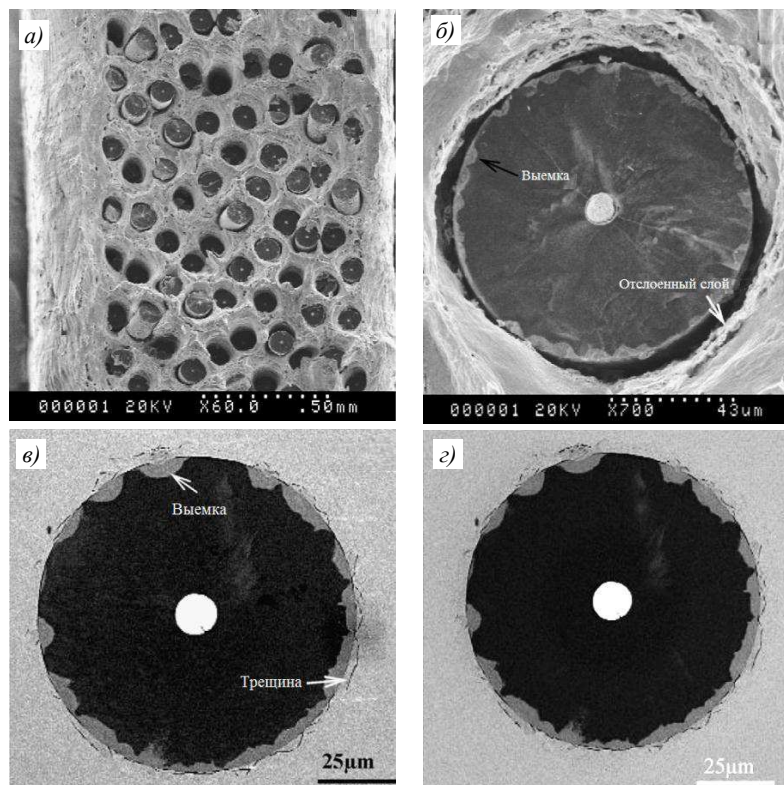


Рис. 8. Структура излома после растяжения образца композиционного материала 4 с меньшим (а) и большим увеличением (б), а также структура поперечного сечения этого образца, полученная с помощью СЭМ-изображений в режиме с вторичными (в) и обратнорассеянными электронами (г) [12]

Установлено, что теплопроводность в диапазоне рабочих температур изменяется с 280 до 140 Вт/(м·К) при температуре 300 °С при увеличении содержания волокна с 15 до 37 % (объемн.). При том же диапазоне объемной доли волокна теплопроводность изменяется с 260 до 130 Вт/(м·К) при температуре 500 °С. Предел прочности КМ составляет 500 МПа при содержании волокна 15 % (объемн.) и 1200 МПа при содержании волокна 40 % (объемн.) при комнатной температуре, а при температуре 300 °С соответственно 350 и 700 МПа; модуль упругости КМ варьируется от 150 до 220 ГПа при увеличении объемной доли волокна при 20 °С, а при 300 °С – от 120 до 180 ГПа; средняя деформация разрушенного КМ составляет 0,83 % [13]; предел прочности при содержании волокон 10 и 20 % (объемн.) – соответственно 400 и 640 МПа; модуль упругости составляет 142 и 162 ГПа при содержании 10 и 20 % (объемн.) волокон при температуре 20 °С, а при температуре 550 °С уменьшился до 113 ГПа при содержании волокна 20 % (объемн.) [14].

В работах [16, 17] представлены исследования на малоцикловую усталость и на длительное термическое воздействие на КМ системы Cu–SiC_f. Установлено, что циклические нагрузки изменялись с 0,25 до 0,55 % при деформации. По результатам исследований получено, что КМ выдержали до 1600 циклов нагружения при комнатной температуре и 250 циклов при 300 °С без каких-либо признаков усталостного разрушения при содержании волокон 15 и 29 % (объемн.) [16]. Кроме того, авторы работы [16] считают, что результаты их исследования не являются полными и необходимо увеличить количество циклов нагружения до предельного усталостного разрыва, чтобы в дальнейшем исследовать эволюцию повреждения на поздней стадии усталостного разрушения.

По результатам проведенных исследований на длительное термическое воздействие на КМ установлено, что при термообработке при температуре 550 °С в течение 400 ч происходят повреждение и растрескивание волокон, а также снижение прочности с 1100 до 400 МПа, которое вызвано выделениями хрупкого силицида меди (Cu_3Si), образовавшегося в результате диффузионной реакции меди со свободным кремнием [17].

Заключения

В настоящее время в зарубежной научно-технической литературе представлены исследования в области разработки волокнистых КМ на основе меди. К наиболее распространенным методам формирования волокнистых КМ на основе меди относят метод «фольга–волокно–фольга» и метод нанесения покрытия на волокно из адгезионного компонента с последующим нанесением матричного материала гальваническим способом с последующей консолидацией вакуумным горячим прессованием или горячим изостатическим прессованием.

По результатам анализа свойств волокнистого КМ на основе меди установлено, что предел прочности КМ повышается на 85 % при увеличении содержания волокна с 15 до 37 % (объемн.) по сравнению с матричным материалом.

Установлено, что применение адгезионных компонентов в качестве связующих обеспечивает высокие свойства КМ и высокую адгезию путем образования прочной межфазной связи между матрицей и волокном. Более целесообразным считается использование промежуточного слоя из титана и его сплавов, чем слоя из никеля, что подтверждается результатами анализа структуры материала методом электронной микроскопии.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н. Оксидное волокно с покрытием карбида кремния для создания композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.03.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
6. 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.
7. Изотова А.Ю., Гришина О.И., Шавнев А.А. Композиционные материалы на основе титана, армированные волокнами (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-5-5.
8. Серпова В.М., Сидоров Д.В., Курбаткина Е.И., Шавнев А.А. Разрушение волокнистых металлических композиционных материалов системы Ti–SiC при циклических нагрузках (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 4–5 (88). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-108-118.
9. Luo X., Yang Y., Li J. et al. The effect of fabrication processes on the mechanical and interfacial properties of SiC_f/Cu -matrix composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007. Vol. 38. P. 2102–2108. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.07.016.
10. Luo X., Yang Y., Li J. et al. Titanium interlayers as adhesion promoters for SiC_f/Cu composites // Scripta Materialia. 2007. Vol. 56. P. 569–572. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.041.

11. Brendel A., Woltersdorf J., Pippelb E., Bolta H. Titanium as coupling agent in SiC fibre reinforced copper matrix composites // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. Vol. 91. P. 116–123. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.10.057.
12. Luo X., Yang Y., Li J. et al. Effect of nickel on the interface and mechanical properties of SiC/Cu composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 469. P. 237–243. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.01.089.
13. Kimmig S., Allen I., You J.H. Strength and conductivity of unidirectional copper composites reinforced by continuous SiC fibers // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 440. P. 272–277. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.017.
14. Brendel A., Paffenholz V., Köck Th., Bolt H. Mechanical Properties of SiC long fibre reinforced copper // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 386–388. P. 837–840. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.251.
15. Жабин А.Н., Няфкин А.Н. Изготовление металломатричных композиционных материалов с применением аддитивных технологий (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-64-74.
16. Kimmig S., You J.H. Cyclic plastic behavior of unidirectional SiC fibre-reinforced copper composites under uniaxial loads: An experimental and computational study // *Composite Structures*. 2018. Vol. 200. P. 555–564. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.06.012.
17. Kimmig S., Elgeti S., You J.H. Impact of long-term thermal exposure on a SiC fiber-reinforced copper matrix composite // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 443. P. 386–392. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.07.055.

References

1. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
3. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellect i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
4. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Babashov V.G., Varrik N.M., Maksimov V.G., Samorodova O.N. Oxide fiber coated with silicon carbide for producing composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 23, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
6. 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.
7. Izotova A.Yu., Grishina O.I., Shavnev A.A. Fiber-reinforced titanium based composites (review). *Trudy VIAM*, 2017, no. 5 (53), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 23, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-5-5.
8. Serpova V.M., Sidorov D.V., Kurbatkina E.I., Shavnev A.A. The destruction of the fibrous metal matrix composites system Ti–SiC under cyclic loads (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 4-5 (88), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-108-118.
9. Luo X., Yang Y., Li J. et al. The effect of fabrication processes on the mechanical and interfacial properties of SiC/Cu-matrix composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, vol. 38, pp. 2102–2108. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.07.016.
10. Luo X., Yang Y., Li J. et al. Titanium interlayers as adhesion promoters for SiC/Cu composites. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 56, pp. 569–572. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.041.

11. Brendel A., Woltersdorf J., Pippelb E., Bolta H. Titanium as coupling agent in SiC fibre reinforced copper matrix composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 91, pp. 116–123. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.10.057.
12. Luo X., Yang Y., Li J. et al. Effect of nickel on the interface and mechanical properties of SiC/Cu composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 469, pp. 237–243. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.01.089.
13. Kimmig S., Allen I., You J.H. Strength and conductivity of unidirectional copper composites reinforced by continuous SiC fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 440, pp. 272–277. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.017.
14. Brendel A., Paffenholz V., Köck Th., Bolt H. Mechanical Properties of SiC long fibre reinforced copper. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 386–388, pp. 837–840. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.251.
15. Zhabin A.N., Nyafkin A.N. Manufacturing of metal-matrix composite materials using additive technologies (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 13, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-64-74.
16. Kimmig S., You J.H. Cyclic plastic behavior of unidirectional SiC fibre-reinforced copper composites under uniaxial loads: An experimental and computational study. *Composite Structures*, 2018, vol. 200, pp. 555–564. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.06.012.
17. Kimmig S., Elgeti S., You J.H. Impact of long-term thermal exposure on a SiC fiber-reinforced copper matrix composite. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 443, pp. 386–392. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.07.055.

Информация об авторах

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

Няфкин Андрей Николаевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Andrey N. Nyafkin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.05.2022.
The article was submitted 24.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.05.2022.

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120

**ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ СИЛАЭТИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛАНА**Д.В. Сидоров¹, А.Д. Кирилин², А.А. Шавнев¹, А.А. Мелентьев¹, А.А. Флотский¹, А.А. Грунин¹

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 «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия; mirea@mirea.ru

Аннотация. Статья посвящена теоретическому исследованию методом квантовой химии реакции образования силаэтилена из метилсилана элиминированием водорода с поиском переходного состояния. Выполнен расчет геометрических параметров и термодинамических характеристик молекулярных структур. Переходное состояние выявлено путем сканирования кривой на графике энергетического профиля молекулы предполагаемой структуры. Проведен расчет константы скорости и энергии активации протекания прямой реакции образования промежуточного состояния для химической реакции 1,2-элиминирования водорода.

Ключевые слова: переходное состояние, метилсилан, силаэтилен, химическая реакция, элиминирование, квантово-химический расчет

Для цитирования: Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силаэтилена из метилсилана // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

Scientific article

**TRANSITION STATE CHEMICAL REACTION PRODUCING
SILAETHYLENE FROM METHYLSILANE**D.V. Sidorov¹, A.D. Kirilin², A.A. Schavnev¹, A.A. Melentev¹, A.A. Flotskiy¹, A.A. Grunin¹

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

²MIREA – Russian Technological University, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia; mirea@mirea.ru

Abstract. The article is described to a theoretical study by quantum chemistry of the reaction of silaethylene formation from methylsilane by hydrogen elimination with the search for a transition state. Geometry and thermodynamic characteristics of molecular structures were calculated. The search for the transition state was carried out by scanning the potential energy surface of the molecule of the proposed structure. The calculation of the rate constant and activation energy of the direct reaction of the formation of an intermediate state for the chemical reaction 1,2-hydrogen elimination has been carried out.

Keywords: transition state, methylsilane, silaethylene, chemical reaction, elimination, quantum chemical calculation

For citation: Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

Введение

Совершенствование техники и технологий, методов для изготовления новых материалов с уникальными свойствами требует более глубоких знаний в области протекания физических и химических процессов, теоретических методов оценки таких процессов с высокой вероятностью [1–3].

Увеличение мощности вычислительных систем (суперкомпьютеров, рабочих станций, кластеров) позволяет: исследовать свойства химических веществ теоретическими методами квантовой химии и проследить за изменениями, протекающими в молекулярной структуре в процессе химических реакций; провести оценку энергетических параметров и термодинамических характеристик; исследовать пространственное строение молекул; изучить и сопоставить механизмы конкурирующих химических реакций [4, 5]. При расчете методами квантовой химии распад молекулы можно представить двумя типами химических реакций: когда на кривой графика энергетического профиля вдоль координаты реакции имеется максимум, отождествляемый с переходным состоянием молекулы, и когда такой максимум отсутствует. В первом случае максимум соответствует энергии активации для данной химической реакции, во втором – энергия активации вычисляется по разности энтальпий между продуктами и реагентами реакции. В научно-технической литературе достаточно широко распространены исследования химических реакций, особенно быстро протекающих превращений, в том числе и для неопределенных химических соединений.

В работе [6] изучали пути термического распада молекулы этана неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета четвертого порядка (MP4) с базисными наборами функций: 6-311G(d, p) и HF/6-31G(d). Определено, что расщепление связи C–C в этане происходит при температуре 0 К с энергетическим барьером 356 кДж/моль и является предпочтительным с кинетической точки зрения. Конкурирующая реакция 1,2-элиминирования водорода из молекулы этана требует преодоления энергетического барьера 544 кДж/моль.

Авторы в работе [7] также исследовали реакции декомпозиции молекулы этана методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисными наборами функций: 6-311G(d, p) и HF/6-31G(d). В отличие от исследований, приведенных в работе [6], авторами работы [7] предложены два пути реакции разложения этана: образование этилидена (CH_3CH) и винилидена (CH_2C) в качестве промежуточных соединений. Процесса 1,2-элиминирования водорода из молекулы этана авторы работы [7] не обнаружили.

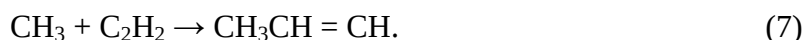
Исследование системы Si–C–Cl–H методом Меллера–Плессета четвертого порядка (MP4) с базисным набором 6-31G(d, p) и добавлением эмпирическим путем корректирующих значений связей представлено в работе [8]. Для изучаемой системы определены возможные соединения и рассчитаны термодинамические параметры для них: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса при температурах 300, 600, 1000, 1500, 2000 и 2500 К. Исходя из полученных данных сделан вывод о возможных путях термического разложения метилтрихлорсилана (MTXC) по следующим химическим реакциям:



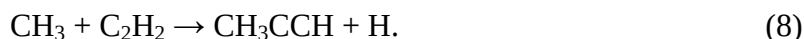
Сравнивая полученные данные, авторы работ [8, 9] пришли к выводу, что химические реакции (3) и (6) маловероятны из-за сильной связи Si–Cl и высоких энергетических

затрат (изменение энтальпии 476 и 564 кДж/моль соответственно). При содержании МТХС до 30 % в исходной газовой смеси наиболее предпочтительной с термодинамической точки зрения является реакция (1) с разрывом слабой связи Si–C и образованием метильного радикала, который впоследствии переходит в метан при взаимодействии с водородом (газ-носитель в данном случае). При концентрации МТХС >30 % авторы отмечают, что более вероятным становится образование по химической реакции (5) соединения CH_2SiCl_2 с двойной связью между кремнием и углеродом, которая характеризуется повышенной реакционной способностью.

В работе [10] теоретическими методами расчета изучали химическую реакцию взаимодействия этилена с метиленом. Геометрическое строение структуры химических соединений и колебательные частоты получены неэмпирическим методом Хартри–Фока с базисным набором 6-31G. Энергетические параметры молекул получены методом Меллера–Плессета четвертого порядка с базисным набором 6-31G(d, p). Дополнительно эмпирическим методом учтена ошибка в расчете химических связей. В результате расчета установлены соединения, принимающие участие в химической реакции, такие как CH_3 , C_2H_2 , $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{HCCN})$, CH_3CCN , CH_2CHCH_2 , CH_3CCN_2 , а также соединения в переходном состоянии: CH_3CHCH , CH_3CCN и CH_2CHCH_2 . Авторы работы [9] установили, что при низких температурах (300–500 K) преобладает зависимый от величины давления газа процесс образования молекулы CH_3CHCH по химической реакции



При температурах >1400 K скорость образования молекулы CH_3CHCH значительно снижается и преобладает формирование радикала CH_3CCN по химической реакции, характеризующейся высоким энергетическим барьером:



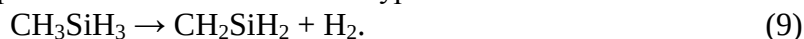
Расчет энергетических параметров реакции присоединения атома водорода к молекуле этилена методами Меллера–Плессета второго порядка (MP2), квадратичного конфигурационного взаимодействия (QCISD), многоореферентного конфигурационного взаимодействия (MRCI) с различными базисными наборами функций представлен в работе [11]. Полученные теоретические результаты расчета скоростей протекания химических реакций хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

В работе [12] представлены результаты теоретического исследования реакции димеризации метилена и силилена в синглетном и триплетном состояниях методами Хартри–Фока–Рутаана и мультikonфигурационного самосогласованного поля (MCSCF). Авторы работы [12] считают, что детерминант Слэтера для определения волновой функции в теории Хартри–Фока является недостаточным для расчета электронных структур в реакции димеризации. Димеризация указанных реагентов приводит к образованию следующих структур: CH_2CH_2 , SiH_2SiH_2 и CH_2SiH_2 . В случае димеризации метилена в основном синглетном состоянии образуется молекула этилена в синглетном состоянии. При димеризации силилена в синглетном состоянии образуется молекула дисилилена в синглетном состоянии. Взаимодействие синглетных и триплетных метилена и силилена приводит к формированию силаэтилена в синглетном состоянии. Анализ реакционной способности соединений позволил установить, что в данном случае синглетное состояние наиболее стабильно по сравнению с триплетным с энергетической точки зрения.

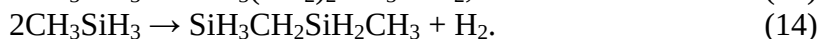
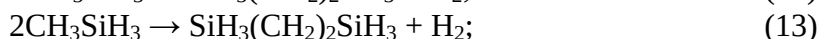
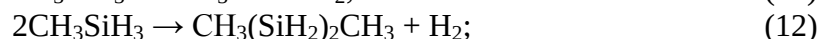
Исследование фотодинамического процесса для полярной π -связи силаэтилена представлено в работе [13]. Практическое изучение такого быстро протекающего процесса экспериментальным путем затруднительно из-за короткого времени существования

($\sim 10^{-13}$ с) энергетически нестабильных систем. В связи с этим авторы работы [13] использовали теоретический метод расчета MRCI, который позволил установить время существования соотношения бипирамидальной и изогнутой геометрических структур, образующихся из планарной молекулы силэтилена.

В результате проведенных теоретических исследований пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе методом MP2 авторами работы [5] установлено, что с термодинамической точки зрения предпочтительной химической реакцией разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена по уравнению



Вероятными реакциями также являются: гомолитический разрыв связи Si–C по химической реакции (10) с образованием свободных радикалов; 1,1-элиминирование молекулярного водорода с образованием бирадикала метилсилилена по химической реакции (11); межмолекулярное взаимодействие метилсилана с образованием 1,2-диметилдисилана, (2-силилэтил)силана, метил(силилметил)силана по химическим реакциям (12)–(14):



Вышеприведенные примеры теоретического квантово-химического расчета геометрических параметров молекул и оценки протекания химических реакций демонстрируют широкие возможности таких методов применительно к кремнийорганическим соединениям. В связи со сложностью определения переходного состояния экспериментальным путем представляет интерес изучение данного состояния неэмпирическими методами компьютерной химии.

Целью данной статьи является теоретическое исследование неэмпирическим методом квантовой химии реакции образования силэтилена из метилсилана элиминированием водорода с поиском переходного состояния.

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

Материалы и методы

Предварительная оптимизация геометрических параметров молекулы метилсилана выполнена методами молекулярной механики и полуэмпирическим. Основной квантово-химический расчет молекулы метилсилана выполнен неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка с базисными наборами функций: 6-31 + G (3df, 3pd), при помощи программного комплекса Gaussian [14]. Для ускорения расчетов использована функция квадратичной сходимости. Проведена оптимизация расположения атомов молекулы метилсилана в пространстве с определением геометрической структуры метилсилана с наименьшей энергией при температуре 298 К.

Поиск переходного состояния для реакции 1,2-элиминирования водорода от метилсилана проведен путем изменения длин связей Si–C, Si–H, C–H и варьированием двугранных углов. Критерием найденного переходного состояния является максимальное значение на кривой графика энергетического профиля реакции и наличия мнимой частоты колебания.

Результаты и обсуждение

По данным ранее проведенных квантово-химических расчетов пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе [5] сделан вывод, что с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительной химической реакцией начального этапа разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена. Изменение энергии системы «продукты–реагенты» составляет 285,69 кДж/моль, энтальпии 288,17 кДж/моль. Исходя из этого, можно вычислить энергию активации, необходимую для протекания химической реакции.

Однако в данном случае сделано допущение отсутствия образования промежуточного переходного состояния, существование которого может внести существенную поправку в оценку протекания химической реакции пиролиза метилсилана. Так, при изучении разложения молекулы этана с поиском переходного состояния авторы работы [7] пришли к выводам, отличающимся от представленных в работе [6].

Поиск переходного состояния начат с молекулы метилсилана в синглетном состоянии, оптимизированной методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd). По результатам проведенного расчета молекула метилсилана имеет координаты атомов в пространстве, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Расположение атомов в пространстве для молекулы метилсилана

Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-0,0000528	0,0000004	1,2387348
2	H	-1,0169745	0,0075615	1,6287419
3	H	0,5151506	0,8769876	1,6283378
4	H	0,5020515	-0,8845509	1,6283378
5	Si	-0,0000130	0,0000001	-0,6328222
6	H	-0,7002813	-1,1924817	-1,1529241
7	H	-0,6824650	1,2027664	-1,1529241
8	H	1,3830172	-0,0102871	-1,1524683

Поиск возможного переходного состояния осуществлялся путем сканирования кривой графика энергетического профиля молекулы предполагаемой структуры методом HF/6-31G. Для поиска исходная геометрическая структура метилсилана модифицирована: уменьшены углы между атомами H3–C1–Si5–H8 и H4–C1–Si5–H6, укорочена длина связи Si–C (C1–Si5) и увеличена длина связей C–H и Si–H (C1–H3, Si5–H6).

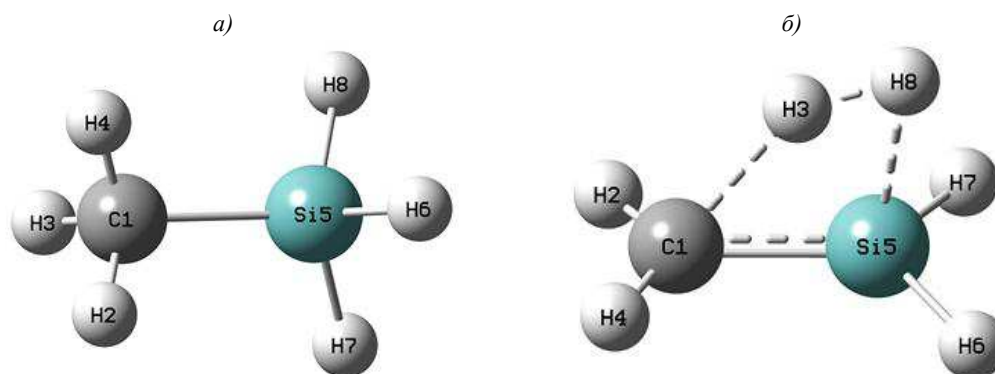
При определенном соотношении геометрических параметров удалось обнаружить предполагаемую молекулу переходного состояния по наличию максимума на кривой графика энергетического профиля. Окончательный расчет геометрических и термодинамических параметров молекулы переходного состояния выполнен методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd) для синглетного состояния.

Найденное переходное состояние характеризуется наличием мнимой частоты колебания, значение которой составляет -1665,9. В результате проведенного расчета молекула переходного состояния имеет координаты атомов в пространстве, представленные в табл. 2.

На рисунке показаны структуры молекул метилсилана и молекулы, найденной в переходном состоянии. Видно, что 1,2-элиминирование молекулярного водорода из молекулы метилсилана сопровождается образованием структуры переходного состояния, стремящейся к планарному расположению в пространстве, схожему с планарной структурой силэтилена.

Таблица 2

Расположение атомов в пространстве для молекулы в переходном состоянии				
Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-1,2094150	-0,0426900	0,0000010
2	H	-1,7693700	-0,1181440	-0,9216470
3	H	-0,1245970	1,3658650	-0,0000100
4	H	-1,7693690	-0,1181300	0,9216500
5	Si	0,5337090	-0,1274830	0,0000010
6	H	1,3156310	-0,3500220	1,2258490
7	H	1,3156300	-0,3500410	-1,2258450
8	H	0,8166460	1,6113680	-0,0000130



Структура молекулы метилсилана (а) и молекулы в переходном состоянии (б) в химической реакции элиминирования водорода

При этом исходная длина связи Si–C уменьшается с 0,187 до 0,175 нм, длина связей оставшихся атомов Si–H и C–H изменяется незначительно – с 0,148 до 0,147 нм и с 0,109 до 0,108 нм соответственно. Участвующие в элиминировании атомы водорода с порядковыми номерами 3 и 8 сближаются друг с другом на расстояние 0,097 нм и удаляются от атомов углерода и кремния на расстояния 0,178 и 0,176 нм соответственно. Угол H4–C1–Si5–H5 становится равным 2,2 градуса, вытесняемая группа (молекула водорода) находится практически перпендикулярно (угол H5–Si5–H8 равен 93,7 градуса) планарному расположению остающихся атомов. После вытеснения молекулы водорода в результате элиминирования остается силэтилен с пространственным расположением атомов, представленным в табл. 3.

Таблица 3

Расположение атомов в пространстве для молекулы силэтилена				
Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-0,0000310	-1,1565570	0,0000000
2	H	-0,9180810	-1,7293890	0,0000000
3	H	0,9182960	-1,7289670	0,0000000
4	Si	-0,0000310	0,5508080	0,0000000
5	H	1,2352070	1,3428320	0,0000000
6	H	-1,2347990	1,3435560	0,0000000

В молекуле силэтилена расстояние между атомами Si–C меньше, чем в молекуле промежуточного состояния, и составляет 0,171 нм, длина связей Si–H и C–H равна 0,146 и 0,108 нм соответственно, угол H–C–H составляет 116,1 градуса, угол H–Si–H

равен 114,6 градуса. Полученные значения для геометрических параметров силэтилена близки к значениям, представленным в работе [15].

Рассчитанные термодинамические данные методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd) при температуре 298 К для молекулы метилсилана, водорода и переходного состояния представлены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические данные соединений в химической реакции образования силэтилена				
Соединение	E, кДж/моль	H, кДж/моль	G, кДж/моль	S, Дж/(моль·К)
Метилсилан	–867846,29	–867843,8	– 867922,4	263,6
Переходное состояние	–867463,95	–867461,5	– 867540,9	266,5
Силэтилен	–864602,58	–864600,1	–864674,9	250,8
Водород	–3023,05	–3020,6	–3059,4	130,1

С использованием полученных в результате расчетов термодинамических характеристик переходного состояния, исходного метилсилана и конечного силэтилена можно вычислить энергетические параметры химической реакции 1,2-элиминирования водорода. В данном случае для прямой реакции метилсилан→переходное состояние энтальпия активации составляет 382,24 кДж/моль, энтропия активации равна 2,96 кДж/моль, свободная энергия активации Гиббса составляет 381,46 кДж/моль. Для обратной реакции силэтилен→переходное состояние энтальпия активации составляет 159,20 кДж/моль, энтропия активации равна –114,37 кДж/моль, свободная энергия активации Гиббса составляет 193,30 кДж/моль.

Исходя из теории активированного комплекса и уравнения Эйринга [16] для исследуемой химической реакции 1,2-элиминирования водорода, можно математически определить константу скорости протекания реакции, которая вычисляется по уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (15)$$

где k – константа скорости реакции; E_a – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль), T – температура.

Уравнение Эйринга (16) применяется для вычисления зависимости константы скорости реакции от константы равновесия образования активированного комплекса, который в данном случае является найденным переходным состоянием:

$$k = \frac{k_b T}{h} K, \quad (16)$$

где k_b – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); K – константа равновесия образования активированного комплекса.

Константа равновесия образования активированного комплекса определяется по уравнению (17) через термодинамические характеристики переходного состояния:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta S}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (17)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; ΔS – энтропия активации; ΔH – энтальпия активации.

Исходя их уравнений (16) и (17) константу скорости протекания реакции можно выразить уравнением

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (18)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; ΔS – энтропия активации; ΔH – энтальпия активации.

Энергия активации связана с энтальпией математическим выражением

$$E_a = \Delta H + nRT. \quad (19)$$

где n – молекулярность протекающей химической реакции.

Подставляя в уравнение (17) полученное значение свободной энергии активации Гиббса, а в уравнение (18) – рассчитанную константу равновесия образования активированного комплекса, получаем константу скорости протекания прямой реакции образования промежуточного состояния для исследуемой химической реакции 1,2-элиминирования водорода, которая составляет $2,296 \cdot 10^{-54}$ при температуре 298 К. Для обратной химической реакции константа скорости составляет $2,208 \cdot 10^{-21}$. По уравнению (19) энергия активации, необходимая для образования промежуточного состояния молекулы, составляет 384,81 кДж/моль.

Анализ полученных результатов квантово-химического расчета переходного состояния структуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана показал, что такая реакция протекает с очень низкой скоростью при температуре 298 К. При сравнении рассчитанных термодинамических характеристик для реакции 1,2-элиминирования водорода из изолированной молекулы метилсилана видно, что без учета образования переходного состояния молекулы энтальпия активации составляет 223,14 кДж/моль, в отличие от значения 382,34 кДж/моль с учетом рассматриваемого переходного состояния.

Заключения

Проведенные расчеты неэмпирическим методом химической реакции получения силэтилена из метилсилана выявили образование переходного состояния структуры. Определены геометрические параметры и термодинамические характеристики найденной молекулы в переходном состоянии. Для структуры переходного состояния в реакции 1,2-элиминирования водорода из изолированной молекулы метилсилана рассчитана энергия активации, которая составляет 384,81 кДж/моль.

Сравнение рассчитанных термодинамических характеристик показало, что без учета образования переходного состояния молекулы значение энтальпии активации составляет 223,14 кДж/моль, которое меньше по сравнению с найденной величиной 382,34 кДж/моль.

Таким образом, при сравнении изменения термодинамических параметров протекающих конкурирующих химических реакций важным моментом является выявление возможного промежуточного состояния молекулы, так как вклад такого промежуточного состояния с энергетической точки зрения может оказаться существенным при оценке наиболее вероятного пути протекания химической реакции.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.

2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Солодкин П.В., Кирилин А.Д. Квантово-химический расчет межмолекулярного взаимодействия метилсилана в процессе пиролиза // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
5. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Петроградский А.В. Исследование механизма пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе // *Химическая технология*. 2006. № 7. С. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane // *Chemical Physics Letters*. 1986. Vol. 130. P. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H₂ elimination from ethylene: a theoretical study // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 100. P. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–C–Cl–H system // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 97. P. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculation // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 98. P. 6995–7003.
10. Diao E., Lin M., Melius C. A theoretical study of the CH₃ + C₂H₂ reaction // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 101. P. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. An ab initio study of the transition state forward and reverse rate constant for C₂H₅ = H + C₂H₄ // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. Vol. 100. P. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH₂ and SiH₂ Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths // *Journal of the American Chemical Society*. 1985. Vol. 107. P. 3466–3471.
13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple pathways in the photodynamics of a polar π : a case study of silaethylene // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 418. P. 377–382.
14. Gaussian-09: revision A.02 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
15. Pittonak M., Lishka H. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics // *Molecular Physics*. 2005. Vol. 103. P. 855–862.
16. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учеб.-метод. пособие. Казань: КНИТУ, 2012. 87 с.

References

1. Kablov E.N., Shuldeshev E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020. no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
2. Kablov E.N., Antipov V.V., Chesnokov D.V., Kutyrev A.E. Application of Al–Mg–Si–Cu system aluminum alloy combined anodic dissolution for prognosis of tensile strength loss during natural exposure testing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

4. Sidorov D.V., Schavnev A.A., Solodkin P.V., Kirilin A.D. Quantum chemical calculation of intermolecular interaction methylsilane molecules during the pyrolysis process. Trudy VIAM, 2019, no. 11 (83), paper no. 5. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
5. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A., Petrogradsky A.V. The study of the mechanism of pyrolytic decomposition of methylsilane in the gas phase. Khimicheskaya tekhnologiya, 2006, no. 7, pp. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal Decomposition Pathways of Ethane. Chemical Physics Letters, 1986, vol. 130, pp. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H₂ Elimination from Ethylene: a Theoretical Study. The Journal of Chemical Physics, 1994, vol. 100, pp. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si–C–Cl–H System. The Journal of Chemical Physics, 1993, vol. 97, pp. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane: RRKM Calculation. The Journal of Chemical Physics, 1994, vol. 98, pp. 6995–7003.
10. Diau E., Lin M., Melius C. a Theoretical Study of the CH₃ + C₂H₂ Reaction. The Journal of Chemical Physics, 1994, vol. 101, pp. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. an Ab Initio Study of the Transition State Forward and Reverse Rate Constant For C₂H₅ = H + C₂H₄. The Journal of Chemical Physics, 1996, vol. 100, pp. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH₂ and SiH₂ Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths. Journal of the American Chemical Society, 1985, vol. 107, pp. 3466–3471.
13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple Pathways in the Photodynamics of a Polar π : a case Study of Silaethylene. Chemical Physics Letters, 2006, vol. 418, pp. 377–382.
14. Gaussian-09: Revision a.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
15. Pittonak M., Lishka H. Molecular Physics: An International Journal At the Interface Between Chemistry and Physics. Molecular Physics, 2005, vol. 103, pp. 855–862.
16. Tsyshkevsky R.V., Garifzyanova G.G., Khrapkovsky G.M. Quantum-chemical calculations of the mechanisms of chemical reactions: textbook. Kazan: KNITU, 2012, 87 p.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор, д.х.н., РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, mirea@mirea.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мелентьев Артем Александрович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Флотский Артем Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey D. Kirilin, Professor, Doctor of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, IFCT named after M.V. Lomonosov, mirea@mirea.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artyom A. Melentev, Technical, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem A. Flotskiy, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey A. Grunin, Engineer, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.06.2022.

The article was submitted 21.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 28.06.2022.

Научная статья

УДК 621.762.4.04.016.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-121-130

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА

Д.А. Мовенко¹, Д.В. Зайцев¹, П.Н. Медведев¹

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

Аннотация. Проведен анализ влияния технологических параметров на структуру поликристаллического материала на основе гексаборида лантана, изготовленного методом искрового плазменного спекания. Установлено, что увеличение температуры спекания с 1700 до 1850 °С способствует формированию благоприятной структуры керамического материала с равноосными зернами размером до 30 мкм и замкнутыми малоразмерными порами с объемной долей до 3 %. Легирование керамического материала никелем в количестве не более 0,5 % (по массе) позволяет получить такую структуру при более низкой температуре спекания: 1700 °С.

Ключевые слова: гексаборид лантана, искровое плазменное спекание, поликристаллический керамический материал, анализ структуры, размер зерна, объемная доля пор

Для цитирования: Мовенко Д.А., Зайцев Д.В., Медведев П.Н. Экспериментальное исследование поликристаллического керамического материала на основе гексаборида лантана // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-121-130.

Scientific article

EXPERIMENTAL STUDY OF POLYCRYSTALLINE CERAMIC MATERIAL BASED ON LANTHANUM HEXABORIDE

D.A. Movenko¹, D.V. Zajcev¹, P.N. Medvedev¹

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 analysis of the influence of technological parameters on the structure of a polycrystalline material based on lanthanum hexaboride produced by spark plasma sintering is carried out. It is established that an increase in the sintering temperature from 1700 to 1850 °C contributes to the formation of a favorable structure of ceramic material with equiaxed grains up to 30 microns in size and closed small-sized pores with a volume fraction of up to 3 %. Alloying ceramic material with nickel to its content of no more than 0.5 % by weight allows to obtain such a structure at a lower sintering temperature: 1700 °C.

Keywords: lanthanum hexaboride, spark plasma sintering, polycrystalline ceramic material, structure analysis, grain size, pore volume fraction

For citation: Movenko D.A., Zajcev D.V., Medvedev P.N. Experimental study of polycrystalline ceramic material based on lanthanum hexaboride. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-121-130.

Введение

Создание перспективных керамических материалов является одним из стратегических направлений развития материалов и технологий их изготовления [1–3]. Гексаборид лантана (LaB_6) обладает такими свойствами, как высокая температура плавления (2800 К), повышенные механическая прочность и электропроводность, низкое давление паров при высоких температурах и электросопротивление, химическая стойкость. В связи с этим изделия из гексаборида лантана широко используют в конструкции микроскопов и сварочного оборудования, в качестве ускорителей заряженных частиц циклотронов, синхрофазотронов и в качестве однофотонных детекторов, сверхпроводников, а также во многих других областях промышленности [4–9].

Эксплуатационные свойства изделий из LaB_6 во многом зависят от структуры материала. Монокристаллическая структура превосходит поликристаллическую по ряду причин. Возможность изготовления монокристалла, ориентированного плоскостью (100), позволяет улучшить упругие и прочностные характеристики. В монокристаллах также наблюдается меньшее, по сравнению с поликристаллами, содержание примесей и дефектов поверхности. Однако требования к оборудованию и стоимость изготовления монокристаллов из LaB_6 высокие, что затрудняет их промышленное производство.

В настоящее время для получения поликристаллического материала из гексаборида лантана применяют методы спекания после холодного формования, искрового плазменного спекания [10–12] и горячего прессования [13, 14]. У каждого из методов есть как преимущества, так и недостатки. При использовании метода спекания после холодного формования материал характеризуется низкой относительной плотностью (<85 %), а также малой механической прочностью. Горячее прессование проводят в течение 1–3 ч, что достаточно длительно. Метод искрового плазменного спекания представляется наиболее оптимальным. Порошок LaB_6 спекают при давлении 30–50 МПа и температуре 1700–1900 °С за короткий промежуток времени (5–20 мин).

Такие параметры структуры, как размер и форма зерен, количество примесей и дополнительных фаз, объемная доля и морфология пор, могут оказывать влияние на эксплуатационные свойства изделий из гексаборида лантана. Таким образом, анализ влияния технологических параметров изготовления на структуру поликристаллического материала на основе LaB_6 является актуальным.

Материалы и методы

Методом искрового плазменного спекания из порошка гексаборида лантана (фракция 1–20 мкм) изготовлено >50 образцов керамического материала. Часть из них получена с добавлением порошка никеля (фракция 1–15 мкм), другая часть изготовлена без добавления никеля. Спекание керамического материала проведено при температуре 1700–1890 °С. После спекания выполнен высокотемпературный отжиг всех образцов в условиях глубокого вакуума для стабилизации структурно-фазового состояния керамического материала. Из спеченных заготовок отобраны образцы в центральной и краевой частях для определения химического состава и исследования структуры.

Анализ химического состава проведен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения содержания никеля и общего содержания примесей. Исследование структуры керамического материала осуществляли методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Выполнена оценка размера зерна, объемной доли пор, объемной доли боратов лантана и боридов на основе никеля и лантана. Фазовый состав дополнительных фаз определен методами рентгеновской дифракции и дифракции обратно отраженных электронов.

Результаты и обсуждение

В качестве технологических параметров выбрали величину температуры спекания, содержание в керамическом материале никеля и место вырезки образцов в заготовке. К структурным параметрам отнесли тип структуры (с классификацией по морфологии зерен и пористости), средний размер зерна, объемную долю пор и дополнительных фаз.

Согласно результатам исследования, структура всех образцов представлена зернами гексаборида лантана. На границах зерен обнаружены дополнительные фазы – бораты лантана (LaBO_3) (рис. 1, *а*). Пластинчатые частицы LaBO_3 характеризуются угловатой формой и размером до 25 мкм. В образцах, изготовленных с добавлением никеля, в составе дополнительных фаз, помимо боратов лантана, обнаружены также соединения никеля, бора и лантана – $\text{LaNi}_{12}\text{B}_6$ и Ni_4B_3 (рис. 1, *в–г*). Частицы этих боридов, так же как и бораты, расположены на границах зерен, однако их размер значительно меньше – не более 0,5 мкм.

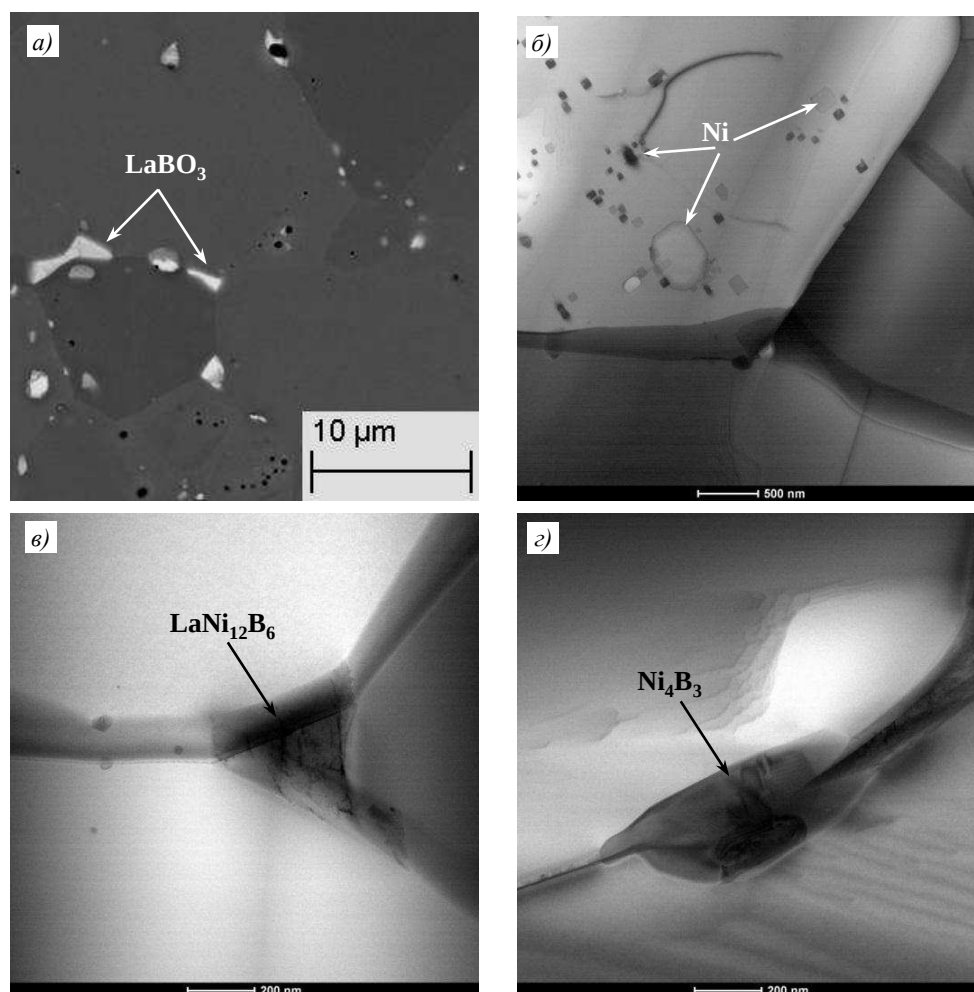


Рис. 1. Структура керамического материала на основе гексаборида лантана, изготовленного с добавлением никеля (его содержание составляет до 1,2 % (по массе)): *а* – бораты лантана (LaBO_3) на границах зерен (изображение получено на растровом электронном микроскопе); *б* – частицы никеля (Ni) в теле зерна; *в*, *г* – соединения никеля, бора и лантана ($\text{LaNi}_{12}\text{B}_6$ и Ni_4B_3) соответственно на границах зерен (изображения получены на просвечивающем электронном микроскопе)

Анализ структуры спеченных образцов показал, что можно выделить три ее основных типа (рис. 2). Структура типа 1 характеризуется малоконсолированными зернами, а также сообщающимися и замкнутыми порами (рис. 2, *а*). Такой тип структуры обнаружен в образцах, изготовленных без добавления никеля при температуре спекания преимущественно 1700–1750 °С. Структура типа 1 представляет собой керамический каркас с сильно выраженной пористостью. Структура типа 2 характеризуется равноосными зернами и замкнутыми порами (рис. 2, *б*). Данный тип структуры наблюдается в образцах с добавлением никеля при температуре спекания в диапазоне 1700–1800 °С, а также в образцах без добавления никеля, спеченных при температуре 1800–1890 °С. По сравнению со структурой типа 1 объемная доля пор в структуре типа 2 значительно меньше, а средний размер зерен – больше. В структуре типа 3 наблюдаются угловатые зерна с формой, близкой к кубической, а также замкнутые малоразмерные поры и несплошности на границах зерен (рис. 2, *в*). Структура типа 3 обнаружена в образцах, изготовленных без добавления никеля при температуре спекания 1800–1820 °С. Материал образцов со структурой типа 3 характеризуется низким содержанием примесей: 0,07–0,10 % (по массе), а также малой объемной долей дополнительных фаз: 0,1–0,2 %.

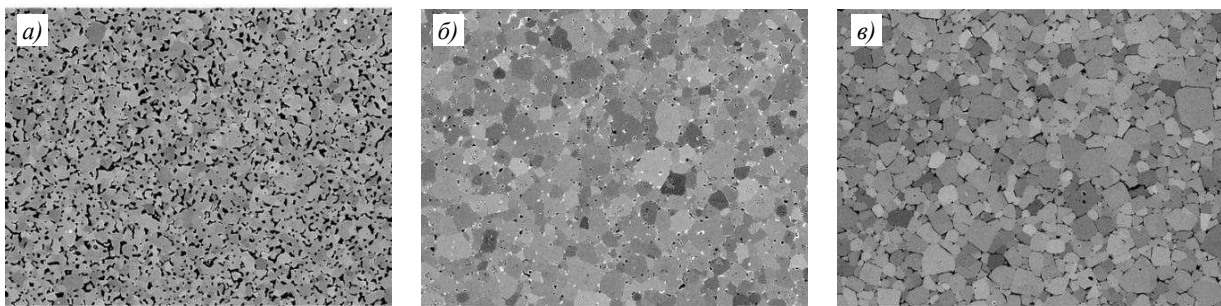


Рис. 2. Типы структуры керамических образцов на основе гексаборида лантана: *а* – тип 1 (зерна малоконсолированные, поры сообщающиеся и замкнутые); *б* – тип 2 (зерна равноосные, поры замкнутые); *в* – тип 3 (субкубоидные зерна, поры замкнутые, несплошности по границам зерен)

На рис. 3 представлены результаты анализа влияния температуры спекания на структурное состояние керамического материала. Из рис. 3, *а* видно, что при температуре спекания 1700–1750 °С средний размер зерна в образцах, изготовленных без добавления никеля, не превышает 13 мкм. Повышение температуры спекания способствует увеличению среднего размера зерна. Однако разброс значений большой. Так, например, видно, что при температуре спекания 1800 °С величина среднего размера зерна находится в диапазоне 9,5–37 мкм для разных образцов. Такие данные одновременно и представляют интерес, и затрудняют составление однозначного заключения об увеличении среднего размера зерна при указанной температуре. При дальнейшем повышении температуры разброс значений сокращается и вместе с ним уменьшается средний размер зерна. При температуре спекания 1850 °С величина среднего размера зерна находится в диапазоне 16,5–30 мкм (это больший размер, чем при температуре 1700–1750 °С), а при 1870–1890 °С средний размер зерна составляет 12,5–19 мкм. Таким образом, можно заключить, что спекание при температуре >1850 °С для выполнения задачи увеличения размера зерен не представляется целесообразным.

Для образцов, изготовленных с добавлением никеля, зависимость среднего размера зерна от температуры спекания не наблюдается. При этом разброс значений среднего размера зерна в большей степени выражен для образцов, спеченных при

температуре 1750 °С, и составляет 12–36 мкм (рис. 3, а). Следует отметить, что при температуре спекания 1700–1750 °С средний размер зерна (12–36 мкм) в образцах, полученных с добавлением никеля, больше, чем в образцах, изготовленных без его добавления (9,5–13 мкм). При температуре спекания 1800 °С средний размер зерна в образцах, полученных с добавлением никеля, составляет 33 мкм. Отсутствие разброса значений при данной температуре может быть связано с меньшим набором статистических данных (по сравнению с данными, полученными при температуре спекания 1750 °С). Однако в целом можно заключить, что образцы, изготовленные с добавлением никеля при температуре 1700–1800 °С, имеют больший размер зерна, чем образцы, полученные без его добавки.

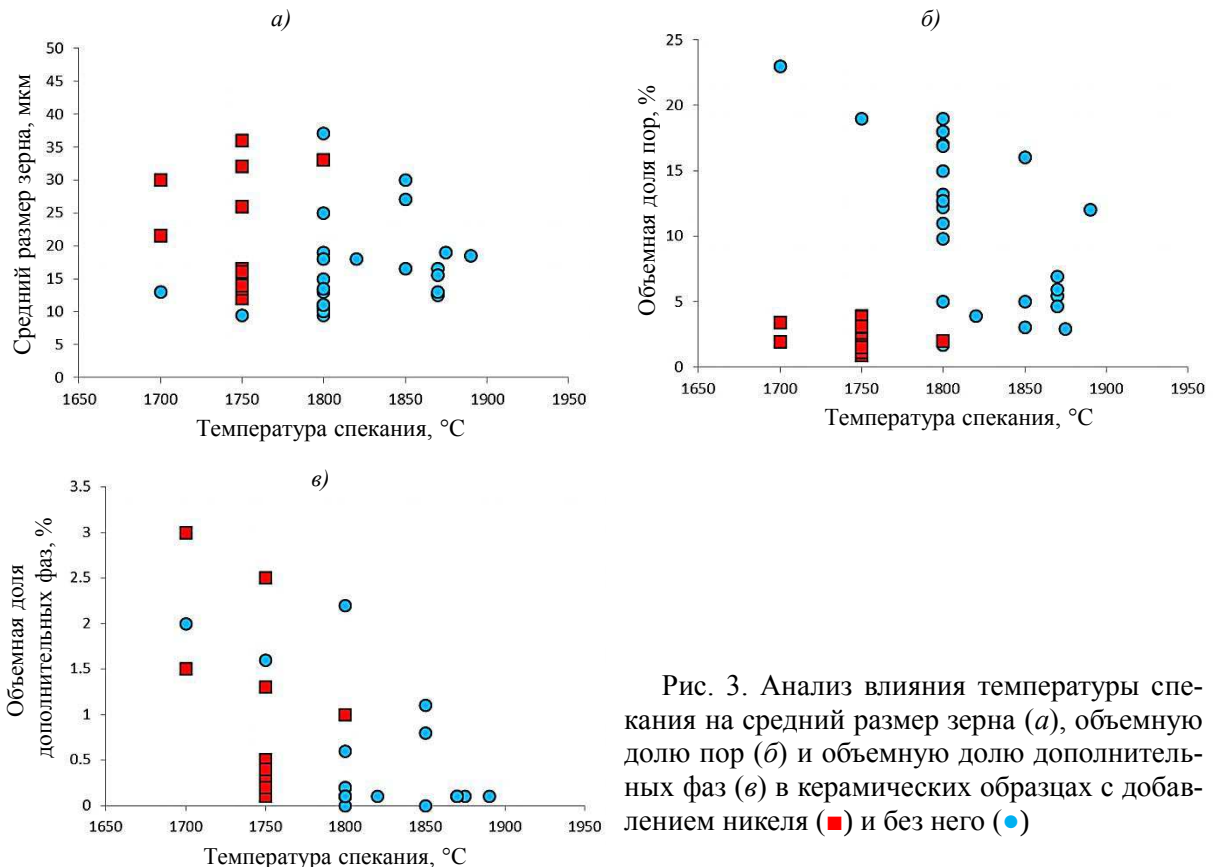


Рис. 3. Анализ влияния температуры спекания на средний размер зерна (а), объемную долю пор (б) и объемную долю дополнительных фаз (в) в керамических образцах с добавлением никеля (■) и без него (●)

Объемная доля пор в образцах без добавления никеля изменяется в пределах от 23 до 2,9 % при увеличении температуры спекания с 1700 до 1875 °С (рис. 3, б). Наибольший разброс значений объемной доли пор, так же как и в случае со средним размером зерна, обнаружен при температуре 1800 °С и составляет 2–19 %. Прежде всего это связано с тем, что при 1800 °С изготовлено больше образцов, чем при других температурах. Однако такой широкий диапазон значений можно объяснить комплексным воздействием выбранной температуры спекания и химической неоднородностью спеченной заготовки. Тем не менее зависимость объемной доли пор от температуры спекания более явно выражена, чем зависимость среднего размера зерна от указанного показателя. Об этом свидетельствует существенная разница в величинах достоверности аппроксимации данных R^2 (для пористости она составила 0,42, а для размера зерна: 0,06). Необходимо отметить также, что при температуре спекания 1850–1890 °С тенденции к дальнейшему снижению объемной доли пор не наблюдается.

В образцах, изготовленных с добавлением никеля, объемная доля пор существенно меньше, чем в образцах, полученных без его добавления, и составляет 0,9–3,9 % при температуре спекания 1700–1800 °С. Таким образом, можно заключить, что, с одной стороны, температура спекания не оказывает существенного влияния на объемную долю пор в образцах, легированных никелем, а с другой стороны, добавка никеля позволяет существенно уменьшить пористость в керамическом материале при одних и тех же температурах спекания.

Дополнительные фазы в керамическом материале занимают меньший объем, чем поры. Тем не менее влияние температуры спекания на объемную долю боратов и боридов представляет интерес. Из рис. 3, *в* видно, что тенденция к уменьшению содержания дополнительных фаз при увеличении температуры спекания существует, однако не такая очевидная, как в случае с объемной долей пор. Для образцов, изготовленных без добавления никеля, максимальная объемная доля дополнительных фаз составляет 2,2 % при температуре спекания 1800 °С. Необходимо отметить, что при 1870 °С и более в материале керамических образцов практически не остается дополнительных фаз (их объемная доля составляет 0,1 %). В образцах, изготовленных с добавлением никеля, дополнительных фаз больше (максимальное их содержание составляет 3 % (объемн.)).

Отдельный интерес представляет анализ влияния содержания никеля в керамическом материале на его структуру. Спекание порошка гексаборида лантана с добавлением порошка никеля происходит по механизму припекания с участием жидкой фазы [15]. Наличие жидкой манжеты из никеля между частицами LaB_6 может обуславливать возникновение сил, стягивающих эти частицы и, таким образом, ускоряющих процесс консолидации зерен. В процессе спекания никель может, как диффундировать в зерна гексаборида лантана, так и образовывать дополнительные фазы с лантаном и бором. Согласно результатам исследования, никель обнаружен в составе зерен основной фазы (рис. 1, *б*), а также в составе дополнительных фаз, образующих выделения по границам зерен, – соединениях никеля, бора и лантана ($\text{LaNi}_{12}\text{B}_6$ и Ni_4B_3) (рис. 1, *в–г*). Таким образом, добавление никеля способствует, с одной стороны, интенсификации процесса спекания и образованию структуры с равноосными зернами и закрытыми порами, а с другой стороны, образованию дополнительных фаз на границах зерен. Поэтому важно иметь представление об оптимальном содержании никеля.

На рис. 4, *а* представлена весьма неоднозначная зависимость размера зерна от содержания никеля. Видно, что при увеличении содержания никеля с 0,3 до 2,7 % (по массе) размер зерна в соответствии со степенной функцией (величина достоверности аппроксимации экспериментальных данных R^2 составляет ~0,8) уменьшается с 36 до 12 мкм. Представляется, что в соответствии с механизмом припекания, описанным ранее, существует оптимальное содержание никеля, при котором формируется благоприятная структура с крупными равноосными зернами и замкнутыми малоразмерными порами. По данным рис. 4, *а* видно, что такое содержание никеля составляет не более 0,5 % (по массе). При дальнейшем повышении содержания никеля на границах зерен образуются в большом количестве никельсодержащие бориды, которые препятствуют дальнейшему росту зерен. Разброс данных по величине среднего размера зерна в образцах, изготовленных с добавлением никеля при температуре спекания 1750 °С (рис. 3, *а*), может иметь место именно по этой причине.

Добавление никеля позволяет существенно уменьшить пористость материала керамических образцов. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, *б*, свидетельствуют о том, что разброс значений пористости небольшой и составляет 0,9–3,9 % (объемн.) для всего диапазона концентраций никеля. При содержании никеля до 0,5 % (по массе) объемная доля пор составляет 1,5–2 %. Наименьшая пористость

обнаружена в образцах, изготовленных с добавлением никеля в количестве до 1–2 % (по массе), и составляет 0,9–1,7 % (объемн.).

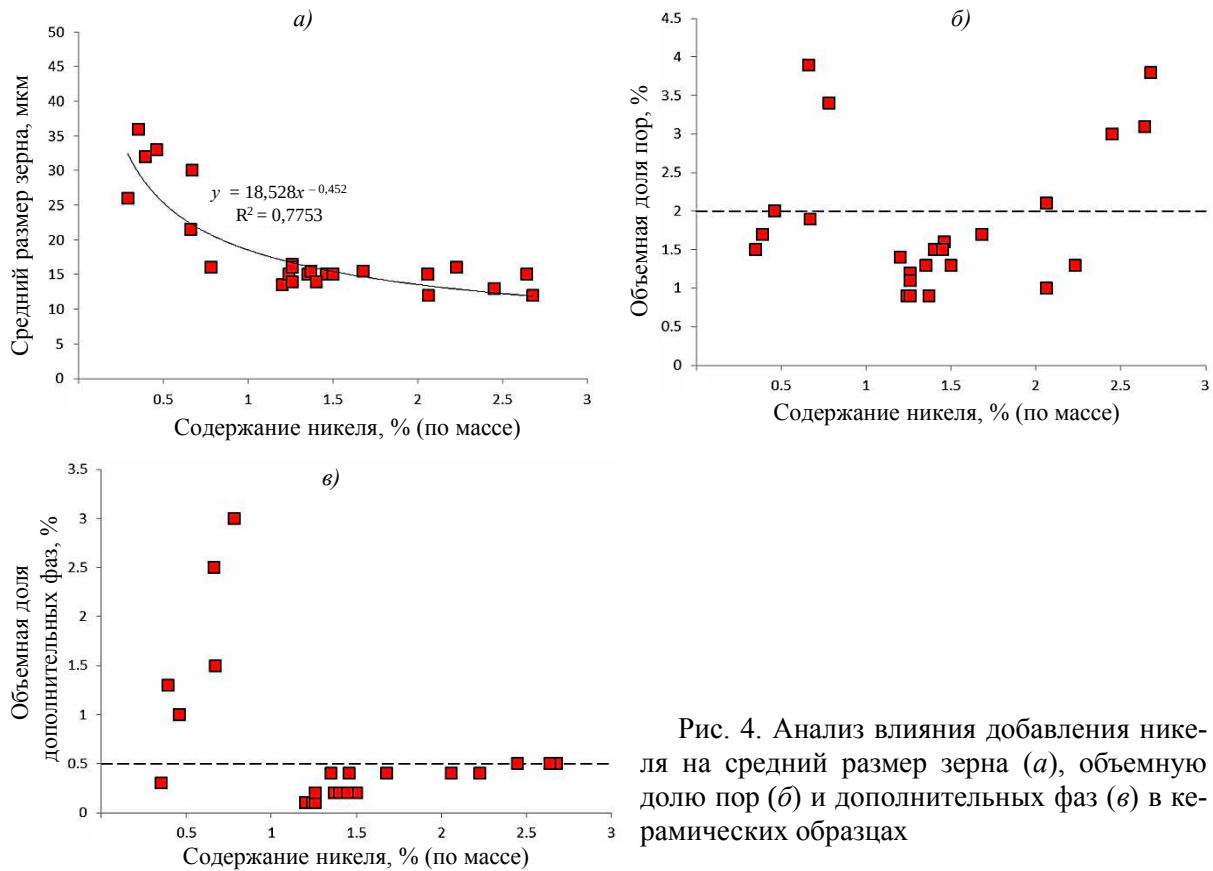


Рис. 4. Анализ влияния добавления никеля на средний размер зерна (а), объемную долю пор (б) и дополнительную фаз (в) в керамических образцах

Интерес представляет зависимость объемной доли дополнительных фаз от содержания никеля. Из данных рис. 4, в видно, что при содержании никеля 1 % (по массе) и более объемная доля дополнительных фаз не превышает 0,5 %. Наибольшее количество дополнительных фаз – до 3 % (объемн.) – обнаружено в образцах с содержанием никеля 0,5–1 % (по массе). При содержании никеля в количестве до 0,5 % (по массе) объемная доля дополнительных фаз не превышает 1,3 %. Следует подчеркнуть, что основной вклад в объемную долю дополнительных фаз вносят бораты лантана. Размер боридов на основе никеля и лантана ничтожно мал по сравнению с размером боратов лантана (рис. 1). Поэтому даже существенное увеличение содержания мелкогазразмерных боридов практически не отражается на общей картине, а данные, представленные на рис. 4, в, не противоречат выводам, сделанным по данным, показанным на рис. 4, а.

Таким образом, для получения керамического материала с максимальным размером зерна до 36 мкм содержание никеля не должно превышать 0,5 % (по массе). При этом объемная доля пор составляет 1,5–2 %, а объемная доля дополнительных фаз не превышает 1,3 %.

Анализ экспериментальных данных позволил обнаружить зависимость структуры керамического материала на основе гексаборида лантана от места вырезки в заготовке. Из рис. 5, а видно, что средний размер зерна в образцах, отобранных из краевой области заготовки, не превышает 17 мкм. В то же время в образцах, отобранных из центральной части, максимальная величина среднего размера зерна составляет 37 мкм.

Отмечено, что в керамических образцах из краевой части заготовки наблюдаются исключительно типы структуры 1 и 2 (без структуры типа 3), а в образцах из центральной части – все три типа структуры (рис. 5, б). Обнаружено также, что края заготовки в большей степени загрязнены примесными элементами по сравнению с центральной частью (рис. 5, в). Общее содержание примесей в образцах, отобранных из краевой части заготовки, составляет 0,1–0,17 % (по массе), из центральной части: 0,08–0,15 % (по массе).

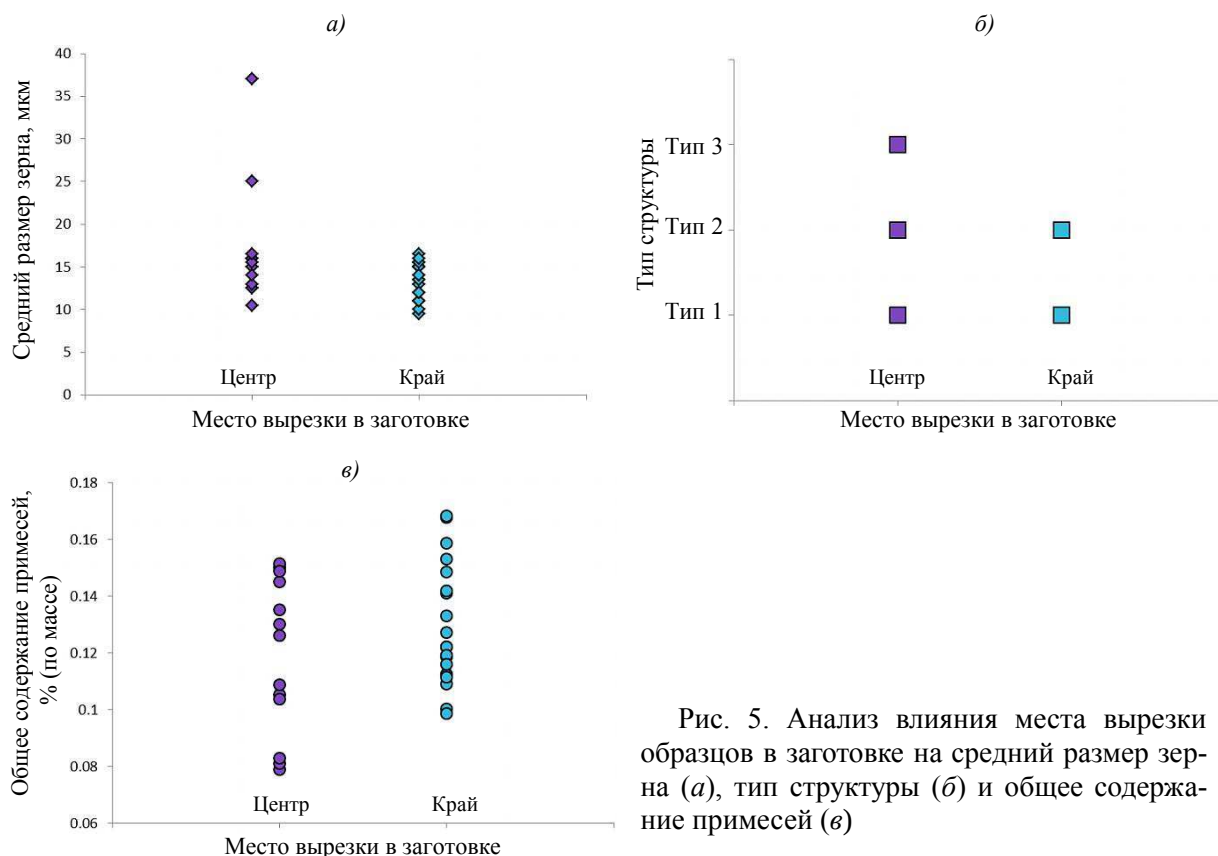


Рис. 5. Анализ влияния места вырезки образцов в заготовке на средний размер зерна (а), тип структуры (б) и общее содержание примесей (в)

Заключения

По результатам анализа влияния технологии изготовления поликристаллического материала на основе гексаборида лантана на его структуру можно отметить следующее:

- повышение температуры спекания керамического материала на основе гексаборида лантана, изготовленного без добавления никеля, с 1700 до 1850 °С способствует увеличению размера зерен (до 30 мкм) и снижению объемной доли пор (до 3 %). Содержание дополнительных фаз (боратов лантана) при этом не превышает 2,2 % (объемн.);
- легирование порошка гексаборида лантана никелем в количестве не более 0,5 % (по массе) позволяет формировать при спекании благоприятную структуру керамического материала с равноосными зернами размером до 36 мкм и замкнутыми малоразмерными порами с объемной долей до 1,5 %;
- центральная часть заготовки керамического материала, изготовленной методом искрового плазменного спекания, в меньшей степени загрязнена примесными элементами (их содержание составляет не более 0,15 % (по массе)), по сравнению с краевой частью.

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. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
3. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
4. Bao L.-H., Zhang J.-X., Zhou S.-L., Wei Y.-F. Preparation and characterization of grain size controlled LaB₆ polycrystalline cathode material // Chinese Physics Letters. 2010. Vol. 27. No. 10. P. 1–4.
5. Каблов Е.Н., Мовенко Д.А., Лукина Е.А., Медведев П.Н., Щеголева Н.Е. Исследование структурно-фазового состояния керамического материала на основе гексаборида лантана // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 13–18.
6. Zhou S., Zhang J., Liu D. et al. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering // Acta Materialia. 2010. No. 15. Vol. 58. P. 4978–4985.
7. Zheng S.-Q., Min G.-H., Zou Z.-D. et al. Features of the real structure of lanthanum hexaboride polycrystalline // Chinese Physics Letters. 2001. Vol. 18. No. 7. P. 942–943.
8. Sonber J.K., Sairam K., Murthy T.S.R.Ch. et al. Synthesis, densification and oxidation study of lanthanum hexaboride // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34. Is. 5. P. 1155–1160.
9. Ağaoğulları D., Balcı Ö., Akçamlı N. et al. Effects of different milling conditions on the properties of lanthanum hexaboride nanoparticles and their sintered bodies // Ceramics International. 2019. Vol. 45. Is. 15. P. 18236–18246.
10. Анненков Ю.М., Акарачкин С.А., Ивашутенко А.С. Физический механизм искрового плазменного спекания керамики // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31. № 9. С. 130–137.
11. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 306–317. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
12. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 37–44. DOI: 10.8577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
13. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Шавнев А.А. Влияние спекающих и модифицирующих добавок на процесс спекания и свойства нитридокремневой керамики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 70–78. DOI: 10.8577/2071-9140-2020-0-1-70-78.
14. Cahill J.T., Graeve O. Hexaborides: a review of structure, synthesis and processing // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. Is. 6. P. 6321–6335.
15. Гергузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.

References

1. Kablov E.N. The materials of the new generation are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellect i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
2. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
3. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 20–24.
4. Bao L.-H., Zhang J.-X., Zhou S.-L., Wei Y.-F. Preparation and characterization of grain size controlled LaB₆ polycrystalline cathode material. *Chinese Physics Letters*, 2010, vol. 27, no. 10, pp. 1–4.
5. Kablov E.N., Movenko D.A., Lukina E.A., Medvedev P.N., Schegoleva N.E. The study of the structural-phase state of the ceramic material based on hexaboride Lantan. *Steklo i keramika*, 2019, no. 11, pp. 13–18.

6. Zhou S., Zhang J., Liu D. et al. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 2010, no. 15, vol. 58, pp. 4978–4985.
7. Zheng S.-Q., Min G.-H., Zou Z.-D. et al. Features of the real structure of lanthanum hexaboride polycrystalline. *Chinese Physics Letters*, 2001, vol. 18, no. 7, pp. 942–943.
8. Sonber J.K., Sairam K., Murthy T.S.R.Ch. et al. Synthesis, densification and oxidation study of lanthanum hexaboride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, is. 5, pp. 1155–1160.
9. Ağaoğulları D., Balcı Ö., Akçamlı N. et al. Effects of different milling conditions on the properties of lanthanum hexaboride nanoparticles and their sintered bodies. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, is. 15, pp. 18236–18246.
10. Annenkov Yu.M., Akarachkin S.A., Ivashutenko A.S. The physical mechanism of spark plasma sintering of ceramics. *Butlerov readings*, 2012, vol. 31, no. 9, pp. 130–137.
11. Vaganova M.L., Sorokin O.Yu., Osin I.V. Joining of ceramic materials by the method of spark plasma sintering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
12. Kuznetsov B.Yu., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Osin I.V. Synthesis of model high-temperature ceramic matrices by the method of spark plasma sintering and the study of their properties for the production of composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
13. Belyachenkov I.O., Schegoleva N.E., Chainikova A.S., Vaganova M.L., Shavnev A.A. The influence of sintering and modifying additives on the sintering process and the properties of silicon nitride ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 70–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-70-78.
14. Cahill J.T., Graeve O. Hexaborides: a review of structure, synthesis and processing. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, is. 6, pp. 6321–6335.
15. Geguzin Ya.E. *Physics of sintering*. Moscow: Nauka, 1967, 360 p.

Информация об авторах

Мовенко Дмитрий Александрович, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Медведев Павел Николаевич, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry A. Movenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Pavel N. Medvedev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.06.2022.
The article was submitted 20.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 24.06.2022.

Научная статья

УДК 614.841.12:536.46

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-131-142

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ ОБРАЗЦОВ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

О.С. Вольный¹, С.Л. Барботько¹, М.А. Венедиктова¹, А.Н. Луценко¹

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

Аннотация. Проведены огневые испытания по определению эффективности действия огнезащитного интумесцентного покрытия. Установлено, что стандартная методика проведения огневых испытаний не обеспечивает получения адекватных воспроизводимых результатов. Предложена модификация методики и выполнены испытания большого количества образцов (>30). Установлено, что при использовании модифицированной методики испытаний обеспечивается высокая воспроизводимость получаемых результатов, на основании чего сделан вывод о корректности работы модифицированной методики.

Ключевые слова: огнестойкость, огненепроницаемость, огневые испытания, пожаробезопасность, интумесцентное покрытие, огнезащитное покрытие

Для цитирования: Вольный О.С., Барботько С.Л., Венедиктова М.А., Луценко А.Н. Методические особенности проведения испытаний на огнестойкость образцов интумесцентных покрытий // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-131-142.

Scientific article

THE METHODOLOGICAL FEATURES OF TESTING ON FIRE RESISTANCE THE SAMPLES WITH INTUMESCENT COATINGS

O.S. Volniy¹, S.L. Barbotko¹, M.A. Venediktova¹, A.N. Lutsenko¹

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

Abstract. Fire tests were carried out to determine the effectiveness of the fire-retardant intumescent coating. It has been established that the standard methodology for conducting fire tests does not provide adequate reproducible results. A modification of the methodology was proposed and a large number of samples (>30) were tested. It has been established that when using a modified test procedure, high reproducibility of the results obtained is ensured.

Keywords: fire resistance, fire proof, fire test, fire safety, intumescent coating, fire retardant coating

For citation: Volniy O.S., Barbotko S.L., Venediktova M.A., Lutsenko A.N. The methodological features of testing on fire resistance the samples with intumescent coatings. Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-131-142.

Введение

Требования по обеспечению пожарной безопасности, предъявляемые к используемым материалам, изготавливаемым и применяемым изделиям, конструкциям или сооружениям являются одними из основных нормативных требований в большинстве стран мира. В мировой практике действуют как международные нормативные документы, так и региональные (федеральные, государственные). Например, в Российской Федерации действуют

принятые федеральные законы и Распоряжение Правительства Российской Федерации [1–3], а также ряд других нормативных документов, требующих обеспечить выполнение установленных норм по пожарной безопасности применяемых материалов, конструкций, зданий и сооружений, транспортных средств или иных объектов.

В зависимости от типа объекта различаются как применяемые требования по нормируемым видам пожарной опасности и предельно допустимым значениям, так и сами методы огневых испытаний.

Например, для авиационной отрасли основополагающими документами являются Авиационные правила [4, 5], в которых имеются специальные разделы и параграфы, посвященные пожарной безопасности. Описываемые в этих нормах методы испытаний отличаются от применяемых для других видов транспорта или для зданий и сооружений.

Авиационная техника является одной из наиболее высоконагруженных и сочетает ограниченность пространства, в котором расположены пассажиры, большие запасы углеводородного топлива и сложность, связанную с быстрой эвакуацией людей в случае возникновения аварийной ситуации во время полета. В связи с этим требования по пожарной безопасности применяемых материалов, огнезащите пожароопасных зон и обеспечению работоспособности функциональных и управляющих устройств являются очень жесткими [6]. Одними из норм по пожаробезопасности материалов авиационного назначения являются требования по обеспечению огнестойкости и огнестойкости. Однако, в отличие от других обязательных методов огневых испытаний, используемых в авиационной отрасли, непосредственного описания метода испытаний на огнестойкость и огнестойкость (или ссылки на используемый метод испытания) в тексте авиационных правил не приведено. За рубежом эта проблема решается путем использования дополнительных вспомогательных материалов [7–11], расширенного издания авиационных норм [12], технических отчетов, например документ [13]. В Российской Федерации такие вспомогательные материалы применительно к авиационной отрасли в настоящее время практически отсутствуют, в связи с чем фактически существует нормативно-правовой вакуум по методологии проведения испытаний на огнестойкость и огнестойкость. В работе [14] рассмотрены возможные методы огневых испытаний для подтверждения соответствия требованиям по огнестойкости и огнестойкости материалов и конструкций мотогондол авиационных двигателей и других пожароопасных зон.

Для определения огнестойкости в авиастроительной отрасли наибольшее распространение получили два варианта испытаний: метод керосиновой горелки, описанный в американском отчете [13], и метод с использованием мультитопливной многожировой горелки, изложенный в международном стандарте ISO 2685:1998(E) [15]. Метод испытаний на огнестойкость с использованием горелки по ISO 2685:1998(E) включен в номенклатуру рекомендованных методов испытаний в Европейском сообществе [12]. Испытания, выполненные в DGA Aeronautical Systems (ранее – Европейский центр испытаний авиационной техники в Тулузе, Франция – CEAT) [16–18], показали возможность использования многожировой горелки для оценки огнестойкости авиационных материалов. Однако специалисты Технического центра Федерального авиационного управления (FAA) США считают допустимым для определения огнестойкости использовать только керосиновую горелку [19], хотя показано, что по интенсивности воздействия пламя многожировой горелки не уступает керосиновой горелке [20].

Другим, не менее важным этапом работ, кроме проведения сертификационных огневых испытаний, является создание новых, более совершенных материалов [21–24], в том числе обеспечивающих выполнение требований по огнестойкости и огнестойкости конструктивных элементов [25–27]. В настоящее время наиболее

эффективными с точки зрения огнезащиты являются интумесцентные (вспучивающиеся) покрытия, образующие при воздействии пламени (повышенной температуры, теплового потока) пенококс, затрудняющие дальнейший нагрев защищаемого материала и обеспечивающие сохранение работоспособности конструкции в течение необходимого времени.

Для сравнительной оценки новых разрабатываемых материалов с существующими аналогами необходимо проведение огневых испытаний. Однако в ряде случаев при проведении таких испытаний возникают методические проблемы, требующие последующего решения. Именно идентификации одной из проблем и поиску ее решения и посвящена данная статья.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» стратегического направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21–24].

Материалы и методы

Испытания на огнестойкость и огнестойкость материалов авиационного назначения в последние годы в ВИАМ выполнялись по методике, приведенной в стандарте организации СТО 1-595-20-532–2017 [28]. Данный стандарт разработан на основе части стандарта ISO 2685:1998(E) и использует многорожковую газовую горелку. Конструкция горелки приведена на рис. 1, соотношение открытой поверхности образца (200×200 мм) и диаметра сопла горелки ($\varnothing 180$ мм) обеспечивает создание практически равномерного температурного поля по большей части образца. В нижнюю часть горелки подается смесь воздуха и топлива (метан, пропан) в соотношении от 0,5 до 1,0 от стехиометрического. В верхнюю часть горелки подается дополнительное количество воздуха для охлаждения верхней панели горелки (сопла) и обеспечения лучшей полноты сгорания топлива. Точная регулировка количеств подаваемого воздуха и топлива в горелку осуществляется на этапе калибровки по температуре.

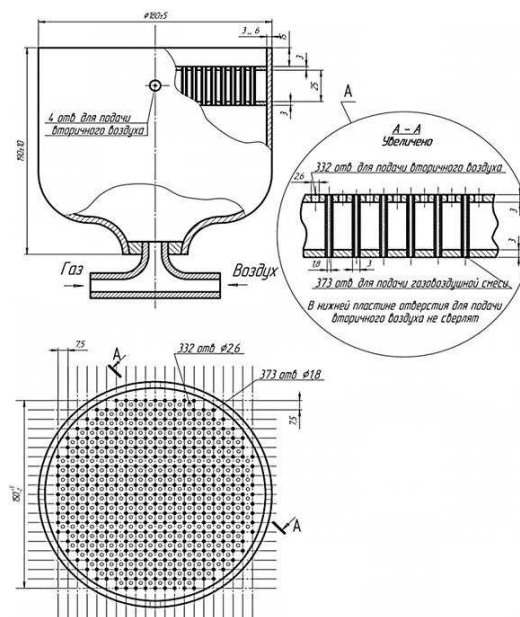


Рис. 1. Конструкция многорожковой мультитопливной горелки для испытаний на огнестойкость и огнестойкость

Согласно нормативным документам, используемым в авиационной отрасли [11, 12, 15, 29], испытания на огнестойкость и огнепроницаемость материалов авиационного назначения проводятся при постоянном температурном режиме, при котором температура пламени составляет 1100 ± 80 °С в зоне воздействия пламени на образец.

Для испытаний, согласно разработанному и применяемому в ВИАМ стандарту организации СТО 1-595-20-532–2017, используются образцы размером 250×250 мм, которые устанавливаются в держатель образца (рис. 2) на специальную монтажную раму. Жесткая фиксация образца при помощи крепежных рамок обеспечивает создание практически газоплотного соединения, предотвращающего выход открытого пламени, продуктов пиролиза и горения на необогреваемую сторону образца.

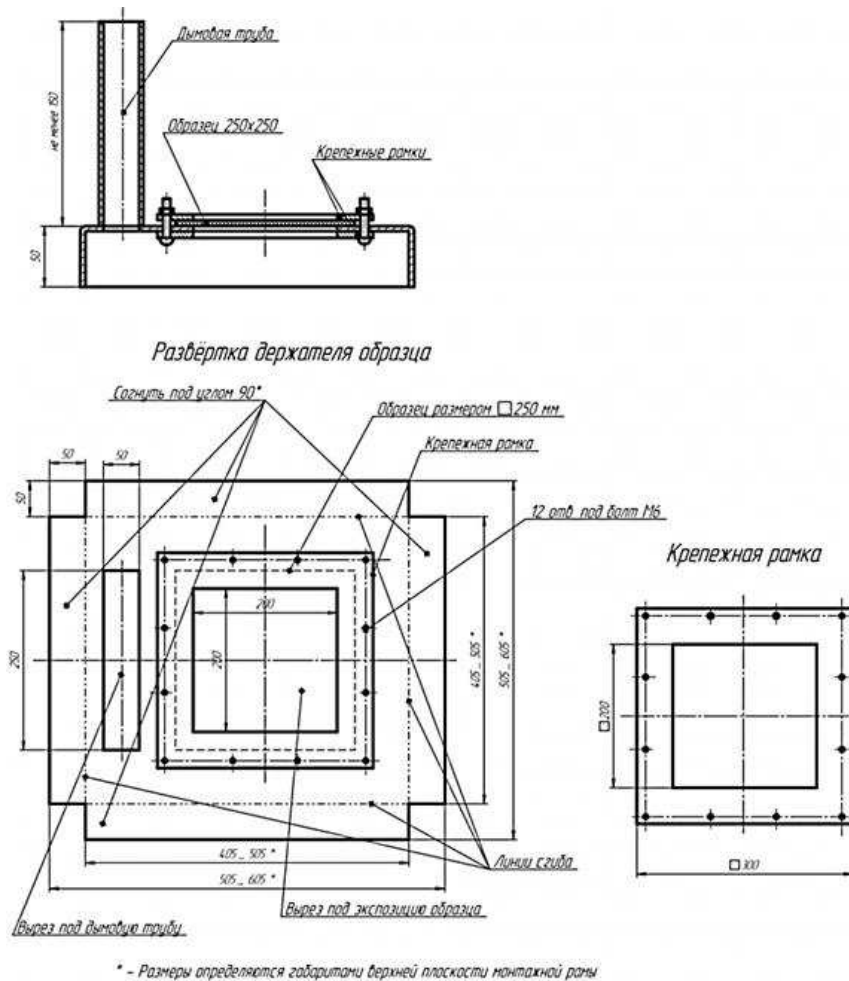


Рис. 2. Конструкция держателя образца

Внешний вид монтажной рамы с установленной горелкой приведен на рис. 3.

Стандарт СТО 1-595-20-532–2017 предусматривает несколько вариантов проведения испытаний: в условиях естественной конвекции (тыльная сторона охлаждается за счет свободного излучения и естественной конвекции), вынужденной конвекции (тыльная сторона охлаждается набегающим потоком воздуха) и с теплоизолированной тыльной стороной. Во всех трех вариантах испытаний, кроме контроля целостности образца, возможно проведение измерений температуры тыльной (необогреваемой) поверхности образца. Кроме того, при проведении испытаний по второму варианту возможно измерение температуры воздуха на расстоянии 100 мм над поверхностью образца.



Рис. 3. Монтажная рама с установленной в вертикальном положении горелкой

Для измерения, регистрации и контроля температуры пламени совместно с термодатчиками использовали регистрационно-измерительное устройство – регистратор многоканальный технологический РМТ-59М (НПП «ЭЛЕМЕР», Россия), который обеспечивает непрерывные измерение, регистрацию и запись данных одновременно со всех используемых термодатчиков. В данном случае при проведении испытаний использовали режим, обеспечивающий регистрацию информации 1 раз в секунду.

Проведение исследований выполнено на образцах интумесцентного огнезащитного покрытия разработки ВИАМ. Данный материал характерен тем, что для обеспечения эффективной теплозащиты при воздействии открытого пламени образуется прочный высокократный пенококс с относительно низкой теплопроводностью.

В соответствии со стандартом на метод испытания изготовлены образцы размером 250×250 мм. Образцы представляли собой лист из алюминиевого сплава Д16-АТ толщиной 2 мм, на который в несколько слоев нанесено огнезащитное покрытие. Общая толщина образца после высыхания покрытия составляла ~7 мм. Все образцы до проведения испытаний предварительно кондиционированы согласно ГОСТ 12423–2013 при температуре 23 ± 1 °С и относительной влажности 50 ± 5 % в течение не менее 24 ч.

Результаты и обсуждение

Ранее проведенные экспериментальные и теоретические исследования [30, 31] показали работоспособность и адекватность используемого метода при выполнении испытаний образцов из металлических сплавов, полимерных композиционных или гибридных (металлополимерных) материалов. Однако при проведении испытаний интумесцентного покрытия возникли сложности.

Огнезащитное покрытие обладает ярко выраженным интумесцентным эффектом – при воздействии высоких температур происходит термодеструкция полимерной составляющей, вспенивание и коксование. При этом кратность образующегося пенококса (отношение толщины образовавшегося пенококса к толщине исходного материала) составляет >10 (рис. 4).

Высокая кратность образующегося пенококса приводила к расклиниванию образца между держателем и крепежной рамкой, что приводило к деформированию крепежных элементов и повышало сложность демонтажа испытанного образца.

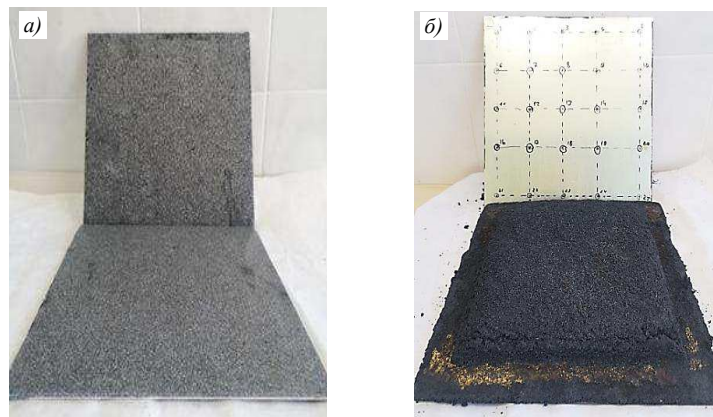


Рис. 4. Внешний вид образца с интумесцентным покрытием в исходном состоянии (а) и после огневых испытаний (б)

Конкретно для этих испытываемых образцов толщина образовавшегося пенококса превышала 80 мм. С учетом того, что расстояние от лицевой поверхности образца до среза сопла горелки составляет немногим более 5 см, расстояние от среза сопла горелки до форсунок 15 мм и толщина самого покрытия ~5 мм, то получаем, что пенококс заполняет собой все возможное пространство между металлическим листом основы и форсунками горелки.

Вследствие сильного коксообразования происходило изменение фронта пламени: частично пламя отклонялось в боковые стороны от образца, а частично (под действием избыточного давления газа, воздуха и образовавшихся продуктов горения горючего газа) – вдувалось внутрь пенококса, где и происходило его догорание. Такое искажение фронта пламени приводило к получению некорректных результатов и сопровождалось большим разбросом данных параллельных испытаний одинаковых образцов – разброс данных по температурам на тыльной стороне образцов мог превышать 100 °C (рис. 5).

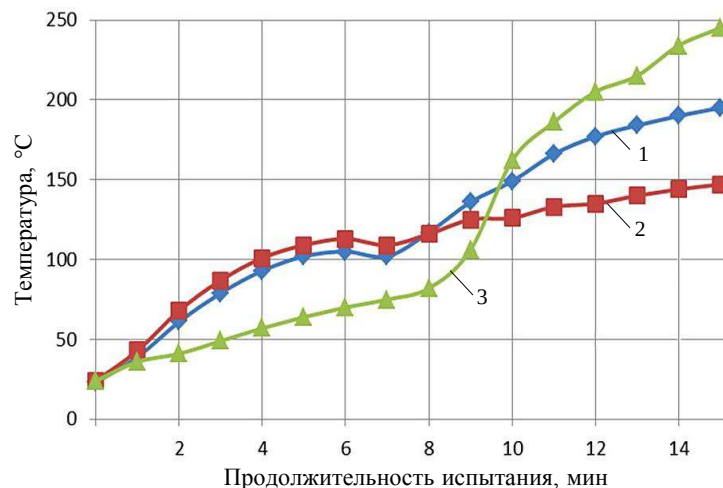


Рис. 5. Изменение температуры тыльной поверхности образцов с интумесцентным покрытием при жестком закреплении образцов 1–3

Первоначально высказана гипотеза, что данный разброс значений может быть вызван искажением фронта пламени газовой горелки и большей степенью прогрева металлической конструкции держателя образца. Однако дополнительная теплоизоляция

внешней поверхности держателя образца при помощи термостойкого неорганического покрытия с низкой теплопроводностью не привела к существенному изменению регистрируемых результатов.

Предложено попробовать увеличить расстояние между горелкой и поверхностью исходного образца. Однако увеличение изначального расстояния между срезом сопла горелки и лицевой поверхностью образца нежелательно, так как в этом случае в начальный период времени образец оказывается в зоне пламени с более низкой температурой – на $\sim(50\text{--}150)$ °C меньше необходимых 1100 °C.

Для решения задачи постоянного (регулируемого) расстояния между источником нагрева и лицевой поверхностью испытываемого материала существует специальное испытательное оборудование [32]. В данном оборудовании имеется специальный механизм, позволяющий во время проведения испытания принудительно передвигать нагревательную панель относительно держателя с образцом, обеспечивая таким образом необходимое расстояние между нагревательными элементами и лицевой поверхностью образца, а также обеспечивая либо сохранение воздействия постоянного теплового потока на поверхность, либо изменение его интенсивности по заданному временному закону.

В используемом в данной работе испытательном оборудовании принудительное регулируемое изменение расстояния между срезом сопла горелки и поверхностью образца непосредственно во время испытаний потребовало бы внесения серьезных изменений в конструкцию оборудования, что фактически невыполнимо на данном этапе работ. Поэтому в качестве возможного устранения данной проблемы решено отказаться от необходимости закрепления испытываемого образца с помощью жестко фиксируемой крепежной рамки.

Данное решение несколько снижало газоплотность стыка между образцом и держателем образца, но одновременно обеспечивало свободное перемещение образца по мере вспучивания покрытия в зазоре между металлической основой образца и нижней крепежной рамкой. При этом хотя расстояние между лицевой поверхностью испытываемого образца и срезом сопла горелки несколько уменьшалось в процессе испытания, но перекрытия сопла горелки образующимся пенококсом не происходило.

Внедренное методическое решение позволило получать данные с хорошей воспроизводимостью (рис. 6). Выполненный комплекс испытаний образцов интумесцентного покрытия (более 10 различных комплектов образцов, по 3 образца для параллельных испытаний в каждом комплекте, т. е. всего >30 образцов) подтвердил правильность принятого технологического решения.

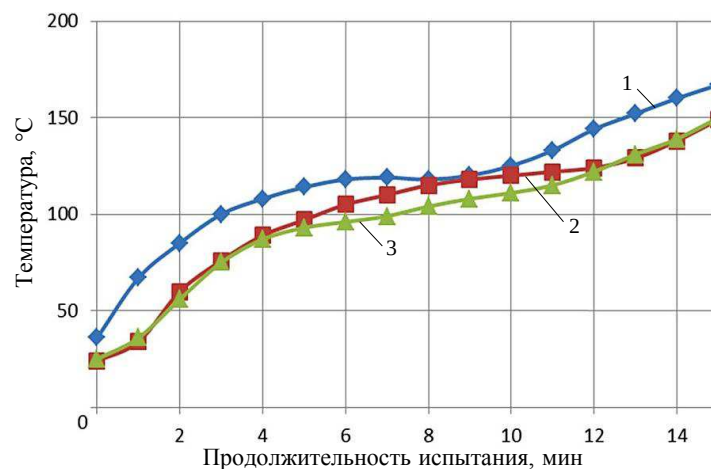


Рис. 6. Изменение температуры тыльной поверхности образцов с интумесцентным покрытием при свободно расположенных образцах 1–3

Заключения

Проведены огневые испытания огнезащитного интумесцентного материала.

Установлено, что при стандартной процедуре проведения испытаний на огнестойкость получают некорректные данные вследствие образования высокочастотного пенококса, изменяющего работу газовой горелки.

Предложено методическое решение, позволяющее устранить проблему и добиться адекватных результатов огневых испытаний с удовлетворительной воспроизводимостью данных.

Список источников

1. О пожарной безопасности: Федер. закон от 21.12.1994 № 69-ФЗ. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_5438/ (дата обращения: 01.02.2022).
2. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон № 123-ФЗ от 22.07.2008. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902111644> (дата обращения: 01.02.2022).
3. Перечень национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и осуществления оценки соответствия: Распоряжение Правительства РФ от 10 марта 2009 г. № 304-р. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902146883> (дата обращения: 01.02.2022).
4. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат, 2009. 267 с.
5. Airworthiness Standards: Transport Category Airplanes: Part 25 // Code of Federal Regulation. URL: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=9091f0ebbf1539cdb87015908ad369&mc=true&node=pt14.1.25&rgn=div5> (дата обращения: 01.02.2022).
6. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.
7. Aircraft Materials Fire Test Handbook: Report DOT/FAA/AR-00/12 / Federal Aviation Administration. Atlantic City, 2000. 234 p. URL: <https://www.abbottaerospace.com/downloads/dot-faa-ar-00-12-aircraft-materials-fire-test-handbook/> (дата обращения: 01.02.2022).
8. Fire Protection: Systems: AC 25.869-1A / Aircraft Certification Service, Transport Airplane Directorate. 2007. 11 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/74393 (дата обращения: 10.02.2022).
9. Certification of Electrical Wiring Interconnection Systems on Transport Category Airplanes: AC 25.1701-1 / Aircraft Certification Service, Transport Airplane Directorate. 2007. 92 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/73476 (дата обращения: 10.02.2022).
10. Engine fire Protection: AC 33.17-1A / Aircraft Certification Service, Engine & Propeller Directorate – Rulemaking & Policy. 2009. 12 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/99608 (дата обращения: 10.02.2022).
11. Powerplant Installation and Propulsion System Component Fire Protection Test Methods, Standards, and Criteria: AC 20-135 / Policy and Innovation Division. 1990. 18 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22194 (дата обращения: 10.02.2022).
12. Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes: CS-25. 2020. URL: <https://www.easa.europa.eu/sites/default/files/dfu/CS-25%20Amendment%2024.pdf> (дата обращения: 01.02.2022).

13. Revised Power Plant Engineering Report No. 3A. Standard Fire Test Apparatus and Procedure (For Flexible Hose Assemblies): AC 20-104. Aviation Safety – Aircraft Certification Service, Aircraft Engineering Division, 1978. 35 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22049 (дата обращения: 01.02.2022).
14. Барботько С.Л., Кириенко О.А., Вольный О.С., Луценко А.Н. Анализ пожарной опасности мотогондол авиационных двигателей и других пожароопасных зон; используемые методы огневых испытаний материалов и конструктивных элементов на соответствие требованиям авиационных норм // Проблемы безопасности полетов. 2017. № 5. С. 3–24.
15. ISO 2685:1998(E). Aircraft – Environmental test procedure for airborne equipment – Resistance to fire in designated fire zones. International Standard Organization, 1998. 34 p.
16. Le Neve S. Fire behavior of structural composite materials // 5th International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. Atlantic City, 2007. 27 p.
17. Le Neve S. Fire behavior of structural composite materials (progress in the work) // 6th International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. Atlantic City, 2010. 39 p.
18. Le Neve S. AC 20-135 / ISO 2685, Fire tests on components used in fire zones. Comparison of gas burner to oil burner // Proceedings of the FAA Materials Meeting. Atlantic City, 2008. 26 p.
19. Development of Next Generation Burner Characteristics for Fire Testing of Power Plant Materials and Components: Report DOT/FAA/TC-13/38 / Department of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics University of Cincinnati. Cincinnati, 2015 52 p.
20. Laborie D. Fire Test Burner Evaluation // International Aircraft Systems Fire Protection Working Group Meeting. Atlantic City, 2015. 8 p.
21. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
22. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
23. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. № 2. С. 4–9.
24. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ 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.
25. Венедиктова М.А., Петрова А.П., Барботько С.Л., Брык Я.А. Применение новых экологически безопасных антипиренов в составе теплозащитной шпатлевки // Труды ВИАМ. 2020. № 9 (91). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-35-43.
26. Венедиктова М.А., Евдокимов А.А., Краснов Л.Л., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
27. Антипов В.В. Научно-технологические основы разработки слоистых алюмокомпозитов нового поколения с варьируемыми физико-механическими свойствами на основе листов из алюминий-литиевых сплавов пониженной плотности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2021. 44 с.
28. Барботько С.Л., Вольный О.С., Боченков М.М. Методы оценки пожароопасности тепло-огнезащитных материалов // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в области уплотнительных, герметизирующих и огнетеплозащитных материалов». М.: ВИАМ, 2019. С. 105–118.
29. Пожарная безопасность: РЦ-АП 33.17 / Межгосударственный авиационный комитет. Авиационный регистр. М.: МАК, 2005. 15 с.
30. Барботько С.Л., Вольный О.С., Вешкин Е.А., Гончаров В.А. Оценка огнестойкости материалов и конструктивных элементов для авиационной техники // Авиационная промышленность. 2018. № 2. С. 63–67.

31. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
32. Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

References

1. About fire safety: Federal Law (December 21, 1994, No. 69-FZ). Available at: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_5438/ (accessed: February 01, 2022).
2. Technical regulations on fire safety requirements: Feder. Law (July 22, 2008, No. 123-FZ). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/902111644> (accessed: February 01, 2022).
3. The list of national standards containing the rules and methods of research (testing) and measurements, including the rules for sampling, necessary for the application and execution of the Federal Law "Technical Regulations on Fire Safety Requirements" and the implementation of conformity assessment: Order of the Government of the Russian Federation of (March 10, 2009, No. 304-r). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/902146883> (accessed: February 01, 2022).
4. Airworthiness standards for transport category aircraft: AP-25: approved. Decree of the 28th session of the Council on Aviation and the Use of Airspace on 11.12.2008. 3rd ed. with amendments 1-6. Moscow: Aviaizdat, 2009, 267 p.
5. Airworthiness Standards: Transport Category Airplanes: Part 25. Code of Federal Regulation. Available at: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=9091f0ebbf1539cdb87015908ad369&mc=true&node=pt14.1.25&rgn=div5> (accessed: February 01, 2022).
6. Barbotko S.L., Volny O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N. Evaluation of the fire safety of polymeric materials for aviation purposes: state analysis, test methods, development prospects, methodological features. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 424 p.
7. Aircraft Materials Fire Test Handbook: Report DOT/FAA/AR-00/12. Federal Aviation Administration. Atlantic City, 2000, 234 p. Available at: <https://www.abbottaerospace.com/downloads/dot-faa-ar-00-12-aircraft-materials-fire-test-handbook/> (accessed: February 01, 2022).
8. Fire Protection: Systems: AC 25.869-1A. Aircraft Certification Service, Transport Airplane Directorate. 2007, 11 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/74393 (accessed: February 10, 2022).
9. Certification of Electrical Wiring Interconnection Systems on Transport Category Airplanes: AC 25.1701-1. Aircraft Certification Service, Transport Airplane Directorate, 2007, 92 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/73476 (accessed: February 10, 2022).
10. Engine fire Protection: AC 33.17-1A. Aircraft Certification Service Engine & Propeller Directorate – Rulemaking & Policy, 2009, 12 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/99608 (accessed: February 10, 2022).
11. Powerplant Installation and Propulsion System Component Fire Protection Test Methods, Standards, and Criteria: AC 20-135. Policy and Innovation Division, 1990, 18 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22194 (accessed: February 10, 2022).
12. Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes: CS-25. 2020. URL: <https://www.easa.europa.eu/sites/default/files/dfu/CS-25%20Amendment%2024.pdf> (accessed: February 01, 2022).

13. Revised Power Plant Engineering Report No. 3A. Standard Fire Test Apparatus and Procedure (For Flexible Hose Assemblies): AC 20-104. Aviation Safety – Aircraft Certification Service, Aircraft Engineering Division, 1978, 35 p. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22049/ Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22049 (accessed: February 01, 2022).
14. Barbotko S.L., Kirienko O.A., Volny O.S., Lutsenko A.N. Fire hazard analysis of aircraft engine nacelles and other fire hazardous areas; used methods of fire testing of materials and structural elements for compliance with the requirements of aviation standards. Problemy bezopasnosti poletov, 2017, no. 5, p. 3–24.
15. ISO 2685:1998(E). Aircraft – Environmental test procedure for airborne equipment – Resistance to fire in designated fire zones. International Standard Organization, 1998, 34 p.
16. Le Neve S. Fire behavior of structural composite materials. 5th International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. Atlantic City, 2007, 27 p.
17. Le Neve S. Fire behavior of structural composite materials (progress in the work). 6th International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. 2010, 39 p.
18. Le Neve S. AC 20-135 / ISO 2685 Fire tests on components used in fire zones. Comparison of gas burner to oil burner. Proceedings of the FAA Materials Meeting. Atlantic City, 2008, 26 p.
19. Development of Next Generation Burner Characteristics for Fire Testing of Power Plant Materials and Components: Report DOT/FAA/TC-13/38 / Department of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics University of Cincinnati. Cincinnati, 2015, 52 p.
20. Laborie D. Fire Test Burner Evaluation. International Aircraft Systems Fire Protection Working Group Meeting. Atlantic City, 2015, 8 p.
21. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing. Herald of the Russian Academy of Sciences, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
22. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. Direktor po marketingu i sbytu, 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
23. Kablov E.N. Materials are the basis of any business. Delovaya Slava Rossii, 2013, no. 2, pp. 4–9.
24. 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.
25. Venediktova M.A., Petrova A.P., Barbotko S.L., Bryk Ya.A. Application of new environmentally friendly organophosphorus flame retardants in the composition of heat-protective putty. Trudy VIAM, 2020, no. 9 (91), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-35-43.
26. Venediktova M.A., Evdokimov A.A., Krasnov L.L., Petrova A.P. Research of possibility of application of fireproof paste for increase of fire safety of designs from polymeric composite materials. Trudy VIAM, 2021, no. 9 (103), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
27. Antipov V.V. Scientific and technological foundations for the development of a new generation of layered alumina-glass-reinforced plastics with variable physical and mechanical properties based on low-density aluminum-lithium alloy sheets: thesis abstract, Dr. Sc. (Tech.). Samara State Tech. University, 2021, 44 p.
28. Barbotko S.L., Volny O.S., Bochenkov M.M. Methods for assessing the fire hazard of heat-fireproof materials. Materialy All-Rus. Sci.-tech. conf. "Fundamental and applied research in the field of sealing, sealing and fire-protective materials". Moscow: VIAM, 2019, pp. 105–118.
29. Fire safety: RTs-AP 33.17 / Interstate Aviation Committee. Aviation Register. Moscow: IAC, 2005, 15 p.
30. Barbotko S.L., Volny O.S., Veshkin E.A., Goncharov V.A. Evaluation of the fire resistance of materials and structural elements for aviation equipment. Aviatcionnaya promyshlennost, 2018, no. 2, pp. 63–67.

31. Barbotko S.L., Volnyy O.S., Kiriyyenko O.A., Shurkova E.N. Creation of the mathematical model and calculation of sample temperatures at tests on fire resistance. Trudy VIAM, 2017, no. 7 (55), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
32. Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L. The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 29, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

Информация об авторах

Вольный Олег Светозарович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Барботько Сергей Львович, начальник сектора, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Венедиктова Мария Анатольевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Sergey L. Barbotko, Head of Sector, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maria A. Venediktova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 01.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.07.2022.
The article was submitted 01.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 06.07.2022.

Научная статья

УДК 539.612

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-143-160

АДГЕЗИЯ ЛЬДА. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ (обзор)С.А. Марченко¹, В.Г. Железняк¹, В.А. Кузнецова¹

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

Аннотация. В настоящее время для определения степени защиты от обледенения при использовании противообледенительных покрытий применяют экспериментальные стенды и лабораторные установки, на которых в большинстве случаев проводят два типа испытаний: прямое механическое и центробежной силой. Разнообразие методов, установок и других различных факторов затрудняет сравнение устанавливаемых данных и требуемых характеристик противообледенительных свойств покрытий. Проведен анализ методов и установок, используемых для определения адгезии льда, а также факторов, которые могут повлиять на результаты испытаний.

Ключевые слова: адгезия льда, обледенение самолетов, адгезионная прочность при сдвиге, метод центробежной силы, адгезионная прочность при растяжении, капли переохлажденной воды

Для цитирования: Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А. Адгезия льда. Методы определения (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-143-160.

Scientific article

ICE ADHESION. METHODS OF DETERMINATION (review)S.A. Marchenko¹, V.G. Zheleznyak¹, V.A. Kuznetsova¹

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

Abstract. Currently, to determine the degree of de-icing protection when using anti-icing coatings, experimental benches and laboratory installations are used, in which in most cases two types of tests are performed: direct mechanical and centrifugal force. The variety of methods, facilities, and other various factors makes it difficult to compare the established data and the required characteristics of anti-icing properties of coatings. An analysis of the methods and installations used to determine ice adhesion, as well as the factors that can affect the test results, has been conducted.

Keywords: ice adhesion, aircraft icing, shear adhesion strength, centrifugal force method, tensile adhesion strength, supercooled water droplets

For citation: Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A. Ice adhesion. Methods of determination (review). Trudy VIAM, 2022, no. 9 (115), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-143-160.

Введение

Погодные условия при отрицательных температурах являются критическими факторами при проектировании, анализе и эксплуатационных испытаниях самолетов [1–3]. Одним из таких факторов, представляющих серьезную опасность, является обледенение [4–7]. Наличие льда на поверхностях изменяет направление воздушного потока над крылом и оперением, а также уменьшает подъемную силу, удерживающую самолет в воздухе, что может вызывать аэродинамический срыв – состояние, приводящее к временной потере управления воздушным судном [8, 9]. Обледенение воздухозаборника также может изменить аэродинамические характеристики, снизить мощность/тягу двигателя и повлиять на его работу [10, 11]. Скопление льда на поверхности вращающегося кока оказывает существенное влияние на однородность поля входного потока, что приводит к отрыву воздушного потока и даже помпажу компрессора. Осыпание льда происходит легче из-за эффекта вращения. Попадая в двигатель, отколовшийся лед может удариться о лопасти с высокой скоростью вращения, что приводит к их серьезным механическим повреждениям [12]. Несущие винты вертолетов более подвержены обледенению в отличие от воздушных судов с неподвижным крылом, так как сталкиваются с большим количеством частиц переохлажденной воды, чем остальная часть фюзеляжа. Обледенение может быть критически опасным, поскольку способствует созданию чрезмерной вибрации и увеличению действия центробежной нагрузки [13].

Традиционные подходы к предотвращению обледенения включают различные типы противообледенительных систем: электротепловой (заложенные под обшивкой летательного аппарата электронагревательные элементы), воздушно-тепловой (обогрев конструкций летательного аппарата за счет горячего воздуха, отобранного от двигателей), использование механических средств (например, накачанные ботинки на передних кромках самолета) и распыляемых охлаждающих жидкостей. Однако данные методы имеют существенные недостатки, поскольку их применение приводит к увеличению массы и расходу топлива воздушного судна, загрязнению окружающей среды, а также они достаточно дорогостоящие [14–16]. В настоящее время все больше внимания уделяется противообледенительным покрытиям, низкая смачиваемость поверхности которых способствует удалению налетающих капель, задержке замерзания и уменьшению сцепления льда с подложкой [17–23].

Одним из основных критериев оценки противообледенительных свойств разрабатываемых материалов является адгезия льда. Проблема заключается в том, что единый стандарт для определения сцепления материала со льдом отсутствует. В результате существует множество методов определения адгезии льда, кроме того, трудно определить точную прочность сцепления материала со льдом, хотя общее мнение заключается в том, что более низкие значения силы указывают на лучшие противообледенительные свойства материала [24–26].

В данной работе проведен анализ некоторых из наиболее применяемых методов испытаний, которые могут служить стандартом для определения прочности сцепления со льдом при испытаниях новых противообледенительных материалов.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации стратегического направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Обледенение воздушного судна

На обледенение воздушного судна влияет множество факторов, в том числе режим полета, геометрические размеры зоны обледенения, атмосферные условия и продолжительность прохождения через обледеневающие облака [27]. Чем выше скорость полета, тем больше капель воды будет воздействовать на поверхность самолета и, следовательно, тем больше будет обледенение. Однако более высокая скорость полета приводит к большему аэродинамическому нагреву, который вызывает повышение температуры вблизи критической точки передней кромки крыла, что влияет на тип и форму образующегося льда или его полное растаивание за счет аэродинамического тепла.

Концентрация и распределение капель переохлажденной воды и кристаллов льда внутри облака меняются в зависимости от температуры и высоты над уровнем моря. По мере снижения температуры уменьшается и количество водяного пара, которое может содержаться в воздухе, что приводит к снижению вероятности обледенения [28]. По форме авиационный лед можно условно разделить на следующие виды: изморозь, глазурь, торосистый и смешанный лед [29]. Изморозь образуется в атмосферных условиях низкой температуры замерзания – как правило, менее -15°C , характеризуется относительно низким содержанием жидкой воды и малым средним объемным диаметром капель. Благодаря мгновенному замерзанию изморозь рыхло сцементирована и легко отваливается, ее поверхность сохраняет аэродинамическую форму и менее опасна для полетов самолетов [30]. Глазурь в основном возникает при относительно высокой температуре окружающей среды, обычно в диапазоне от -10 до 0°C , из-за наличия в облаках замерзших микрокапель и переохлажденной жидкости. В этом случае переохлажденные капли не замерзают или замерзают частично после удара о поверхность. Некоторые капли (обычно размером >50 мкм) замерзают при контакте, затем высвобождение их скрытой теплоты плавит капли обратно в жидкость, они стекают по детали воздушного судна и замораживаются повторно [31–33]. Частицы размером 20 мкм представляют наименьшую размерную группу, которая может достичь поверхности из-за наличия инерции [34]. Структура глазури относительно компактная, с более высокой плотностью, прозрачная и с трудом отпадает. В процессе обледенения на передней кромке крыла может образовываться роговой лед, оказывающий большое влияние на аэродинамические характеристики. Смешанный лед представляет собой смесь изморози и глазури, которая обладает характеристиками обоих типов льда. Подобно глазури смешанный лед также может значительно снизить аэродинамические характеристики и создать угрозу безопасности полета [35]. Образование торосистого льда, как правило, вызывают переохлажденные крупные капли, диаметр которых превышает 100 мкм. Они имеют большую инерцию и способны сталкиваться с поверхностью самолета далеко за пределами систем защиты от обледенения. В частности, процесс соударения часто сопровождается разбрызгиванием и образованием большого количества капель [36, 37].

В последнее время проведено много исследований и разработано множество экспериментальных моделей, связанных с замерзанием капли и ее ударом о поверхность, показано значение шероховатости в процессе обледенения.

В работах [38–48] исследовали замерзание капли. Температура зародышеобразования находится в широком интервале и снижается с уменьшением объема капель. Продолжительность замерзания и диаметр растекания капли существенно зависят от смачиваемости и температуры поверхности, а также от температуры капли перед рекалесценцией, которая определяет начальную фракцию льда для стадии замерзания. В процессе замерзания увеличивается объем капли и

происходит резкое возрастание ее высоты на этапе рекалесценции. Со временем скорость увеличения объема снижается, в то время как скорость увеличения высоты возрастает. При длительном контакте с покрытием вода неизбежно будет проникать в него, что приведет к снижению его барьерного действия, а чем ниже температура, тем больше значение адгезионной прочности льда. Образование льда на поверхности влечет за собой образование сил водородной связи, а также ван-дер-ваальсовых и электростатических сил с поверхностью. Плавление замерзшей капли происходит при почти фиксированной температуре, и степень перегрева, необходимая для запуска процесса плавления, небольшая, однако чем крупнее капля, тем дольше она плавится. Скорость таяния льда возрастает с увеличением пористости, которая влияет на его теплоемкость.

В работах [49–51] анализ экспериментальных данных и теоретических моделей показал, что гладкая поверхность с малой шероховатостью имеет большую задержку замерзания, чем супергидрофобные покрытия с иерархическими структурами.

Разработано множество моделей обледенения воздушного судна: двумерная полуэмпирическая модель разбрызгивания для прогнозирования удара крупной капли о криволинейные поверхности [52], модели обледенения самолета с учетом изморози [53, 54], модели динамики удара-замерзания переохлажденной капли воды о холодную поверхность [55, 56] и др.

Методы испытания адгезии льда

Испытания по определению адгезии льда можно разделить на две основные категории: прямое механическое испытание (с помощью метода горизонтального и вертикального сдвига [57–60], а также метода растяжения [61, 62]) и испытание центробежной силой [63–65]. В первом случае сила прикладывается непосредственно ко льду, во втором – центробежная сила отрывает лед от материала. Существует также два способа нанесения льда на подложку: статический или ударный. Статический лед образуется путем заливки воды в форму и ее замораживания с определенными геометрическими размерами. Ударный лед создают с помощью аэродинамических труб (рис. 1) [66, 67] или холодильных камер, в которых создается ледяное облако (рис. 2) [68]. Поскольку испытания с ударным льдом применяются для оценки обледенения летательных аппаратов, они включают более сложные факторы: температуру проведения испытания, средний объемный диаметр капель, содержание жидкой воды, продолжительность обледенения, температуру и чистоту воды и т. д. [69].

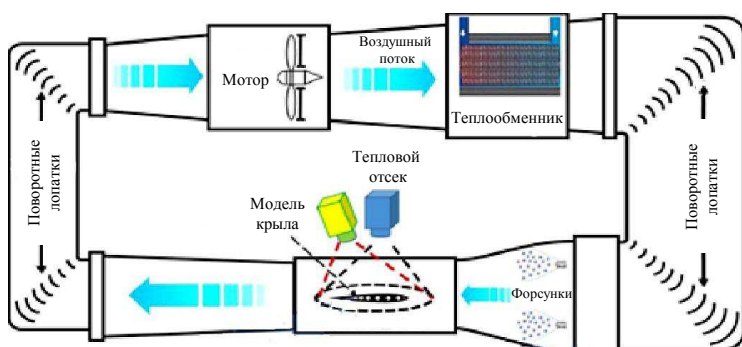


Рис. 1. Схема аэродинамической трубы для создания ударного льда



Рис. 2. Фото форсунок, расположенных в потолке холодильной камеры для создания ледяного облака

Методы горизонтального и вертикального сдвига. Данные методы широко используются для измерения сцепления со льдом, поскольку они более доступные. Подложку с покрытием помещают в морозильную камеру или на холодную пластину. После образования льда к испытательной колонне прикладывают возрастающую силу, которая может быть толкающей или тянущей. Для определения значения адгезии льда делят максимальное регистрируемое силомером усилие, приходящееся на момент отрыва льда от поверхности, на площадь поперечного сечения границы раздела «лед-подложка» [57]. На рис. 3 показана схема установки для определения адгезии льда с помощью горизонтального сдвига [70].

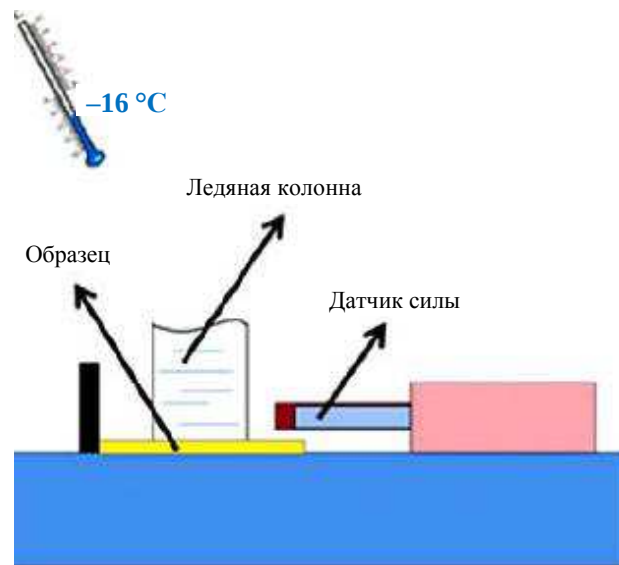


Рис. 3. Установка для определения адгезии льда методом горизонтального сдвига

В работе [71] определяли адгезию льда с помощью вертикального сдвига. Установка состояла из испытательной машины Zwick с верхним приспособлением, адаптированным к раме, и шестью тефлоновыми квадратами. Формы на измеряемой поверхности заливают водой и затем помещают на ячейки Пельтье, которые снижают температуру до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. После замерзания воды поверхность помещали в испытательную машину вертикально (рис. 4), толкая кюветы, лежащие теперь горизонтально.

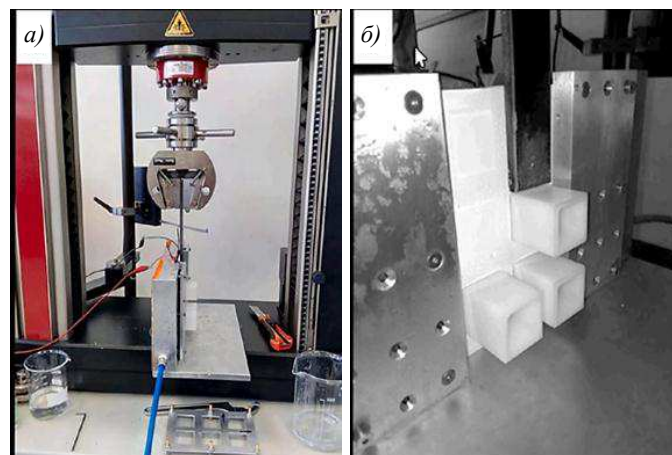


Рис. 4. Устройство для определения адгезии льда методом вертикального сдвига: а — общий вид испытательной установки; б — деталь вала оснастки, воздействующая на кювету

В работе [72] для измерения адгезии льда с помощью вертикального сдвига вместо кюветы использовали батистовую ленту, которую примораживали к покрытию. Затем закрепляли в зажимах разрывной машины образец с покрытием и свободный (несмоchenный) конец ленты. Значение адгезии льда определяли по регистрируемой максимальной приложенной силе в момент отрыва ленты от покрытия, нормированной на площадь контакта ленты с покрытием.

Для определения адгезии льда методом горизонтального сдвига также используют специальные стенды (рис. 5). Так, в статье [50] представлена работа испытательного стенда, помещенного в аэродинамическую трубу, где происходит обледенение с помощью ударного льда. Параметры испытаний следующие: температура $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, размер частиц 20 мкм, скорость удара частиц 50 м/с. Испытательное устройство включало подложку, плунжер, резиновую трубку и опорную конструкцию. После образования слоя льда толщиной, достаточной для обеспечения удовлетворительного распределения напряжений для испытания, к плунжеру прикладывали силу и в момент начала его движения (определяли по размыканию электрической цепи) фиксировали ее (рис. 6). Наличие защитных экранов предотвратило образование льда между подвижной и неподвижной частями стенда.

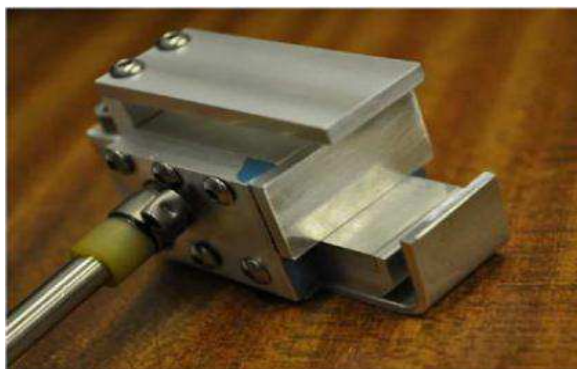


Рис. 5. Испытательный стенд для определения адгезии льда методом горизонтального сдвига

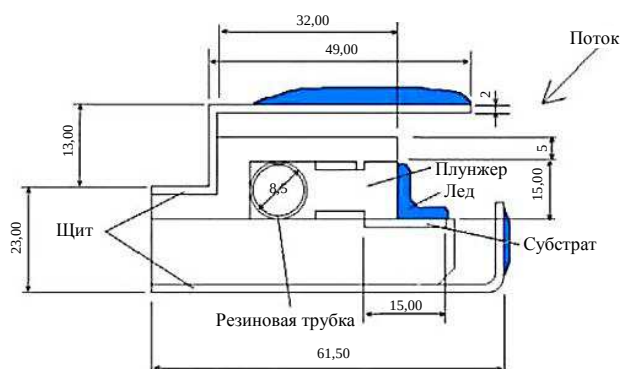


Рис. 6. Схема испытания методом горизонтального сдвига

Метод растяжения. Другим методом измерения адгезии льда является метод растягивающей силы. Установка, используемая при применении данного метода, включает стакан и концентрический цилиндр, между которыми существует зазор. Цилиндр покрыт ледофобным покрытием, а внутренняя поверхность стакана обладает высокой прочностью сцепления со льдом (может быть и наоборот). Зазор между стаканом и цилиндром заполняется водой, которая охлаждается до замерзания. После образования льда к внутреннему цилиндру с помощью разрывной машины прикладывают тяговое усилие. В момент отрыва фиксируют усилие и путем деления этого усилия на площадь границы раздела «лед–ледофобное покрытие» получают значение прочности сцепления льда с материалом [73].

В работе [74] представлено высокопроизводительное устройство, предназначенное для измерения прочности сцепления различных поверхностей со льдом при растяжении. Его преимущество состоит в том, что геометрический размер и форма его держателей оптимизированы для достижения равномерного распределения напряжения на границе раздела между подложкой и льдом. Цикл замораживания и измерение растяжения происходят на одном и том же этапе. Это означает, что образец льда/субстрата

не нужно переносить на этап измерения. Аппарат допускает три степени свободы в направлениях x , y и z (рис. 7).

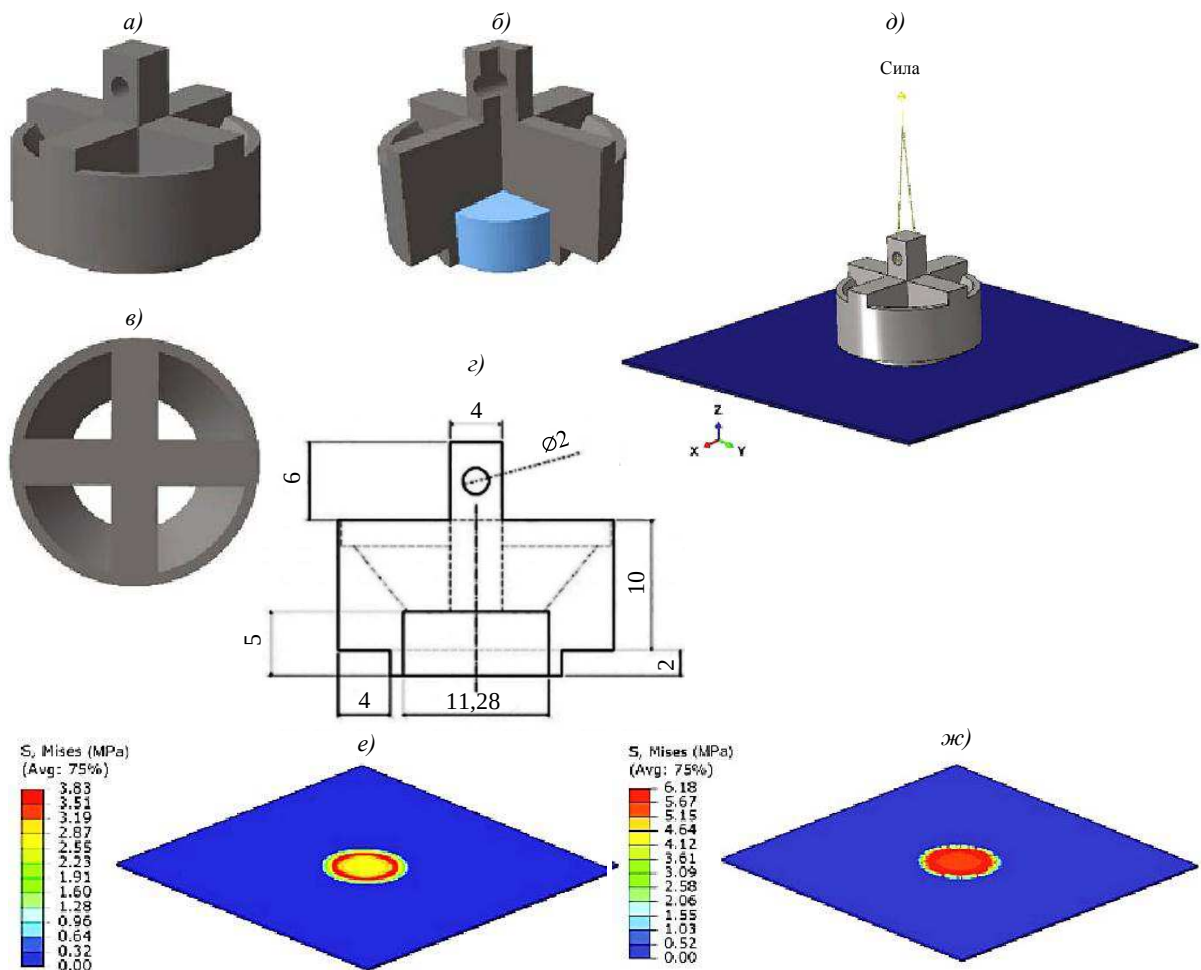


Рис. 7. Ледодержатель, входящий в состав установки по определению адгезии при растяжении: *а* – изометрический вид спроектированного держателя льда; *б* – разрез четверти модели, где показан цилиндрический лед внутри держателя; *в* – двумерный вид держателя льда сверху; *г* – чертеж разработанного держателя льда (вид спереди, размеры указаны в мм); *д* – сборочная модель для испытания на сцепление со льдом; *е, ж* – распределение напряжений в начальной и конечной точках воздействия (до разделения)

Метод центробежной силы. Как правило, испытания с вращением дают более низкие показатели, чем «статические», однако являются лучшим методом для проверки того, как лед прилипает к вращающимся деталям. При использовании данного метода лед наносят на конец вращающейся балки или ротора путем помещения воды в форму (кювету) или посредством ударного льда. При вращении балки создается поперечная сила на границе между льдом и покрытием и по мере повышения скорости вращения индуцированная сила сдвига увеличивается до тех пор, пока лед не оторвется от покрытия. Прочность сцепления со льдом определяется следующим образом: значение центробежной силы делят на значение площади поперечного сечения отколовшегося льда в момент отрыва от покрытия (фиксируется датчиками) [24].

В работе [75] представлена установка, позволяющая работать при большом количестве проб. Центробежное устройство (рис. 8) расположено внутри рабочего простран-

ства климатической установки Binder. По периметру вращающегося диска фиксировали образцы с покрытием, на них помещали по две полипропиленовые втулки, которые использовали для приготовления цилиндров льда на образце. Расстояние от центра диска можно варьировать, что обеспечивает точность испытания. С помощью видеокамеры определяли момент отрыва каждой ледяной пластинки с поверхности образца. Адгезию льда рассчитывали делением значения центробежной силы, действующей на втулку в момент отрыва, на значение площади контакта между льдом и образцом.



Рис. 8. Центробежная установка для определения адгезии льда методом центробежной силы: а – общий вид; б – заполнение втулки водой; в – вид на рабочее пространство климатической камеры

В работе [76] определяли адгезию льда к покрытию методом центробежной силы на установке, показанной на рис. 9 и 10, являющейся частью лабораторных систем исследования и тестирования неблагоприятных условий окружающей среды в университете Пенсильвании. Условия проведения испытания следующие: средний объемный диаметр частиц 20 мкм, содержание жидкой воды $0,9 \text{ г/м}^3$, скорость удара частиц 60 м/с, температура варьировалась в пределах от -8 до $-16 \text{ }^\circ\text{C}$.

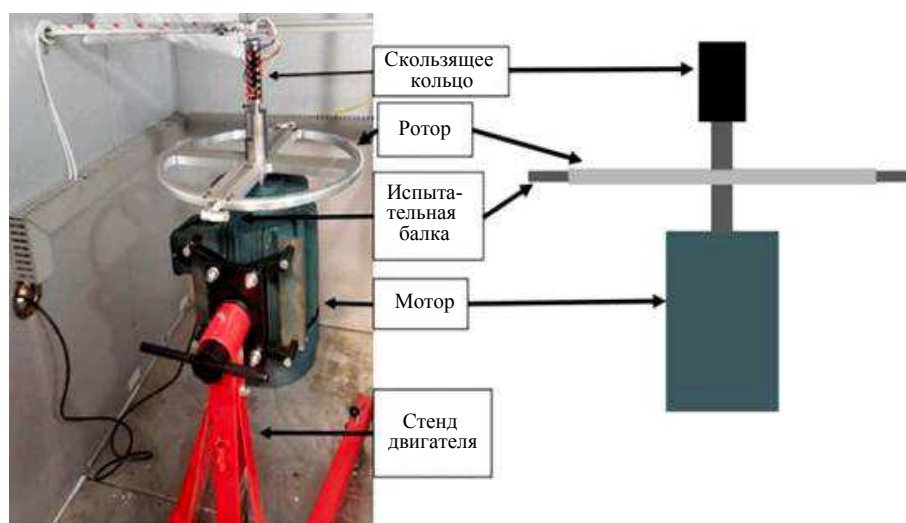


Рис. 9. Центробежная установка для определения адгезии льда методом центробежной силы в лаборатории университета в Пенсильвании

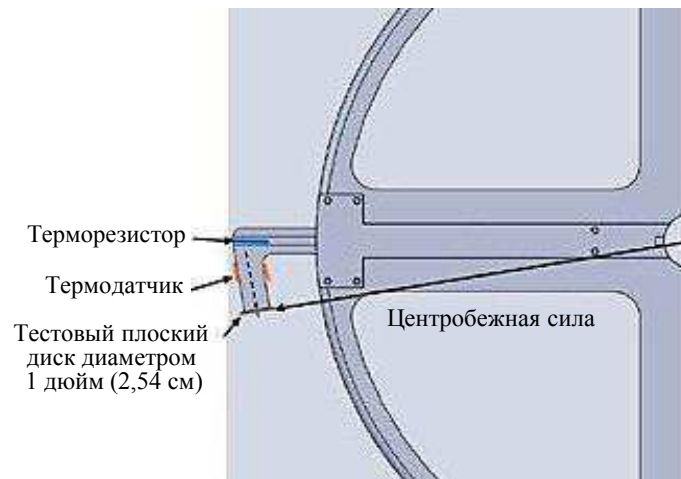


Рис. 10. Расположение балки, датчиков, осевой линии изгиба и направление центробежной силы

На специальной балке располагают образец. По мере того как во время вращения лед нарастает на образец, центробежная сила на балке увеличивается и балка изгибается в поперечном направлении. Тензорезисторы измеряют изменение напряжения из-за дополнительного отклонения, вызванного обледенением. В результате образуется достаточно большое количество льда, который под действием центробежной нагрузки отрывается от испытательного образца. Срыв льда фиксируется резким увеличением напряжения, измеренного тензодатчиками.

Проблемы существующих методов для определения адгезии льда

1. Результаты испытаний материала подложки при использовании различных методов тестирования могут демонстрировать совершенно разные значения прочности адгезии льда. Например, при испытании поверхности алюминиевого сплава при температуре -8°C с использованием методов на растяжение и сдвиг значения адгезии льда составили 1,54 и 1,21 МПа соответственно [77].

2. Испытания по определению адгезии льда с использованием одного и того же метода, но при различных экспериментальных условиях и вариантах подготовки образцов могут привести к различным результатам. Например, различная скорость замерзания воды приводит к разной плотности льда [78].

3. Одной из важных проблем несходимости результатов разных исследовательских групп является форма, используемая для фиксации и изготовления статических образцов льда, которые различаются геометрическими размерами, материалом и положением для размещения льда. Кроме того, большинство из них не могли быть удалены перед тестированием, поскольку изготовлены из жесткого материала. В результате может возникнуть отрыв корпуса формы от поверхности из-за расширения льда при его кристаллизации и образоваться зазор между нижним краем формы и поверхностью испытываемого материала, вследствие чего приложенная сила будет воздействовать не только на лед, но и на форму [79].

Материал формы также значительно влияет на качество льда и скорость его расширения из-за тепловых эффектов формы. Различия в скорости охлаждения воды при ее кристаллизации вследствие различий в скоростях теплопередачи разнородных материалов могут привести к образованию льда с различной хрупкостью.

4. Важным фактором является толщина испытываемого материала, особенно для нежестких материалов, подвергаемых испытанию методом горизонтального сдвига.

С увеличением толщины могут возникать силы отслаивания, из-за чего адгезия льда уменьшается [79].

5. При испытании методом горизонтального сдвига положение силового зонда также может влиять на конечные значения адгезии льда, поскольку вертикальные смещения увеличиваются с возрастанием высоты зонда от поверхности подложки. В результате слишком удаленный (по вертикали) от поверхности силовой зонд может создавать большой крутящий момент, который будет вращать лед, а не производить чистый сдвиг [79].

6. При испытаниях на растяжение часто происходит разрушение самого льда, а не разрушение на границе «лед–металл».

7. При испытаниях на вращающихся испытательных стендах присутствуют такие факторы, как вибрации, аэродинамические силы и локальный нагрев, которые не учитываются в «статических» испытаниях. Считается, что эти силы способствуют зарождению и распространению трещин и, следовательно, приводят к меньшей кажущейся силе, необходимой для отрыва льда. Определить режим разрушения может быть трудно из-за скорости испытания и воздействия ветра.

Заключения

При испытаниях на определение адгезии льда учитывают множество факторов, влияющих на результат: метод, испытательная установка, внешняя среда, испытываемый материал, скорость замерзания и сам лед, а также форма, в которой он образуется.

Анализ научно-технической литературы показал, что для определения адгезии льда в лабораторных условиях часто используют стандартное испытание на сдвиг (которое не требует сложной установки и обеспечивает возможность испытывать много образцов) для минимизации количества экспериментальных ошибок, которые значительно влияют на стандартное отклонение. При этом нужно учесть следующее:

- замораживание и испытания по определению адгезии льда следует проводить в морозильной камере, без переноса образцов к установке во избежание таяния льда;
- испытания необходимо проводить при одинаковой температуре;
- следует избегать быстрого замораживания льда;
- форма должна обладать низкой теплопроводностью и легко извлекаться с минимальным воздействием на лед;
- толщина испытываемой поверхности должна быть такой, чтобы избежать появления силы отслаивания, и для всех испытываемых образцов одинаковой;
- использовать дистиллированную воду для уменьшения влияния загрязняющих веществ, которые могут повлиять на кристаллизацию льда;
- силовой зонд должен быть расположен как можно ближе к нижней части льда.

Список источников

1. Venkataramani K., McVey L., Holm R., Montgomery K. Inclement weather considerations for aircraft engines // 45th Aerospace sciences meeting and exhibit. Reno, Nevada, 2007. P. 695.
2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС; ВИАМ, 2002. С. 23–47.
3. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.

4. Ignatyev D.I., Khrabrov A.N., Kortukova A.I. et al. Interplay of unsteady aerodynamics and flight dynamics of transport aircraft in icing conditions // *Aerospace Science and Technology*. 2020. Vol. 104. P. 105914.
5. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // *Progress in Aerospace Sciences*. 2019. Vol. 105. P. 74–97.
6. Cebeci T., Kafyeke F. Aircrafticing // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2003. Vol. 35 (1). P. 11–21.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Lynch F.T., Khodadoust A. Effects of Ice Accretions on aircraft Aerodynamics // *Progress in Aerospace Sciences*. 2001. Vol. 37. P. 669–767.
9. Airworthiness directives. Boeing aircraft // *Federal Register*. 2016. Vol. 81. No. 78. P. 23581–23586.
10. Mason J., Strapp J., Chow P. The Ice Particle Threat to Engines in Flight // 45th Aerospace sciences meeting and exhibit. Reno, Nevada, 2006. P. 206.
11. Kamel M. Al-Khalil, Theo G. Keith, Kenneth J. De Witt. Icing calculations on a typical commercial jet engine inlet nacelle // *Journal of Aircraft*. 1997. Vol. 34. No. 1. P. 87.
12. Zheng M., Guo Z., Dong W., Guo X. Experimental investigation on ice accretion on a rotating aero-engine spinner with hydrophobic coating // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 136. P. 404–414.
13. Palacios A.M., Palacios J.L., Sánchez L. Eliciting a human understandable model of ice adhesion strength for rotor blade leading edge materials from uncertain experimental data // *Expert Systems with Applications*. 2012. Vol. 39. P. 10212–10225.
14. Flight in icing conditions: AC 91-74B – Pilot Guide / US Department of Transportation FAA, 2015. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentid/1028388 (дата обращения: 19.03.2022).
15. Zhang Z., Liu X. Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies // *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47. P. 7116–39.
16. Li Q., Guo Z. Fundamentals of icing and common strategies for designing biomimetic anti-icing surfaces // *Journal of Materials Chemistry*. 2018. Vol. 6. P. 13549–13581.
17. Zheng H.K., Chang S.N., Zhao Y.Y. Anti-icing and icephobic mechanism and applications of superhydrophobic/ultra slippery surface // *Progress in Chemistry*. 2017. Vol. 29 (1). P. 102–118.
18. Тарасова П.Н., Слепцова С.А., Лаукканен С., Дьяконов А.А. Уплотнительные материалы на основе политетрафторэтилена для авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.03.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-51-64.
19. Соловьянчик Л.В., Пыхтин А.А., Ведникова В.С., Кондрашов С.В., Павлюк Б.Ф. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на поверхностные свойства кремнийорганических покрытий // *Российские нанотехнологии*. 2019. Т. 14. С. 31–36.
20. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
21. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Материалы для освоения Арктики и холодных территорий // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 21.
22. Yang S., Xia Q., Zhu L. et al. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 4956–4962.
23. Golovin K., Kobaku S.P.R., Lee D.H. et al. Designing durable icephobic surfaces // *Science Advances*. 2016. Vol. 2. P. 1–12.

24. Hakimian A., Nazifi S., Ghasemi H. Ice Adhesion: Mechanism, Measurement and Mitigation // *Metrology of Ice Adhesion*. Scrivener Publishing LLC, 2020, pp. 217–236. DOI: 10.1002/9781119640523.ch8.
25. Rönneberg S., He J., Zhang Z. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2019. Vol. 34 (3) P. 319–347.
26. Bleszynski M., Clark E. Current Ice Adhesion Testing Methods and the Need for a Standard: A Concise Review October // *Standards*. 2021. Vol. 1 (2). P. 117–133.
27. Parent O., Ilinca A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65. P. 88–96.
28. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D. et al. Durable and scalable icephobic surfaces: similarity and distinctions from superhydrophobic surfaces // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12. P. 1938–1963.
29. Fortin G., Laforte J., Ilinca A. Heat and mass transfer during ice accretion on aircraft wings with an improved roughness model // *International Journal of Thermal Sciences*. 2006. Vol. 45. P. 595–606.
30. Amendola A., Mingione G. On the problem of icing for modern civil aircraft // *Air & Space Europe*. 2001. Vol. 3 (3/4). P. 214–217.
31. Zhang C., Liu H. Effect of drop size on the impact thermodynamics for supercooled large droplet in aircraft icing // *Physics of Fluids*. 2016. Vol. 28. P. 062107.
32. Lian Y., Guo Y. Investigation of the splashing phenomenon of large droplets for aviation safety // *SAE Technical Paper*. 2015. P. 2015-01-2100.
33. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft icing: An ongoing threat to aviation safety // *Aerospace Science and Technology*. 2018. Vol. 75. P. 353–385.
34. Isaac G.A., Cober S.G., Strapp J.W. et al. Recent Canadian research on aircraft in-flight icing // *National Research Council Canada*. 2001. Vol. 47. P. 213–221.
35. Zhu D., Zhao C., Liu H. New ice accretion model for aircraft icing based on phase-field method // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11. P. 5693.
36. Wang Y., Dandekar R., Bustos N. et al. Universal Rim Thickness in Unsteady Sheet Fragmentation // *Physical review letters*. 2018. Vol. 120. P. 204503.
37. Tropea C., Schremb M., Roisman I.V. Physics of SLD Impact and Solidification // *7th European Conference for Aeronautics and Aerospace Sciences*. Milan, 2017. P. 512.
38. Wang Y., Cheng Y. New perspectives on the droplet freezing nucleation and early crystal growth mechanisms // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 40. P. 1023–1028.
39. Sun M., Kong W., Wang F., Liu H. Impact freezing modes of supercooled droplets determined by both nucleation and icing evolution // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 142. P. 118431.
40. Xu Q., Li Z., Wang J., Wang R. Characteristics of single droplet impact on cold plate surfaces // *Drying Technology*. 2012. Vol. 30 (15). P. 1756–1762.
41. Huang L., Liu Z., Liu Y. Effect of contact angle on water droplet freezing process on a cold flat surface // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2012. Vol. 40. P. 74–80.
42. Posner R., Santa M., Grundmeier G. Wet- and corrosive de-adhesion processes of water-borne epoxy film coated steel // *Journal of The Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158. P. C29–C35.
43. Sun J., Gong J., Li G. A lattice Boltzmann model for solidification of water droplet on cold flat plate // *International Journal of Refrigeration*. 2015. Vol. 59. P. 53–64.
44. Chaudhary G., Li R. Freezing of water droplets on solid surfaces: An experimental and numerical study // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2014. Vol. 57. P. 86–93.
45. Zhang X., Wu X., Min J. Freezing and melting of a sessile water droplet on a horizontal cold plate // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2017. Vol. 88. P. 1–7.
46. Lei G.-L., Dong W., Zheng M. et al. Numerical investigation on heat transfer and melting process of ice with different porosities // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017. Vol. 107. P. 934–944.
47. Ryzhkin I.A., Petrenko V.F. Physical mechanisms responsible for ice adhesion // *Journal of Physical Chemistry*. 1997. Vol. 101. P. 6267–6270.
48. Wilen L.A., Wettlaufer J.S., Elbaum M., Schick M. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice // *Physical review*. 1995. Vol. 52. P. 12426–12433.

49. Hao P., Lv C., Zhang X. Freezing of sessile water droplets on surfaces with various roughness and wettability // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104 (16). P. 161609.
50. Pervier M.L.A., Lerma L.G., Moncholi P.M., Hammond D.W. A new test apparatus to measure the adhesive shear strength of impact ice on titanium 6Al-4V alloy // *Engineering Fracture Mechanics*. 2019. Vol. 214. P. 212–222.
51. Attarzadeh R., Dolatabadi A. Icephobic performance of superhydrophobic coatings: A numerical analysis // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 136. P. 1327–1337.
52. Wang C., Chang S., Leng M. et al. A two-dimensional splashing model for investigating impingement characteristics of supercooled large droplets // *International Journal of Multiphase Flow*. 2015. Vol. 12. P. 2–51.
53. Zhang X., Min J., Wu X. Model for aircraft icing with consideration of property-variable rime ice // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. Vol. 97. P. 185–190.
54. Zhang X., Wu X., Min J. Aircraft icing model considering both rime ice property variability and runback water effect // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017. Vol. 104. P. 510–516.
55. Zhang X., Liu X., Wu X., Min J. Impacting-freezing dynamics of a supercooled water droplet on a cold surface: Rebound and adhesion // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2020. Vol. 158. P. 119997.
56. Jin Z., Sui D., Yang Z. The impact, freezing, and melting processes of a water droplet on an inclined cold surface // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. Vol. 90. P. 439–453.
57. Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K. et al. Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2 (11). P. 3100–3110.
58. Tong W., Xiong D., Wang N. et al. Mechanically robust superhydrophobic coating for aeronautical composite against ice accretion and ice adhesion // *Composites. Part B: Engineering*. 2019. P. 107267.
59. Sivakumar G., Jackson J., Ceylan H., Sundararajan S. Effect of plasticizer on the wear behavior and ice adhesion of elastomeric coatings // *Wear*. 2019. Vol. 426–427. Part A. P. 212–218.
60. Wang C., Zhang W., Siva A. et al. Laboratory test for ice adhesion strength using commercial instrumentation // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. P. 540–547.
61. Susoff M., Siegmann K., Pfaffenroth C., Hirayama M. Evaluation of icephobic coatings – Screening of different coatings and influence of roughness // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 282. P. 870–879.
62. Bharathidasan T., Kumar S.V., Bobji M. et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 241–250.
63. Douglass R.G., Palacios J.L. Effects of strain rate variation on the shear adhesion strength of impact ice // *Cold Regions Science and Technology*. 2021. Vol. 181. P. 103168.
64. Höhne S., Hoch C., Böhm C. et al. A new measuring system for the determination of the ice adhesion strength on smooth surfaces // *Langmuir*. 2020. Vol. 36 (16). P. 4465–4476.
65. Douglas R.G., Palacios J., Schneeberger G. Design, fabrication, calibration, and testing of a centrifugal ice adhesion test rig with strain rate control capability // *Proceedings of the 2018 Atmospheric and Space Environments Conference*. Atlanta, 2018. P. 3342.
66. Zhang Z., Hu H., Bai X., Hu H. An experimental study on the detrimental effects of deicing fluids on the performance of icephobic coatings for aircraft icing mitigation // *Aerospace Science and Technology*. 2021. Vol. 119. P. 107090.
67. Shah H., Moncholi E.P., Hong-hu J., Hammond D.W. Determination of ice adhesion and ice properties in order to determine ice shedding procedure of coating systems // *14th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*. Chongqing, 2011. P. 1–6.
68. Palacios A.M., Palacios J.L., Sánchez L. Eliciting a human understandable model of ice adhesion strength for rotor blade leading edge materials from uncertain experimental data // *Expert Systems with Applications*. 2012. Vol. 39 (11). P. 10212–10225.
69. Palacio J.L., Han Y., Brouwers E.W., Smith E.C. Icing environment rotor test stand liquidwater content measurement procedures and ice shape correlation // *Journal of the American Helicopter Society*. 2002. Vol. 57 (2). P. 22006.

70. Zheng Q., Lv J., Zhang J., Feng J. Fabrication and application of icephobic silicone coatings on epoxy substrate // *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 161. P. 106483.
71. Carreño F., Gude M.R., Calvo S. et al. Design and development of icephobic coatings based on sol-gel/modified polyurethane paints // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 25. P. 101616.
72. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Соловьянич Л.В., Большаков В.А., Павлюк Б.Ф., Бадамшина Э.Р., Джалмуханова А.С., Карпов С.В. Исследование зависимости адгезии льда к полиуретановым покрытиям от их физико-механических свойств // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-87-95.
73. Дринберг А.С., Тарасова И.Н., Недведский Г.Р. Лакокрасочные материалы с пониженной адгезией ко льду // *ЛКМ и их применение*. 2021. № 3. С. 16–19.
74. Mirshahidi K., Alasvand Zarasvand K., Luo W., Golovin K. A high throughput tensile ice adhesion measurement system // *HardwareX*. 2020. Vol. 8. P. e00146.
75. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 606. P. 556–566.
76. Schneeberger G.M., Kozlowski R., Wolfe D., Palacios J.L. Development of a durable ice protective coating for use on rotorcraft // *Cold Regions Science and Technology*. 2020. Vol. 193. P. 103427.
77. Yang S., Xia Q., Zhu L. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257 (11). P. 4956–4962.
78. Rönneberg S., Zhuo Y., Laforte C. et al. Interlaboratory Study of Ice Adhesion Using Different Techniques // *Coatings*. 2019. Vol. 9 (10). P. 678.
79. Woll T.R. Ice Adhesion analysis of severely aged PDMS rubbers: M.S. Thesis. University of Denver, 2018. 79 p. URL: <https://digitalcommons.du.edu/etd/1504/> (дата обращения: 19.03.2022).

References

1. Venkataramani K., McVey L., Holm R., Montgomery K. Inclement weather considerations for aircraft engines. 45th Aerospace sciences meeting and exhibit. Reno, Nevada, 2007, pp. 695.
2. Kablov E.N. Aviation materials science in the XXI century. Prospects and tasks. Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002. Moscow: MISIS; VIAM, 2002, pp. 23–47.
3. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
4. Ignatyev D.I., Khrabrov A.N., Kortukova A.I. et al. Interplay of unsteady aerodynamics and flight dynamics of transport aircraft in icing conditions. *Aerospace Science and Technology*, 2020, vol. 104, pp. 105914.
5. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 2019, vol. 105, pp. 74–97.
6. Cebeci T., Kafyeke F. Aircrafticing. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2003, vol. 35 (1), pp. 11–21.
7. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatics influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Lynch F.T., Khodadoust A. Effects of Ice Accretions on aircraft Aerodynamics. *Progress in Aerospace Sciences*, 2001, vol. 37, pp. 669–767.
9. Airworthiness directives. Boeing aircraft. *Federal Register*, 2016, vol. 81, no. 78, pp. 23581–23586.

10. Mason J., Strapp J., Chow P. The Ice Particle Threat to Engines in Flight. 45th Aerospace sciences meeting and exhibit. Reno, Nevada, 2006, p. 206.
11. Kamel M. Al-Khalil, Theo G. Keith, Kenneth J. De Witt. Icing calculations on a typical commercial jet engine inlet nacelle. *Journal of Aircraft*, 1997, vol. 34, no. 1, pp. 87.
12. Zheng M., Guo Z., Dong W., Guo X. Experimental investigation on ice accretion on a rotating aero-engine spinner with hydrophobic coating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 136, pp. 404–414.
13. Palacios A.M., Palacios J.L., Sánchez L. Eliciting a human understandable model of ice adhesion strength for rotor blade leading edge materials from uncertain experimental data. *Expert Systems with Applications*, 2012, vol. 39, pp. 10212–10225.
14. Flight in icing conditions: AC 91-74B – Pilot Guide. 2015. Available at: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentid/1028388 (accessed: March 19, 2022).
15. Zhang Z., Liu X. Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, pp. 7116–39.
16. Li Q., Guo Z. Fundamentals of icing and common strategies for designing biomimetic anti-icing surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, vol. 6, pp. 13549–13581.
17. Zheng H.K., Chang S.N., Zhao Y.Y. Anti-icing and icephobic mechanism and applications of superhydrophobic/ultra slippery surface. *Progress in Chemistry*, 2017, vol. 29 (1), pp. 102–118.
18. Tarasova P.N., Sleptsova S.A., Laukkanen S., Dyakonov A.A. Sealing materials based on polytetrafluoroethylene for aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-51-64.
19. Solovyanchik L.V., Pykhtin A.A., Vednikova V.S., Kondrashov S.V., Pavlyuk B.F. Investigation of the effect of silicon dioxide nanoparticles on the surface properties of organosilicon coatings. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2019, vol. 14, pp. 31–36.
20. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Constructional polymer composites with functional properties. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
21. Buznik V.M., Kablov E.N. Materials for the development of the Arctic and cold territories. Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 21.
22. Yang S., Xia Q., Zhu L. et al. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 4956–4962.
23. Golovin K., Kobaku S.P.R., Lee D.H. et al. Designing durable icephobic surfaces. *Science Advances*, 2016, vol. 2, pp. 1–12.
24. Hakimian A., Nazifi S., Ghasemi H. Ice Adhesion: Mechanism, Measurement and Mitigation. *Metrology of Ice Adhesion*. Scrivener Publishing LLC, 2020, pp. 217–236. DOI: 10.1002/9781119640523.ch8.
25. Rönneberg S., He J., Zhang Z. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, vol. 34 (3), pp. 319–347.
26. Bleszynski M., Clark E. Current Ice Adhesion Testing Methods and the Need for a Standard: A Concise Review October. *Standards*, 2021, vol. 1 (2), pp. 117–133.
27. Parent O., Ilinca A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, vol. 65, pp. 88–96.
28. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D. et al. Durable and scalable icephobic surfaces: similarity and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 2016, vol. 12, pp. 1938–1963.
29. Fortin G., Laforte J., Ilinca A. Heat and mass transfer during ice accretion on aircraft wings with an improved roughness model. *International Journal of Thermal Sciences*, 2006, vol. 45, pp. 595–606.
30. Amendola A., Mingione G. On the problem of icing for modern civil aircraft. *Air & Space Europe*, 2001, vol. 3 (3/4), pp. 214–217.
31. Zhang C., Liu H. Effect of drop size on the impact thermodynamics for supercooled large droplet in aircraft icing. *Physics of Fluids*, 2016, vol. 28, pp. 062107.

32. Lian Y., Guo Y. Investigation of the splashing phenomenon of large droplets for aviation safety. SAE Technical Paper, 2015, pp. 2015-01-2100.
33. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft icing: An ongoing threat to aviation safety. Aerospace Science and Technology, 2018, vol. 75, pp. 353–385.
34. Isaac G.A., Cober S.G., Strapp J.W. et al. Recent Canadian research on aircraft in-flight icing. National Research Council Canada, 2001, vol. 47, pp. 213–221.
35. Zhu D., Zhao C., Liu H. New ice accretion model for aircraft icing based on phase-field method. Applied Sciences, 2021, vol. 11, p. 5693.
36. Wang Y., Dandekar R., Bustos N. et al. Universal Rim Thickness in Unsteady Sheet Fragmentation. Physical review letters, 2018, vol. 120, p. 204503.
37. Tropea C., Schremb M., Roisman I.V. Physics of SLD Impact and Solidification. 7th European Conference for Aeronautics and Aerospace Sciences. Milan, 2017, p. 512.
38. Wang Y., Cheng Y. New perspectives on the droplet freezing nucleation and early crystal growth mechanisms. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, vol. 40, pp. 1023–1028.
39. Sun M., Kong W., Wang F., Liu H. Impact freezing modes of supercooled droplets determined by both nucleation and icing evolution. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, vol. 142, p. 118431.
40. Xu Q., Li Z., Wang J., Wang R. Characteristics of single droplet impact on cold plate surfaces. Drying Technology, 2012, vol. 30 (15), pp. 1756–1762.
41. Huang L., Liu Z., Liu Y. Effect of contact angle on water droplet freezing process on a cold flat surface. Experimental Thermal and Fluid Science, 2012, vol. 40, pp. 74–80.
42. Posner R., Santa M., Grundmeier G. Wet- and corrosive de-adhesion processes of water-borne epoxy film coated steel. Journal of The Electrochemical Society, 2011, vol. 158, pp. C29–C35.
43. Sun J., Gong J., Li G. A lattice Boltzmann model for solidification of water droplet on cold flat plate. International Journal of Refrigeration, 2015, vol. 59, pp. 53–64.
44. Chaudhary G., Li R. Freezing of water droplets on solid surfaces: An experimental and numerical study. Experimental Thermal and Fluid Science, 2014, vol. 57, pp. 86–93.
45. Zhang X., Wu X., Min J. Freezing and melting of a sessile water droplet on a horizontal cold plate. Experimental Thermal and Fluid Science, 2017, vol. 88, pp. 1–7.
46. Lei G.-L., Dong W., Zheng M. et al. Numerical investigation on heat transfer and melting process of ice with different porosities. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, vol. 107, pp. 934–944.
47. Ryzhkin I.A., Petrenko V.F. Physical mechanisms responsible for ice adhesion. Journal of Physical Chemistry, 1997, vol. 101, pp. 6267–6270.
48. Wilen L.A., Wettlaufer J.S., Elbaum M., Schick M. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice. Physical review, 1995, vol. 52, pp. 12426–12433.
49. Hao P., Lv C., Zhang X. Freezing of sessile water droplets on surfaces with various roughness and wettability. Applied Physics Letters, 2014, vol. 104 (16), p. 161609.
50. Pervier M.L.A., Lerma L.G., Moncholi P.M., Hammond D.W. A new test apparatus to measure the adhesive shear strength of impact ice on titanium 6Al–4V alloy. Engineering Fracture Mechanics, 2019, vol. 214, pp. 212–222.
51. Attarzadeh R., Dolatabadi A. Icephobic performance of superhydrophobic coatings: A numerical analysis. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, vol. 136, pp. 1327–1337.
52. Wang C., Chang S., Leng M. et al. A two-dimensional splashing model for investigating impingement characteristics of supercooled large droplets. International Journal of Multiphase Flow, 2015, vol. 12, pp. 2–51.
53. Zhang X., Min J., Wu X. Model for aircraft icing with consideration of property-variable rime ice. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, vol. 97, pp. 185–190.
54. Zhang X., Wu X., Min J. Aircraft icing model considering both rime ice property variability and runback water effect. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, vol. 104, pp. 510–516.
55. Zhang X., Liu X., Wu X., Min J. Impacting-freezing dynamics of a supercooled water droplet on a cold surface: Rebound and adhesion. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, vol. 158, p. 119997.

56. Jin Z., Sui D., Yang Z. The impact, freezing, and melting processes of a water droplet on an inclined cold surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, vol. 90, pp. 439–453.
57. Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K. et al. Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2 (11), pp. 3100–3110.
58. Tong W., Xiong D., Wang N. et al. Mechanically robust superhydrophobic coating for aeronautical composite against ice accretion and ice adhesion. *Composites. Part B: Engineering*, 2019, p. 107267.
59. Sivakumar G., Jackson J., Ceylan H., Sundararajan S. Effect of plasticizer on the wear behavior and ice adhesion of elastomeric coatings. *Wear*, 2019, vol. 426–427, part A, pp. 212–218.
60. Wang C., Zhang W., Siva A. et al. Laboratory test for ice adhesion strength using commercial instrumentation. *Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 540–547.
61. Susoff M., Siegmann K., Pfaffenroth C., Hirayama M. Evaluation of icephobic coatings – Screening of different coatings and influence of roughness. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 282, pp. 870–879.
62. Bharathidasan T., Kumar S.V., Bobji M. et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 314, pp. 241–250.
63. Douglass R.G., Palacios J.L. Effects of strain rate variation on the shear adhesion strength of impact ice. *Cold Regions Science and Technology*, 2021, vol. 181, p. 103168.
64. Höhne S., Hoch C., Böhm C. et al. A new measuring system for the determination of the ice adhesion strength on smooth surfaces. *Langmuir*, 2020, vol. 36 (16), pp. 4465–4476.
65. Douglas R.G., Palacios J., Schneeberger G. Design, fabrication, calibration, and testing of a centrifugal ice adhesion test rig with strain rate control capability. *Proceedings of the 2018 Atmospheric and Space Environments Conference*. Atlanta, 2018, p. 3342.
66. Zhang Z., Hu H., Bai X., Hu H. An experimental study on the detrimental effects of deicing fluids on the performance of icephobic coatings for aircraft icing mitigation. *Aerospace Science and Technology*, 2021, vol. 119, p. 107090.
67. Shah H., Moncholi E.P., Hong-hu J., Hammond D.W. Determination of ice adhesion and ice properties in order to determine ice shedding procedure of coating systems. *14th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*. Chongqing, 2011, pp. 1–6.
68. Palacios A.M., Palacios J.L., Sánchez L. Eliciting a human understandable model of ice adhesion strength for rotor blade leading edge materials from uncertain experimental data. *Expert Systems with Applications*, 2012, vol. 39 (11), pp. 10212–10225.
69. Palacio J.L., Han Y., Brouwers E.W., Smith E.C. Icing environment rotor test stand liquidwater content measurement procedures and ice shape correlation. *Journal of the American Helicopter Society*, 2002, vol. 57 (2), p. 22006.
70. Zheng Q., Lv J., Zhang J., Feng J. Fabrication and application of icephobic silicone coatings on epoxy substrate. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 161, p. 106483.
71. Carreño F., Gude M.R., Calvo S. et al. Design and development of icephobic coatings based on sol-gel/modified polyurethane paints. *Materials Today Communications*, 2020, vol. 25, pp. 101616.
72. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Solovyanchik L.V., Bolshakov V.A., Pavlyuk B.Ph., Badamshina E.R., Dzhalmukhanova A.S., Karpov S.V. Research of dependence of adhesion of ice to polyurethane coatings from their physicommechanical properties. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-87-95.
73. Drinberg A.S., Tarasova I.N., Nedvedsky G.R. Paintwork materials with reduced adhesion to ice. *LKM i ikh primeneniye*, 2021, no. 3, pp. 16–19.
74. Mirshahidi K., Alasvand Zarasvand K., Luo W., Golovin K. A high throughput tensile ice adhesion measurement system. *HardwareX*, 2020, vol. 8, p. e00146.
75. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, vol. 606, pp. 556–566.

76. Schneeberger G.M., Kozlowski R., Wolfe D., Palacios J.L. Development of a durable ice protective coating for use on rotorcraft. Cold Regions Science and Technology, 2020, vol. 193, p. 103427.
77. Yang S., Xia Q., Zhu L. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials. Applied Surface Science, 2011, vol. 257 (11), pp. 4956–4962.
78. Rönneberg S., Zhuo Y., Laforte C. et al. Interlaboratory Study of Ice Adhesion Using Different Techniques. Coatings, 2019, vol. 9 (10), p. 678.
79. Woll T.R. Ice Adhesion analysis of severely aged PDMS rubbers: M.S. Thesis. University of Denver, 2018, 79 p. Available at: <https://digitalcommons.du.edu/etd/1504/> (accessed: March 19, 2022).

Информация об авторах

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

Железняк Вячеслав Геннадьевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Vyacheslav G. Zheleznyak, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 30.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.07.2022.

The article was submitted 30.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 08.07.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – 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 НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Российским морским регистром судоходства, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC, Европейскую федерацию по коррозии (European Federation Of Corrosion – EFC).
- Сотрудничает с компанией Q-lab.



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Разработка технологий и производство полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Единственный в России соответствующий международным стандартам центр климатических испытаний материалов, средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Разработка технологий и производство бериллийсодержащих сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов для беззеховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pf; www.viam.ru



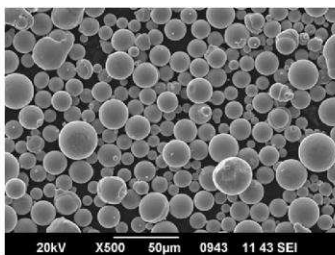
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



**РАЗРАБОТКА ПРИПОЕВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.**

НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.



- сферическая форма гранул;
- низкое содержание кислорода (менее 0,010%).



**Припои на органическом связующем
в виде самоклеящихся лент:**

- срок хранения 12 месяцев;
- толщина – от 0,5 до 5 мм;
- надежная фиксация на изделии.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений в 1,5–2,5 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями;
- коррозионная стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

СЕРИЙНО ПРОИЗВОДЯТСЯ И ПОСТАВЛЯЮТСЯ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр28;
- никелевые – ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40.

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



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРИВАЕМОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ, НИКЕЛЕВЫХ,
ТИТАНОВЫХ, МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СТАЛЕЙ, РАЗРАБОТКА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СВАРКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ.



Комплекс электронно-лучевой
сварки на базе установки
АЭЛТК-11-486

до 1 500 образцов
в год
до 1 000 валов
в год

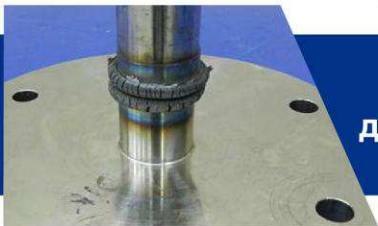


до 5 000
типовых образцов
в год

Роботизированный технологический
комплекс лазерной гибридной
сварки Laser Weld 8R60

Комплекс дуговой сварки
на базе EWM415

до 2 000 образцов
в год



до 1 500 образцов
в год

Ротационная сварка
трением

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий сварки плавлением (автоматическая аргоно-дуговая сварка (ААрдЭС), лазерная сварка (ЛС), электронно-лучевая сварка (ЭЛС), гибридная сварка (ГС) и др.) современных конструкционных материалов;
- разработку технологий сварки в твердой фазе: сварка трением с перемешиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей.

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



ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАНЕРА И ДВИГАТЕЛЯ САМОЛЕТА



РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ
ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
ЖАРОПРОЧНЫХ, ЛИТЕЙНЫХ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Производственные
мощности

до **150** шт. фасонных отливок
в год

до **500** шт. штамповок
в год

Рентгенодифракционный анализ титановых сплавов

до **200** шт. образцов
в год

Термическая обработка малогабаритных
полуфабрикатов и деталей из титановых сплавов

до **3000** кг в год

Металлографический анализ структуры титановых сплавов.
Определение твердости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу

до **1000** шт. образцов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

■ отливки из литейных титановых сплавов;

■ штамповки дисков и лопаток из жаропрочных 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.pф; www.viam.ru



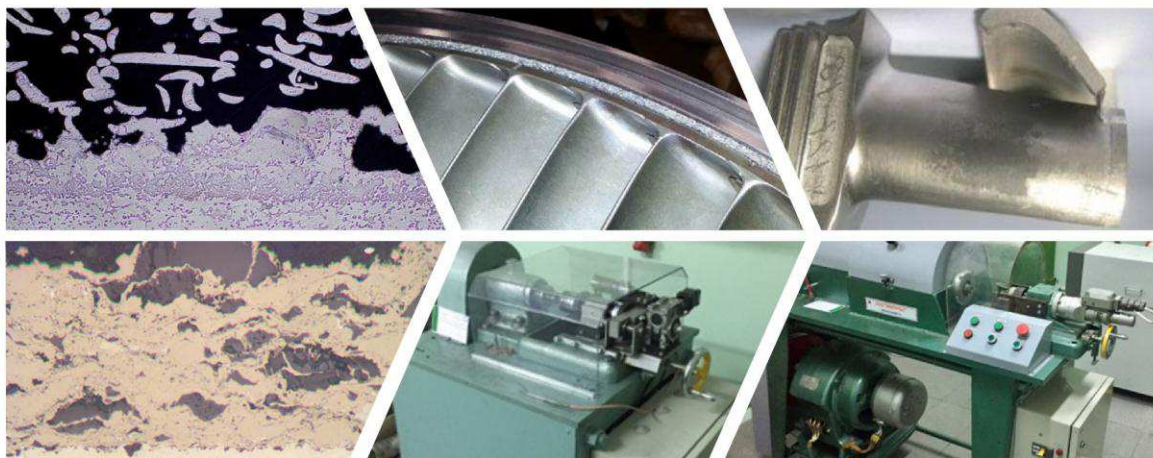
УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД



РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД – ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАТОРНЫХ ДЕТАЛЕЙ КОМПРЕССОРА И ТУРБИНЫ, АБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОРЦОВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ.



- разработка и исследование эксплуатационных свойств уплотнительных материалов проточной части ГТД – истираемых материалов для статорных деталей компрессора и турбины, абразивно-износостойких материалов для торцов рабочих лопаток;
- разработка уплотнительных материалов и технологий их нанесения на детали ГТД;
- изготовление опытных партий истираемых уплотнительных элементов на основе металлических волокон;
- исследование эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов проточной части (проведение комплекса исследований и испытаний, позволяющих дать оценку эффективности применения истираемых и абразивно-износостойких материалов турбины и компрессора ГТД).



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку уплотнительных материалов по техническому заданию;
- проведение исследований эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов с выдачей заключения;
- совместные работы по опробованию новых уплотнительных материалов в изделиях заказчика.

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.виам.рф; www.viam.ru



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

20 000

листов стекло- и
органоластиков
в год

33 000

пог.м препрегов и
семипрепрегов
в год

3500

кг полимерных
связующих
в год

50

м² композитной
оснастки
в год

238

единиц технологического
и исследовательского
оборудования

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих (эпоксидных, фенольных и др.);
- заготовки листового конструкционного стеклопластика ВПС-53К;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерное связующее (ЭДТ-69Н, ВФТ, УП-2227Н и др.);
- листовой органоластик ВКО-19;
- формообразующая оснастка из ПКМ (с рабочей температурой до 180°C);
- листовой органоластик Органит 11ТЛ;
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком.

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; untc.viam.ru



ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

29 тонн/год бериллийсодержащие стали и сплавы

209 единиц технологического и исследовательского оборудования

10 тонн/год препреги ПКМ

7700 м²

площадь производственных помещений

13 производственных участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 мм и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-3, ВТкУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

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; vetc.viam.ru



ГЦКИ ВИАМ
ИМ. Г.В. АКИМОВА –
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ЕДИНСТВЕННЫЙ В РОССИИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ПОЗВОЛЯЮЩИЙ
В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО КЛИМАТА ПРОВОДИТЬ
КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ,
ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗДЕЛИЙ,
А ТАКЖЕ ОТРАБОТКУ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ
ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ
И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ.



**Основные
показатели:**

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц высокоточного
измерительного и испыта-
тельного оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

По климатическим признакам центр расположен в зоне умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039, С3 по ISO 9223).

Лабораторные исследования:

	Прочностные испытания	
	Методы неразрушающего контроля	
	Металлография	
	Электрохимия и исследование покрытий	
	Искусственный климат	
	Испытания при отрица- тельных температурах и тепловом ударе	
	Температурные испытания	
	Аналитическая лаборатория	

Атмосферный испытательный полигон:

	Открытая площадка – до 10000 образцов одновременно	
	Площадка под навесом – до 1000 образцов одновременно	
	Силовой пол с нагрузкой до 500 МПа	
	Площадка для испытаний узлов и конструкций – 288 м²	
Испытания при одновременном воздействии климатических факторов и статических, динамических, в том числе циклических, нагрузок		
Метеостанция СКМП-2, работающая в непрерывном автоматическом режиме		

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- комплексные испытания на коррозию, старение и биоповреждения металлических и полимерных материалов и конструкций в условиях атмосферы приморского климата, в том числе при воздействии статических и динамических нагрузок, а также в морской среде;
- изучение, отработку способов и средств защиты от коррозии и старения, определение стойкости конструкций и изделий из металлических и неметаллических материалов к воздействию коррозии, старения – для обоснования возможности использования их в изделиях перспективной техники;
- исследования по установлению обоснованных сроков службы с учетом климатических районов эксплуатации изделий.

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; gcki.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