



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 10 (128) октябрь 2023

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

Гейкин В.А.	докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)
Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
Кондрашов С.В.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	академик 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, Н.В. Ананьева;
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

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),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

Жаропрочные сплавы и стали

Скугорев А.В., Мельникова Д.А., Тихомиров Е.О., Тришкин Ю.Д. Сплав системы Fe–Cr–Al–Y как перспективный материал для сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей

Севальнев Г.С., Востриков А.В., Нефедкин Д.Ю., Моисеенков В.В., Волков Р.Б., Ульянов Е.И. Исследование структуры, распределения карбидной фазы, твердости и триботехнических характеристик высокохромистых подшипниковых сталей мартенситного класса

Легкие сплавы

Макушина М.А., Кочетков А.С., Виноградов И.Д. Влияние различных режимов горячего изостатического прессования и термической обработки на структуру и свойства отливок из сплава VT40L

Композиционные материалы

Няфкин А.Н., Косолапов Д.В., Жабин А.Н. Исследование влияния направления базисных плоскостей в углеродном каркасе и металлическом композиционном материале системы Al–C на температурный коэффициент линейного расширения

Бобровский А.П., Аткин О.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Агломерация гранул высокотемпературного металлокерамического материала на основе молибдена

Серов М.М., Бецофен С.Я., Патрушев А.Ю., Дворецков Р.М., Елютин Е.С. Получение микрокристаллических частиц сплавов системы Co(Ni, Fe)–Ti–B–C высокоскоростным затвердеванием расплава

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

3 Skugorev A.V., Melnikova D.A., Tikhomirov E.O., Trishkin Yu.D. An alloy of the Fe–Cr–Al–Y system as a promising material for honeycomb seals in the flow path of gas turbine engines

13 Sevalnev G.S., Vostrikov A.V., Nefedkin D.Yu., Moiseenkov V.V., Volkov R.B., Ulyanov E.I. Study of the structure, distribution of carbide phase, hardness and tribotechnical characteristics of high-chromium bearing steels of the martensitic class

Light-metal alloys

24 Makushina M.A., Kochetkov A.S., Vinogradov I.D. The influence of various modes of hot isostatic pressed and heat treatment on structure and properties of castings from the VT40L alloy

Composite materials

35 Nyafkin A.N., Kosolapov D.V., Zhabin A.N. Investigation of the influence of the direction of the basal planes in a carbon frame and a metal composite material of the Al–C system on the temperature coefficient of linear expansion

43 Bobrovskiy A.P., Atkin O.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Agglomeration of granules of high-temperature metal-ceramic material based on molybdenum

52 Serov M.M., Betsofen S.Ya., Patrushev A.Yu., Dvoretzky R.M., Elyutin E.S. Production of microcrystalline alloy particles of the system Co(Ni, Fe)–Ti–B–C by high-speed solidification of the melt

Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Бойчук А.С. Определение гарантийного срока хранения препрега высокотемпературного полиимидного углепластика

Донецкий К.И., Хрульков А.В., Городилова Н.А., Мельников Д.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов на основе льняных волокон

Защитные и функциональные покрытия

Фомина М.А., Заварзин С.В., Демин С.А. Исследование коррозионной стойкости алюминиевых образцов из сплава 1163-АТ с электропроводными гальваническими покрытиями в контакте с углепластиком ВКУ-39/ВТкУ-2.200

Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Формирование углеродных покрытий в процессе пиролиза метана методом химического газофазного осаждения

Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Коврижкина Н.А. Влияние искусственного старения на свойства систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей

Кузнецова В.А., Тимошина Е.А., Шаповалов Г.Г., Железняк В.Г. Тенденции в области разработки матовых износостойких лакокрасочных покрытий

64 Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Boychuk A.S. Determination of the guaranteed shelf life of high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic prepreg

82 Donetskiy K.I., Hrulkov A.V., Gorodilova N.A., Melnikov D.A. Prospects for the use of polymer composite materials based on flax fibers

Protective and functional coatings

96 Fomina M.A., Zavarzin S.V., Demin S.A. Study of the corrosion resistance of aluminum specimens from 1163-AT alloy with conductive electroplated coatings in contact with VKU-39/VTkU-2.200 carbon fiber

105 Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Formation of carbon coatings in the process of methane pyrolysis by the chemical vapor deposition

119 Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Marchenko S.A., Kovrizhkina N.A. The influence of artificial aging on the properties of coating systems based onchromate-free primer VG-44 using epoxy, polyurethane, acrylic urethane and fluoropolyurethane enamels

132 Kuznetsova V.A., Timoshina E.A., Shapovalov G.G., Zheleznyak V.G. Trends in the development of matte wear-resistant paint coatings

Научная статья

УДК:621.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-3-12

СПЛАВ СИСТЕМЫ Fe–Cr–Al–Y КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОТОВЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

А.В. Скугорев¹, Д.А. Мельникова¹, Е.О. Тихомиров¹, Ю.Д. Тришкин¹

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

Аннотация. Разработана технология получения холоднокатаной ленты из жаростойкого сплава системы Fe–Cr–Al–Y, предназначенного для изготовления сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей с рабочей температурой до 1100 °С. Данный сплав может заменить жаропрочные сплавы марок ЭИ435 и ЭИ868, используемые в настоящее время для изготовления сотовых уплотнений. По показателям жаростойкости сплав системы Fe–Cr–Al–Y значительно превосходит жаропрочные никелевые сплавы марок ЭИ435 и ЭИ868.

Ключевые слова: жаростойкий сплав, фехраль, холоднокатаная лента, сотовые уплотнения, жаростойкость, истираемый уплотнительный материал

Для цитирования: Скугорев А.В., Мельникова Д.А., Тихомиров Е.О., Тришкин Ю.Д. Сплав системы Fe–Cr–Al–Y как перспективный материал для сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-3-12.

Scientific article

AN ALLOY OF THE Fe–Cr–Al–Y SYSTEM AS A PROMISING MATERIAL FOR HONEYCOMB SEALS IN THE FLOW PATH OF GAS TURBINE ENGINES

A.V. Skugorev¹, D.A. Melnikova¹, E.O. Tikhomirov¹, Yu.D. Trishkin¹

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 work is devoted to the development of a technology for producing a cold-rolled sheet from a heat-resistant alloy of the Fe–Cr–Al–Y system. The alloy of the Fe–Cr–Al–Y is intended for the manufacture of honeycomb seals for the flow path of gas turbine engines with an operating temperature of up to 1100 °C. This alloy is intended to replace heat-resistant alloys ЭИ435 and ЭИ868, which are currently used for the manufacture of honeycomb seals. In terms of heat resistance, the alloy of the Fe–Cr–Al–Y system is significantly superior to nickel alloys ЭИ435 and ЭИ868.

Keywords: heat-resistant alloy, fechrall, cold-rolled sheet, honeycomb seals, heat resistance, abrasible sealing material

For citation: Skugorev A.V., Melnikova D.A., Tikhomirov E.O., Trishkin Yu.D. An alloy of the Fe–Cr–Al–Y system as a promising material for honeycomb seals in the flow path of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-3-12.

Введение

В статье [1] показано, что сплав системы Fe–Cr–Al–Y превосходит никелевые сплавы марок ЭИ435 и ЭИ868 по жаростойкости при температуре 1100 °С, представлены исследования технологической пластичности и жаростойкости исследуемого сплава в литом состоянии. Дальнейшими этапами разработки технологии холоднокатаной ленты являются отработка холодной прокатки, а также режимов промежуточной и заключительной термической обработки ленты и листов. Исследованы механические свойства и жаростойкость образцов ленты номинальной толщиной 0,2 мм после смягчающей термической обработки. Полученные результаты сравнили с соответствующими характеристиками сплавов-аналогов (ЭИ435, ЭИ868) и требованиями технического задания на выполнение научно-исследовательской работы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2–4] и государственной программы Российской Федерации «Развитие авиационной промышленности».

Материалы и методы

По отработанной технологии [1] получены два слитка из сплава системы Fe–Cr–Al–Y: плавки 1 и 2. Выплавку слитков проводили в вакуумной индукционной печи с последующим вакуумно-дуговым переплавом. Для изготовления опытных партий ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y дополнительно получены слитки плавки 3 и 4 со скорректированным химическим составом. Для плавки 3 и 4 выплавку проводили в вакуумной индукционной печи с формированием конических слитков с прибыльной частью. Химический состав слитков определяли методами атомно-эмиссионного и газового анализа (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав слитков из сплава системы Fe–Cr–Al–Y

Плавка	Метод выплавки	Содержание элементов, % (по массе)						
		Fe	Cr	Al + Ti + Y	Mn	Si	C	S
1	В вакуумной индукционной печи с вакуумно-дуговым переплавом	Осно- ва	23,2	5,773	0,29	0,75	<0,01	0,0017
2			23,8	5,805	0,28	0,67		0,0018
3	В вакуумной индукционной печи		20,3	5,897	0,09	0,28	0,015	0,0012
4			21,2	6,114	0,096	0,29		0,0011

Химический состав плавки соответствует требованиям к сплаву системы Fe–Cr–Al–Y. Плавки незначительно различаются по содержанию основных легирующих элементов (Cr, Al, Ti, Y), плавка 4 содержит большее количество углерода [5, 6].

Ковку слитков на плоских бойках проводили на специализированном гидравлическом прессе с усилием 1600 тс, оснащенном индукционной установкой нагрева рабочего инструмента [7–9]. Полученные послековки сутунки толщиной 40–50 мм подвергали горячей прокатке на стане «Дуо 900» до толщины 3,5–3,8 мм [10]. Окалину с поверхности горячекатаных листов снимали путем пескоструйной обработки.

Режимы холодной прокатки листов отрабатывали на лабораторном прокатном стане «Дуо 250». Прокатку листов и лент проводили в условиях Воскресенского экспериментального технологического центра по специальным материалам (ВЭТЦ) НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на реверсивном прокатном стане «Дуо-кварто 300» (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид реверсивного прокатного стана «Дуо-кварто 300» ВЭТЦ НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Термическую обработку образцов, листов и ленты проводили в камерных печах электросопротивления, ленты в защитной атмосфере – в специализированной вакуумной печи с возможностью ускоренного охлаждения [11–13].

Механические свойства листов определяли по ГОСТ 1497–84, ленты – по ГОСТ 11701–84. Жаростойкость образцов ленты исследовали согласно методике, изложенной в работе [1]. Состояние поверхности образцов после испытаний на жаростойкость изучали методом оптической микроскопии.

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

Результаты и обсуждение

Для отработки режимов холодной прокатки использовали слитки плавок 1 и 2, из которых изготовлены горячекатаные листы толщиной 3,5–3,8 мм. Технологииковки сутунок и горячей прокатки листов изложены в работе [1]. Из горячекатаных листов получены образцы для определения механических свойств, в частности относительного удлинения δ_5 , при комнатной температуре. Образцы испытывали до и после термической обработки при различных режимах (табл. 2).

Исследуемый сплав после горячей прокатки очень хрупкий, часть образцов разрушилась в процессе изготовления. После охлаждения в воде с температуры 1000–1100 °С на поверхности листовых заготовок появились термические трещины. Закалка с температуры 760–780 °С повышает пластичность сплава, однако ее величина недостаточна для успешной прокатки листов и ленты из данного материала.

Прокатка заготовок из сплава системы Fe–Cr–Al–Y после термической обработки при температурах 760–780 °С показала, что образец разрушается при суммарной степени деформации $\varepsilon < 10$ %. Результаты пробной холодной прокатки образцов после закалки приведены на рис. 2.

**Технологическая пластичность сплава
системы Fe–Cr–Al–Y при комнатной температуре**

Образец	Режим термической обработки	Относительное удлинение δ_5 , %
1	Без термической обработки, после горячей прокатки	0
2		0
3		0
4	Закалка при температуре 760 °С, охлаждение в воде	4,0
5		4,0
6		5,0
7	Закалка при температуре 780 °С, охлаждение в воде	4,0
8		5,0
9		5,0
10	Закалка при температуре 1000 °С, охлаждение в воде	0
11		0
12		0
13	Закалка при температуре 1100 °С, охлаждение в воде	0
14		0
15		0
16	Закалка при температуре 1000 °С, охлаждение на воздухе	0
17		0
18		0
19	Закалка при температуре 1100 °С, охлаждение на воздухе	0
20		0
21		0



Рис. 2. Внешний вид образцов из сплава Fe–Cr–Al–Y после холодной прокатки: закалка при температуре 760 (а) и 780 °С (б), выдержка 30 мин, охлаждение в воде. Степень деформации ε составила 10 (а) и 7 % (б)

Трещина возникает на торцевой поверхности образца и распространяется вдоль направления прокатки. Характер излома – хрупкий, крупнокристаллический. Кристаллы на изломе ориентированы вдоль направления горячей прокатки.

Анализ научно-технических литературных данных [14, 15] показал, что прокатку сплавов типа фехралей и хромалей, в частности сплава системы Fe–Cr–Al–Y, с больших толщин проводят в режиме теплой деформации. Результаты механических испытаний при повышенных температурах образцов из сплава системы Fe–Cr–Al–Y после горячей прокатки без дополнительной термической обработки приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Технологическая пластичность сплава системы Fe–Cr–Al–Y
после горячей прокатки без дополнительной термической обработки**

Образец	Температура испытания, °С	Относительное удлинение δ_5 , %
1	200	13,5
2		16,0
3		14,5
4	300	42,5
5		40,0
6		45,0
7	400	33,5
8		35,0
9		30,0

Сплав системы Fe–Cr–Al–Y обладает максимальной технологической пластичностью при температуре испытания 300 °С, при температуре 400 °С пластичность сплава снижается, но остается достаточной для теплой прокатки листа.

Прокатка листов с подогревом позволила получить раскат толщиной 1,0–1,2 мм без трещин и разрывов (рис. 3).



Рис. 3. Внешний вид раската из сплава системы Fe–Cr–Al–Y после прокатки с предварительным подогревом

После предварительной теплой прокатки раскат из сплава системы Fe–Cr–Al–Y приобретает достаточную технологическую пластичность, позволяющую проводить последующую прокатку листов и ленты без подогрева заготовки.

В результате экспериментальной отработки технологии прокатки листов и ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y определена максимально возможная деформация листа до смягчающей термической обработки, а также подобран режим смягчающей термической обработки раската. По выбранному режиму изготовлены образцы ленты толщиной 0,2–0,3 мм. Предложенная технологическая схема позволяет изготавливать ленту толщиной от 0,1 до 0,3 мм.

Заключительная термическая обработка должна обеспечивать следующие механические свойства ленты в соответствии с техническими условиями: предел прочности $\sigma_b \leq 800$ МПа, относительное удлинение $\delta_{50} \geq 20$ %. Лента должна обладать низким сопротивлением деформации и высокой пластичностью для изготовления заготовок сотовых уплотнений методом холодной формовки [16].

Заготовки ленты, из которых изготавливали образцы для испытания на растяжение, термически обработаны при различных режимах закалки. Режимы различались температурой нагрева под закалку, выдержка составляла 30 мин. Заготовки образцов

охлаждали в воде. С увеличением порядкового номера режима температуру нагрева под закалку повышали. Расчетная длина рабочей части образцов для испытания на растяжение составила 50 мм. В табл. 4 приведены результаты механических испытаний образцов, полученных при различных режимах закалки.

Таблица 4

Механические свойства ленты, полученной при различных режимах промежуточной термической обработки

Режим термической обработки	Номинальная толщина ленты, мм	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение δ_{50} , %
1	0,2	810–840	11,0–12,5
1	0,3	770–810	15,5–19,5
2		740–770	17,0–18,5
3		740–750	18,0–20,5
4	0,2–0,21	650–675	18,0–20,0
5	0,19–0,21	650–670	20,0–22,0
6	0,2–0,21	630–650	19,0–20,0
Требования по ТУ		Не более 800	Не менее 20

При увеличении температуры закалки прочность ленты уменьшается, а пластичность увеличивается. Однако при достижении определенной температуры закалки пластичность ленты начинает снижаться из-за чрезмерного роста зерна. Таким образом, оптимальные значения прочности и пластичности ленты достигнуты при термической обработке по режиму 5.

По отработанным технологическим режимам изготовлены партии ленты толщиной 0,2–0,25 мм из плавок 3 и 4 с отличающейся композицией легирующих элементов. Для промежуточной термической обработки раската и ленты выбран режим 5. Заключительную термическую обработку ленты проводили по двум различным технологическим цепочкам:

- в камерных электропечах с последующим ускоренным охлаждением в воде (режим 5) и щелочно-кислотным травлением для удаления окалины;
- в вакуумной электропечи при температуре и времени выдержки, соответствующих режиму 5, с последующим ускоренным охлаждением продувкой азота без травления.

В табл. 5 приведены результаты механических испытаний ленты после термической обработки в камерной и вакуумной печи.

Таблица 5

Механические свойства ленты из сплава Fe–Cr–Al–Y, полученной при различных условиях заключительной термической обработки

Условия термической обработки ленты	Номинальная толщина ленты, мм	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение δ_{50} , %
В камерной печи, охлаждение в воде, травление	0,24–0,27	690–720	22,5–24,0
В вакуумной печи, охлаждение в потоке азота, без травления	0,24–0,27	655–716	20,0–22,0
Требования по ТУ		Не более 800	Не менее 20

Термическая обработка ленты из сплава Fe–Cr–Al–Y в вакуумной печи с возможностью ускоренного охлаждения садки позволяет получить требуемые механические свойства материала, при этом исключена необходимость последующего травления

поверхности. После вакуумной термообработки поверхность ленты гладкая, блестящая, после травления – матовая, шероховатая.

Для образцов ленты после термической обработки в камерной печи с травлением и в вакуумной печи определена жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 100 ч. Жаростойкость исследованных образцов ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y в сравнении с аналогами, г/(м²·ч):

Лента из сплава системы Fe–Cr–Al–Y после термической обработки:	
в камерной печи, охлаждения в воде и травления	0,117
в вакуумной печи и охлаждения в потоке азота	0,049
без травления	
Никелевый сплав ЭИ435	0,315–0,466
Никелевый сплав ЭИ868	0,365

Для никелевых сплавов ЭИ435 и ЭИ868 указаны паспортные данные.

Результаты определения жаростойкости ленты показали, что удельный привес образцов после термической обработки в камерной печи и травления практически в 2 раза превышает удельный привес образцов после вакуумной термической обработки. На рис. 4 представлены изображения поверхности образцов ленты после испытаний на жаростойкость при 1100 °С в течение 100 ч.

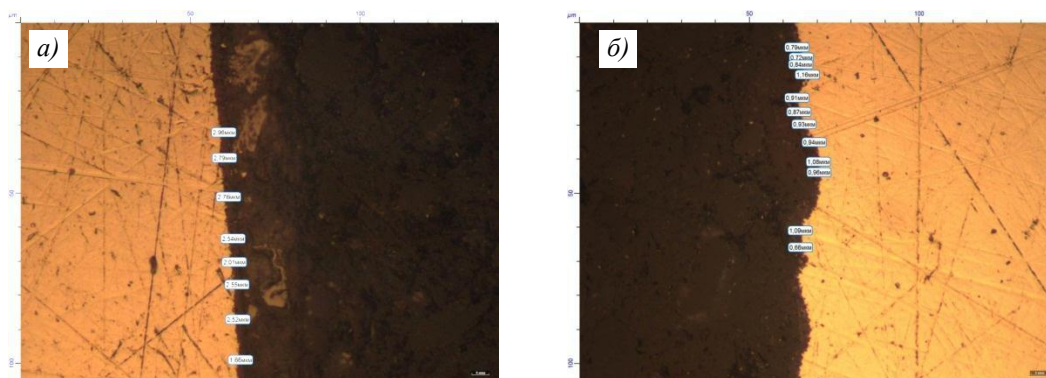


Рис. 4. Поверхность образцов ленты после вакуумной термической обработки (а) и термической обработки в камерной печи и травления (б), подвергнутых испытаниям на жаростойкость

Образцы после термической обработки в камерной печи и травления имеют более развитую поверхность. Толщина оксидного слоя после вакуумной термической обработки составляет 2–3 мкм, после термической обработки в камерной печи и травления: 0,7–1,2 мкм. Такое различие в толщине оксидного слоя можно объяснить пассивацией поверхности ленты при щелочно-кислотном травлении. Однако из-за того, что поверхность ленты после травления более развитая – имеет большую протяженность, общий показатель жаростойкости меньше, чем для ленты после вакуумной термической обработки.

При этом все исследуемые образцы по показателям жаростойкости значительно превосходят жаропрочные никелевые сплавы ЭИ435 и ЭИ698, используемые в отечественном двигателестроении для изготовления сотовых уплотнителей проточной части горячего тракта газотурбинных двигателей.

Для сравнения на рис. 5 представлен внешний вид образцов ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y и элемента сотового уплотнения газотурбинного двигателя из никелевого сплава марки ЭИ435, подвергнутых испытанию на жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 100 ч.

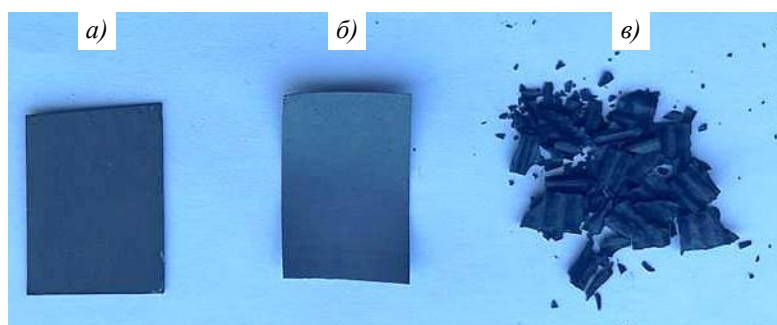


Рис. 5. Образцы после испытаний на жаростойкость: *а, б* – лента из сплава Fe–Cr–Al–Y соответственно без травления и после травления; *в* – элемент сотового уплотнения газотурбинного двигателя из никелевого сплава ЭИ435

Заключения

Экспериментально отработана технология изготовления ленты из жаростойкого сплава системы Fe–Cr–Al–Y. Показано, что сплав после горячей прокатки имеет низкую технологическую пластичность при комнатной температуре. Начальную стадию прокатки для получения холоднокатаных листа и ленты необходимо проводить в режиме теплой деформации. Последующая прокатка возможна без предварительного подогрева раската.

Выбраны режимы промежуточной и заключительной термической обработки ленты, обеспечивающие получение требуемого комплекса механических свойств, в частности показателей пластичности. Полученные данные подтверждают высокий уровень технологичности ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y для изготовления сотовых уплотнений проточной части горячего тракта газотурбинных двигателей.

Отработаны режимы вакуумной термической обработки ленты из сплава системы Fe–Cr–Al–Y, позволяющие значительно улучшить качество поверхности. По сравнению с лентой после термической обработки в камерной электропечи с последующим щелочно-кислотным травлением лента после вакуумной термической обработки имеет меньшую шероховатость и более блестящую поверхность, что в свою очередь влияет на показатели жаростойкости данного материала.

Толщина оксидного слоя на поверхности образца после термической обработки в камерной электропечи с последующей щелочно-кислотной обработкой составляет 0,7–1,2 мкм, после термической обработки в вакуумной печи без травления: 2–3 мкм. Но из-за более развитой поверхности удельный привес после испытаний образца ленты, подвергнутого травлению, в 2 раза больше по сравнению с образцом после вакуумной термической обработки без травления.

Лента из сплава системы Fe–Cr–Al–Y по показателям жаростойкости значительно превосходит аналогичную заготовку из жаропрочных никелевых сплавов марок ЭИ435 и ЭИ698.

Список источников

1. Скугорев А.В., Мельникова Д.А., Столянков Ю.В., Ярошенко А.С. Жаростойкость и технологическая пластичность сплава системы Fe–Cr–Al–Y для сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-3-12.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.

4. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
5. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.
6. Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Алешина Р.Ш. Металлические волокна из жаростойких сплавов, легированных металлами платиновой группы // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 1 (40). С. 44–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-44-52.
7. Капитаненко Д.В., Некрасов Б.Р., Изаков И.А., Чеботарева Е.С. Деформирующее оборудование для изотермической штамповки (часть 1) // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2021. № 10. С. 12–20.
8. Бакрадзе М.М., Скугорев А.В., Кучеряев В.В., Бубнов М.В. Компьютерное моделирование технологических процессов обработки металлов давлением как инструмент разработки новых технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 175–185. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-175-185.
9. Денисова В.С., Малинина Г.А., Власова О.В., Виноградова А.Ю. Влияние добавок тетраборида кремния на свойства жаростойких покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 68–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-68-73.
10. Елисеев Э.А., Леонов А.В., Вознесенская Н.М., Нефедкин Д.Ю. Исследование изменения структуры под действием влияния различных технологических факторов на свойства холоднокатаной ленты из никель-бериллиевого сплава марки 97НЛ-ВИ // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2022. № 1. С. 29–34.
11. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
12. Куксенова В.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.
13. Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С., Семенов М.Ю., Громов В.И., Курпякова Н.А., Севальнев Г.С. Применение комплексной химико-термической обработки для упрочнения высокопрочной дисперсионно-твердеющей теплостойкой стали, микролегированной РЗМ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 7 (757). С. 38–42.
14. Абраимов Н.В. *Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин*. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.
15. Жуков Л.Л., Племянникова И.М., Миронова М.Н. и др. *Сплавы для нагревателей*. М.: Металлургия, 1985. 146 с.
16. Иванов В.В., Тагильцев С.В. Сравнительный анализ технологий изготовления сотовых уплотнений // *Газотурбинные технологии*. 2019. № 6. С. 26–29.

References

1. Skugorev A.V., Melnikova D.A., Stolyankov Yu.V., Yaroshenko A.S. Heat resistance and technological plasticity of an alloy of the Fe–Cr–Al–Y system for honeycomb seals in the flow path of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 29, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-3-12.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
4. Ospennikova O.G. Implementation results of the strategic directions on creation of new generation of heat-resisting cast and wrought alloys and steels for 2012–2016. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.

5. Farafonov D.P., Leshchev N.E., Afanasiev-Khodykin A.N., Artemenko N.I. Abrasive wear-resistant seal materials of the gas turbine engine flow section. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.
6. Farafonov D.P., Degovets M.L., Aleshina R.Sh. The metal fibers of heat-resistant alloys alloyed by platinum group metals. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. 1 (40), pp. 44–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-44-52.
7. Kapitanenko D.V., Nekrasov B.R., Izakov I.A., Chebotareva E.S. Deforming equipment for isothermal stamping (part 1). *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2021, no. 10, pp. 12–20.
8. Bakradze M.M., Skugorev A.V., Kucheryayev V.V., Bubnov M.V. Computer modeling of technological metal forming processes as effective instrument for development of new technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 175–185. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-175-185.
9. Denisova V.S., Malinina G.A., Vlasova O.V., Vinogradova A.Yu. The influence of silicon tetraboride additives on properties of heat-resistant coatings for nickel alloys protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 68–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-68-73.
10. Eliseev E.A., Leonov A.V., Voznesenskaya N.M., Nefedkin D.Yu. Study of changes in structure under the influence of various technological factors on the properties of cold-rolled strip made of nickel-beryllium alloy grade 97NL-VI. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2022, no. 1, pp. 29–34.
11. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
12. Kuksenova L.I., Gerasimov S.A., Alekseeva M.S., Gromov V.I. Influence of vacuum chemical and thermal processing on wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
13. Smirnov A.E., Fakhurtdinov R.S., Semenov M.Yu., Gromov V.I., Kurpyakova N.A., Sevalnev G.S. Application of complex chemical-thermal treatment for strengthening high-strength dispersion-hardening heat-resistant steel microalloyed with rare-earth metals. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2018, no. 7 (757), pp. 38–42.
14. Abraimov N.V. *High temperature materials and coatings for gas turbines*. Moscow: Mashinostroyeniye, 1993, 336 p.
15. Zhukov L.L., Plemynnikova I.M., Mironova M.N. et al. *Alloys for heaters*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 146 p.
16. Ivanov V.V., Tagiltsev S.V. Comparative analysis of technologies for manufacturing honeycomb seals. *Gazoturbinnye tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 26–29.

Информация об авторах

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

Мельникова Дарья Андреевна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Тихомиров Евгений Олегович, начальник цеха, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Тришкин Юрий Дмитриевич, мастер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Daria A. Melnikova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny O. Tikhomirov, Foreman, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yuriy D. Trishkin, Master, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.09.2023.
The article was submitted 15.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 19.09.2023.

Научная статья

УДК 621.785.5:620.178

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ, ТВЕРДОСТИ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ПОДШИПНИКОВЫХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

Г.С. Севальнев¹, А.В. Востриков¹, Д.Ю. Нефедкин¹, В.В. Моисеенков¹,
Р.Б. Волков², Е.И. Ульянов¹

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

²Открытое акционерное общество «ОК-Лоза», Лоза, Сергиево-Посадский район, Московская область, Россия; okloza@okloza.ru

Аннотация. Проведен сравнительный анализ микроструктуры, размера и распределения карбидов, твердости и триботехнических свойств при исследованиях и испытаниях в одинаковых условиях серийно используемых в российской промышленности подшипниковых сталей марок 60X13C-ШД, 95X18-Ш и 110X18M-ШД. По результатам исследований выявлены марки сталей, обладающие после упрочняющей термической обработки комплексом оптимальных свойств.

Ключевые слова: подшипниковые стали, 60X13C-ШД, 95X18-Ш, 110X18M-ШД, микроструктура, размеры карбидов, износостойкость

Для цитирования: Севальнев Г.С., Востриков А.В., Нефедкин Д.Ю., Моисеенков В.В., Волков Р.Б., Ульянов Е.И. Исследование структуры, распределения карбидной фазы, твердости и триботехнических характеристик высокохромистых подшипниковых сталей мартенситного класса // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.

Scientific article

STUDY OF THE STRUCTURE, DISTRIBUTION OF CARBIDE PHASE, HARDNESS AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF HIGH-CHROMIUM BEARING STEELS OF THE MARTENSITIC CLASS

G.S. Sevalnev¹, A.V. Vostrikov¹, D.Yu. Nefedkin¹, V.V. Moiseenkov¹, R.B. Volkov², E.I. Ulyanov¹

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

²OK-LOZA Open Joint Stock Company, Loza, Sergiyev-Posadsky district, Moscow region, Russia; okloza@okloza.ru

Abstract. The paper presents a comparative analysis of the microstructure, size and distribution of carbides, hardness and tribotechnical properties during research and testing under the same conditions of bearing steel grades 60Kh13S-ShD, 95Kh18-Sh and 110Kh18M-ShD, commercially used in the Russian industry. Based on the results of the research, steel grades were identified that have the best set of properties after hardening heat treatment.

Keywords: bearing steels, 60Kh13S-ShD, 95Kh18-Sh, 110Kh18M-ShD, microstructure, carbides size, wear resistance

For citation: Sevalnev G.S., Vostrikov A.V., Nefedkin D.Yu., Moiseenkov V.V., Volkov R.B., Ulyanov E.I. Study of the structure, distribution of carbide phase, hardness and tribotechnical characteristics of high-chromium bearing steels of the martensitic class. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.

Введение

Наиболее распространенным материалом для изготовления подшипников качения, в том числе прецизионных, является сталь [1–4]. Существует постоянная необходимость в улучшении качества данного вида сплава [5–11].

Как и во всем мире, в отечественном машиностроении для производства подшипников используют средне- и высокоуглеродистые стали, дополнительно легированные карбидообразующими элементами – хромом, молибденом, ванадием, вольфрамом. При разработке таких сталей учитывают внешние условия и экстремальные воздействия при эксплуатации. Созданы российские марки сталей различных систем легирования – начиная от марки ШХ-15 (аналога стали AISI 52100) до комплексно-легированных теплостойких сталей ЭИ347 (8X4B9Ф2) и ВКС241 (8X5M3BФБ) – аналогов марки М50 [1, 12–15].

Для изготовления прецизионных подшипников качения, работающих в условиях коррозионно-агрессивных сред, необходимы стали с содержанием хрома >13 % (по массе). Высокая концентрация углерода и хрома приводит к увеличению размера карбидной фазы, которая негативно влияет на механические и триботехнические характеристики сталей, а также является концентратором напряжений и источником повышенных вибраций.

В настоящее время в российской промышленности для изготовления миниатюрных приборных прецизионных подшипников качения (рис. 1) применяют марки сталей 60X13С-ШД, 95X18-Ш, 110X18М-ШД. Благодаря термической обработке они обладают мелкодисперсной структурой с различным размером карбидов и уровнем твердости >58 HRC, высокими механическими и триботехническими характеристиками.



Рис. 1. Прецизионные приборные подшипники качения

Несмотря на широкую распространенность данных марок сталей, сравнительный анализ их микроструктуры и свойств, исследованных в одинаковых условиях, ранее не проводили, что стало целью данной работы.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования применяли подшипниковые стали марок 60X13С-ШД, 95X18-Ш и 110X18М-ШД с различным содержанием углерода и хрома, которые серийно используют при производстве прецизионных подшипников качения различного типоразмера на промышленном предприятии ОАО «ОК-Лоза». Для сравнения дополнительно исследовали свойства стали марки 40X13. Химический состав изученных сталей соответствовал требованиям ГОСТ 5632–2014 «Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки», ТУ 14-19-106–90 «Прутки из коррозионностойкой стали марки 60X13С-ШД с нормированным размером карбидов» и ТУ 14-1-3045–80 «Прутки из коррозионностойкой стали. Марки 60X13С-ШД и 110X18М-ШД двойного переплава (электрошлакового + вакуумного дугового)». Химический состав сталей представлен в таблице.

Химический состав исследуемых сталей [16]

Сталь	Содержание элементов, % (по массе)				
	C	Mn	Si	Cr	Mo
40X13	0,35–0,44	≤0,6	≤0,6	12,0–14,0	–
60X13C-ШД*	0,56–0,63	0,2–0,6	1,2–1,6	13,0–13,9	–
95X18-Ш	0,9–1,0	≤0,8	≤0,8	17,0–19,0	–
110X18M-ШД	1,10–1,12	0,5–1,0	0,53–0,93	16,5–18,0	0,5–0,8

* Дополнительно содержит элементы, % (по массе): 0,05 Ca; 0,05 Ce; 0,05 Zr.

Термическую обработку образцов, вырезанных из прутков диаметром 20 мм, проводили по режиму, оптимальному для стали 95X18-Ш [1, 6]: закалка с температуры 1070 °С с последующим охлаждением в масле, обработка холодом при –75 °С и заключительный низкий отпуск при 160 °С. Данный режим позволяет получить уровень твердости исследуемых марок сталей >58 HRC.

Металлографический анализ структур сталей после упрочняющей термической обработки проводили на оптическом микроскопе при увеличении ×1000. Объемную долю избыточной карбидной фазы оценивали с помощью программы с открытым исходным кодом ImageJ путем обработки изображения с применением монохроматической бинаризации.

Твердость HV1 определяли в соответствии с ГОСТ 2999–75 методом Виккерса с помощью твердомера при нагрузке 10 Н.

Триботехнические характеристики исследовали в условиях сухого трения скольжения по схеме «шарик–диск» при линейной скорости вращения ~0,15 м/с и нагрузке 10 Н с использованием трибометра. Контртелом являлся шарик диаметром 6 мм из хромистой стали ШХ15-ШД (аналог стали AISI 52100) твердостью 64 HRC. Для оценки пути трения до приработки $L_{пр}$ использовали график изменения коэффициента сухого трения скольжения при фрикционном взаимодействии образца и контртела. Интенсивность изнашивания W рассчитывали по формуле

$$W = \frac{ls}{PL_{пр}}, \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м}),$$

где l – длина окружности, мм; s – площадь поперечного сечения дорожки износа, мм²; P – нагрузка, Н; $L_{пр}$ – путь трения до приработки, м [17].

Износ объема поверхности контртела $\Delta V_{шар}$ определяли по формуле

$$\Delta V_{шар} = \pi h^2 \left(r - \frac{1}{3} h \right),$$

где r – радиус шарика, мм; h – толщина изношенного сегмента, мм, которая определяется по формуле

$$h = r - \left(r^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}},$$

где d – диаметр пятна износа, мм.

Интенсивность изнашивания контртела $W_{контр}$ рассчитывали по аналогичной формуле, что и для образца:

$$W_{\text{контр}} = \frac{\Delta V_{\text{шар}}}{PL}.$$

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

Результаты и обсуждение

Обеспечение оптимальной системы легирования и необходимого химического состава для подшипниковых сталей является приоритетной задачей, так как наряду с высоким уровнем механических и триботехнических характеристик важно сформировать мелкодисперсную микроструктуру – мелко- или скрытоигольчатый мартенсит, а также мелкоразмерную карбидную фазу [1, 4, 6].

Анализ изотермического сечения при 1000 °С фазовой диаграммы системы Fe–Cr–C, полученного в программном комплексе Thermocalc [18], показывает, что увеличение содержания углерода приводит к формированию крупных карбидных фаз Me_7C_3 . При содержании углерода >1,3 % (по массе) и минимальном содержании хрома до 6 % (по массе) в структуре образуется свободный графит (C_m) (рис. 2). Если на изотермическое сечение фазовой диаграммы Fe–Cr–C нанести показатели серийных отечественных марок сталей 40X13 (1), 60X13C (2), 95X18 (3) и 110X18M (4) и зарубежной марки стали AISI 440C (4'), то можно установить, что мелкодисперсные карбидные фазы должны формироваться в двух из них: 40X13 и 95X18. Поскольку точный химический состав стали марки 95X18 обеспечить затруднительно, а всевозможные примеси оказывают значительное влияние, то точка 3 на диаграмме смещается в область $\gamma + \text{Me}_7\text{C}_3 + \text{Me}_{23}\text{C}_6$.

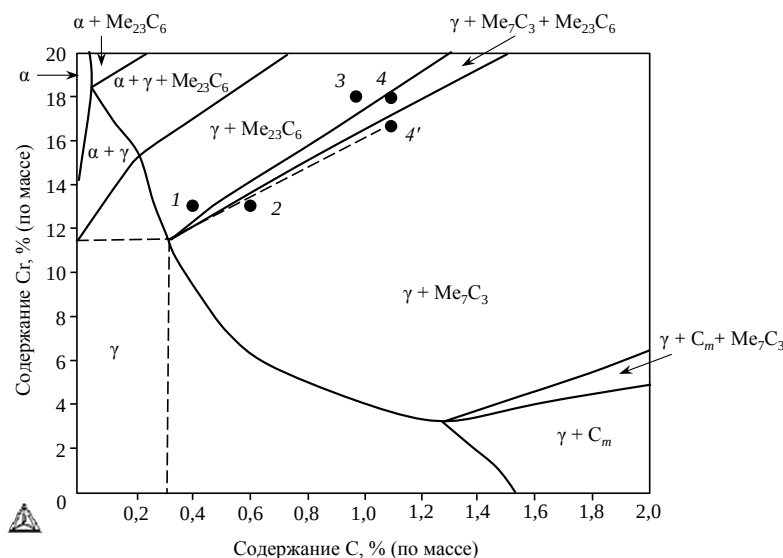


Рис. 2. Изотермическое сечение при 1000 °С фазовой диаграммы системы Fe–Cr–C, рассчитанное в программном комплексе Thermocalc, с показателями для сталей отечественных марок 40X13 (1), 60X13C (2), 95X18 (3), 110X18M (4) и зарубежной марки AISI 440C (4') [18]

Разработанная коллективом предприятия ОАО «ОК-Лоза» совместно с Златоустовским металлургическим заводом подшипниковая сталь марки 60X13C-ШД дополнительно содержит Ca, Ce, Zr, которые тормозят диффузию углерода и коагуляцию карбидов, что препятствует дальнейшему образованию крупных карбидов Me_7C_3 .

По результатам металлографического исследования установлено, что микроструктура всех изученных марок сталей после полного цикла упрочняющей термической обработки состоит из мелкоигльчатого мартенсита и карбидов (рис. 3).

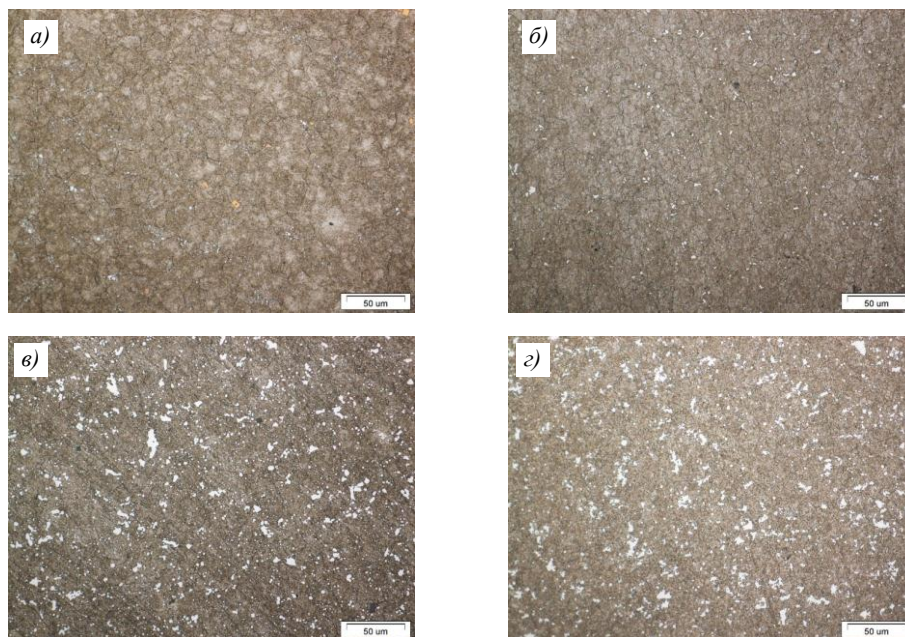


Рис. 3. Микроструктура после полного цикла термической обработки сталей марок 40X13 (а), 60X13С-ШД (б), 95X18-Ш (в), 110X18М-ШД (г)

Для оценки размера карбидов, их содержания и количественного распределения в структуре матрицы проведена бинаризация изображений микроструктур. Результат обработки изображений представлен на рис. 4.

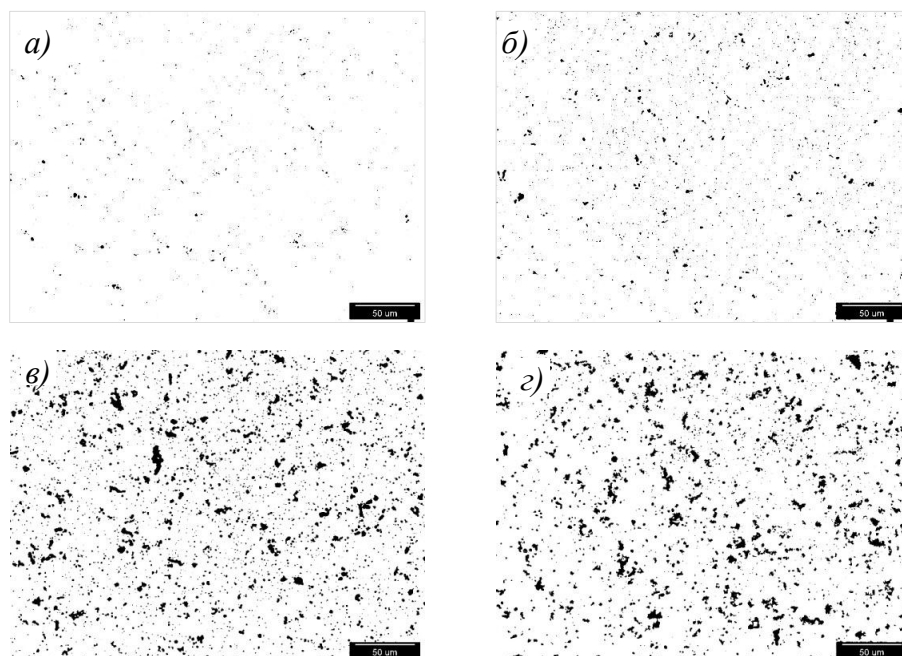


Рис. 4. Бинаризованные изображения микроструктуры после полного цикла термической обработки сталей марок 40X13 (а), 60X13С-ШД (б), 95X18-Ш (в), 110X18М-ШД (г)

Зависимость среднего значения размера карбидных фаз и содержания карбидов от концентрации углерода представлена на рис. 5. Изменение параметров с увеличением концентрации углерода носит идентичный параболический характер, размер карбидов в стали марки 40X13 не превышает 5 мкм, в стали 60X13С-ШД – 10 мкм. Увеличение концентрации углерода до 0,95–1,1 % (по массе) приводит к значительному укрупнению карбидной фазы – до 23–25 мкм. Незначительное снижение среднего размера крупной карбидной фазы для стали 110X18М-ШД, содержащей 1,1 % (по массе) углерода, по сравнению со сталью 95X18-Ш с концентрацией углерода 0,95 % (по массе) связано с дополнительным легированием карбидообразующим элементом – молибденом. Легирование молибденом приводит к модификации и сдерживанию роста крупных карбидов Cr_7C_3 . При повышении концентрации углерода с 0,4 до 1,1 % (по массе) содержание карбидной фазы увеличивается в 18,7 раза.

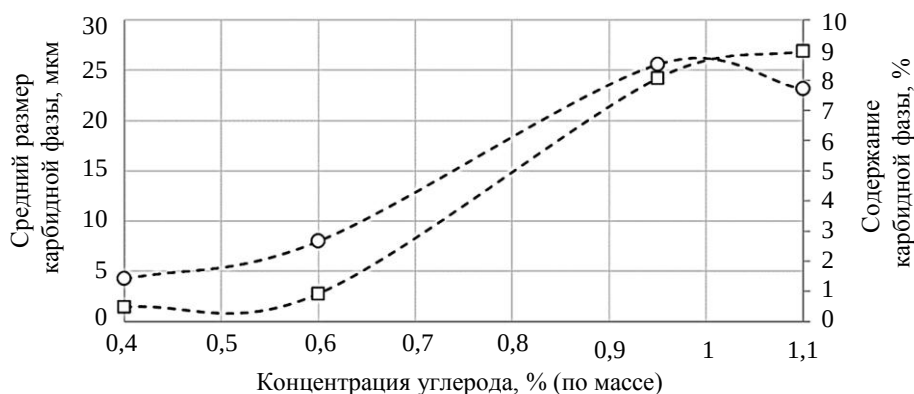


Рис. 5. Зависимость среднего размера (○) и содержания карбидной фазы (□) от концентрации углерода

Для исключения дополнительных вибраций в результате фрикционного взаимодействия тела и опоры качения изготовители прецизионных подшипников стремятся получить в подшипниковых сталях избыточные фазы размером <10 мкм с единичными карбидами размером <15 мкм. Анализ распределения и морфологии карбидной фазы в структуре позволил выявить, что во всех изученных марках сталей значительную долю составляют мелкодисперсные избыточные фазы (рис. 6). В сталях 95X18-Ш и 110X18М-ШД присутствует достаточно большое количество карбидов размером >10 мкм. При повышении концентрации углерода с 0,95 до 1,1 % (по массе) содержание карбидов размером >10 мкм увеличивается в 1,5 раза, >15 мкм – в ~3 раза.

Кроме того, выкрашивание крупных карбидов в процессе механической обработки также может негативно влиять на уровень контактной выносливости и количество изготовленных годных деталей с требуемым классом точности поверхности [19].

Результаты дюрOMETрического анализа позволили установить, что все исследованные подшипниковые стали после упрочняющей термической обработки имеют твердость >58 HRC (рис. 7, а). Для более наглядного различия твердость также измерена по шкале Викерса (рис. 7, б). Из-за более низкого содержания углерода сталь 40X13 имеет наименьшее значение твердости. Дополнительное легирование кремнием и повышение содержания углерода позволяют увеличить среднее значение твердости поверхности для стали 60X13С-ШД с 760 до 800 HV [20, 21]. Наибольшими значениями твердости обладают стали 95X18-Ш и 110X18М-ШД: 62 HRC (850 HV1).

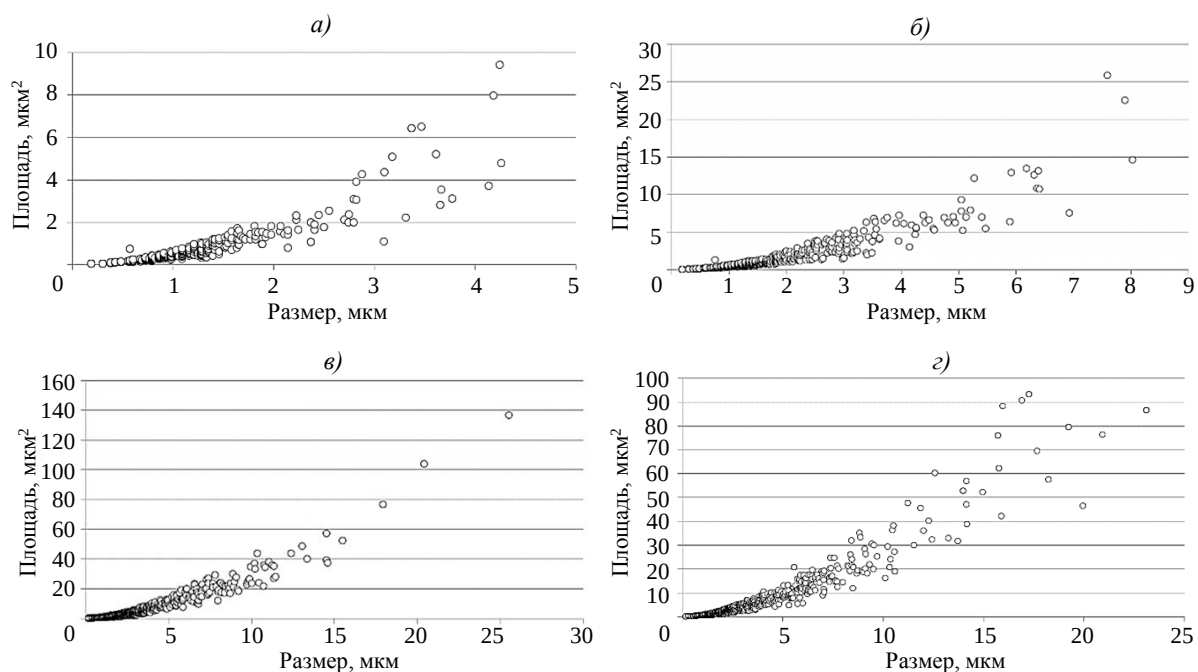


Рис. 6. Площадь и размер карбидных фаз в сталях марок 40X13 (а), 60X13С-ШД (б), 95X18-Ш (в), 110X18М-ШД (з)

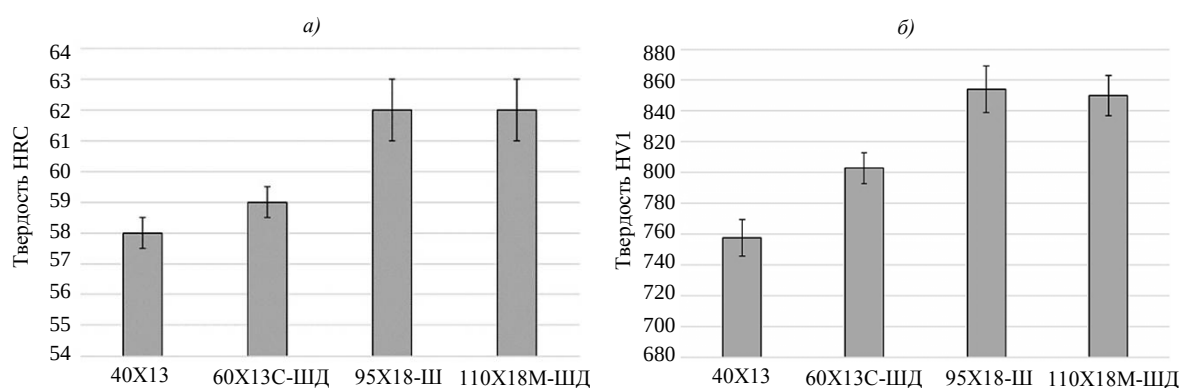


Рис. 7. Твердость сталей по шкале Роквелла (а) и Виккерса (б) после упрочняющей термической обработки

Важными характеристиками для подшипниковых сталей являются износостойкость, контактная выносливость, а также стабильность размеров при контактно-фрикционном взаимодействии. Испытания на изнашивание в условиях сухого трения скольжения образцов показывают, что наилучшими показателями износостойкости обладают стали марок 60X13C-ШД и 110X18M-ШД: интенсивность изнашивания данных марок сталей более чем в 3 раза меньше по сравнению со сталью 40X13, на 30 % – по сравнению со сталью 95X18-Ш (рис. 8, а). Следует отметить, что наименьшей интенсивностью изнашивания обладает контртело из стали ШХ15-ШД, которое находилось в паре трения со сталью 110X18M-ШД: по сравнению с другими парами трения интенсивность изнашивания меньше на 85–110 % (рис. 8, б).

Повысить износостойкость при скольжении образца относительно контртела можно за счет упрочнения матрицы легирующими элементами, а также увеличения количества мелкодисперсных высокотвердых армирующих частиц в структуре матрицы. Низкие значения износостойкости для стали 40X13 объясняются меньшим содержанием углерода и карбидной фазы. Несмотря на низкое содержание карбидной фазы, сталь

60X13C-ШД обладает такой же износостойкостью, как и сталь 110X18M-ШД, благодаря более высокому содержанию углерода по сравнению со сталью 40X13 и дополнительному упрочнению за счет введения кремния, кальция, циркония и церия. Более высокая интенсивность изнашивания образцов из стали 95X18-Ш по сравнению со сталью 110X18M-ШД при одинаковых значениях твердости связана с выкрашиванием карбидной фазы и попаданием ее в зону трибоконтакта, о чем также свидетельствуют высокие значения амплитуды колебаний коэффициента трения и пути трения до приработки (рис. 9).

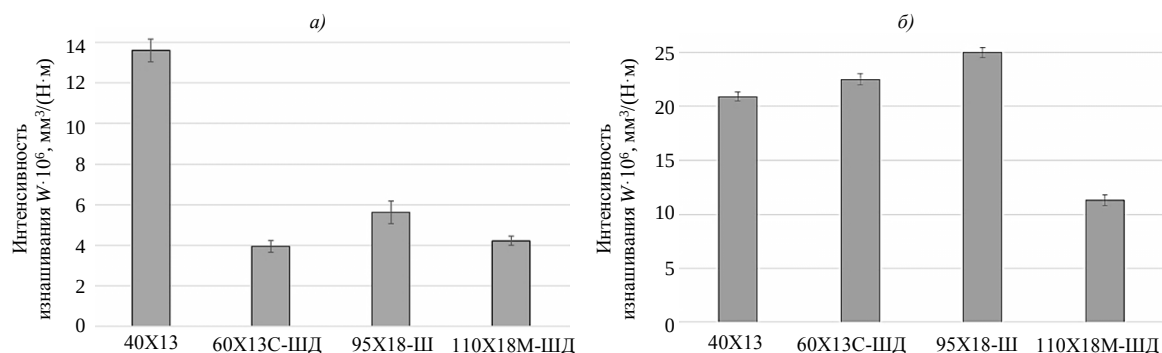


Рис. 8. Интенсивность изнашивания образцов из исследуемых сталей (а) и контртела из стали ШХ15-ШД в паре трения с ними (б) при испытании на изнашивание в условиях сухого трения скольжения

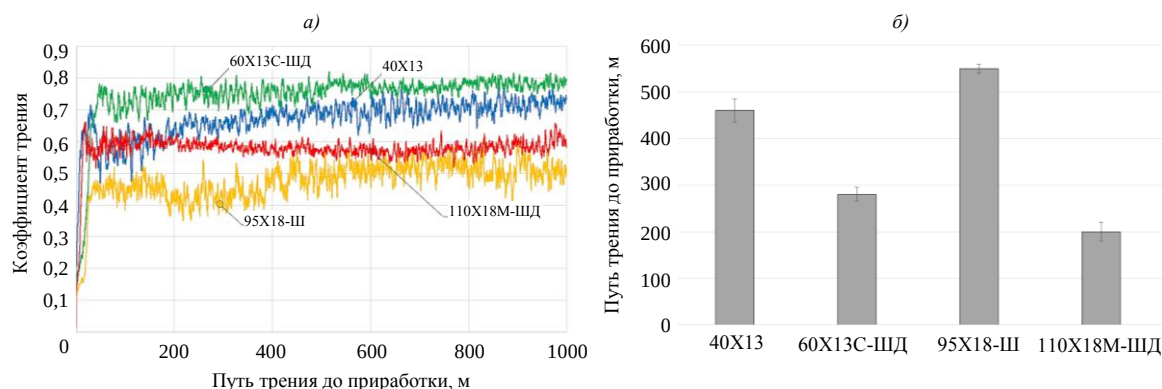


Рис. 9. Кинетика изменения сухого трения скольжения (а) и путь трения до приработки (б) при испытании на изнашивание в условиях сухого трения скольжения

Наиболее стабильным коэффициентом трения в условиях сухого трения скольжения, низкими значениями интенсивности изнашивания образца и контртела ($4,22 \cdot 10^{-6}$ и $1,13 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$ соответственно), а также пути трения до приработки (200 м) обладает сталь 110X18M-ШД, что делает ее среди изученных сталей наиболее оптимальной для изготовления прецизионных подшипников качения. С этой целью также можно использовать сталь 60X13C-ШД, которая незначительно уступает стали 110X18M-ШД. Однако полностью заменить одну подшипниковую сталь на другую можно только после всесторонних исследований в соответствии с нормативной документацией, в том числе после сравнительных испытаний образцов металла на специализированных стендах и типовых испытаний подшипников, изготовленных из стали 60X13C-ШД, в составе изделия. Типовые испытания необходимо проводить на каждом подшипнике, в котором предполагается замена стали, учитывая различные условия применения и эксплуатации. Без проведения данных мероприятий подтверждение требуемого (или увеличение ранее установленного) ресурса работы подшипников в конечных изделиях не гарантировано.

В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разрабатываются состав и технологии получения сталей, легированных сверхравновесным содержанием азота, в том числе для изготовления прецизионных подшипников качения. Введение азота позволяет предотвратить формирование крупных избыточных фаз и их выкрашивание в процессе механической обработки, в результате чего повышаются триботехнические и контактно-усталостные характеристики стали, а также снижаются нежелательные вибрации при эксплуатации изделий.

Заключения

Изучены свойства сталей марок 60X13C-ШД, 95X18-Ш и 110X18M-ШД, применяемых в отечественном машиностроении для изготовления подшипников качения, в том числе прецизионных. По результатам металлографических, дюрOMETрических и триботехнических исследований образцов, упрочненных по режиму, включающему закалку с температуры 1070 °С с последующим охлаждением в масле, обработку холодом при –75 °С и заключительный низкий отпуск при 160 °С, установлено:

- все стали имеют мелкоигольчатую мартенситную структуру;
- при повышении концентрации углерода с 0,4 до 0,95–1,1 % (по массе) карбидная фаза значительно укрупняется (от 4–5 до 23–25 мкм), ее содержание в структуре матрицы увеличивается в 18,7 раза. При увеличении концентрации углерода с 0,95 до 1,1 % (по массе) содержание карбидов размером >10 мкм увеличивается в 1,5 раза, >15 мкм – в ~3 раза;
- наибольшими значениями твердости обладают стали 95X18-Ш и 110X18M-ШД: 62 HRC (850 HV1);
- сталь 110X18M-ШД характеризуется наиболее стабильным коэффициентом трения в условиях сухого трения скольжения, низкими значениями интенсивности изнашивания образца и контртела ($4,22 \cdot 10^{-6}$ и $1,13 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) соответственно), а также пути трения до приработки (200 м). Для изготовления прецизионных подшипников качения данная сталь является оптимальной среди изученных. С этой целью также можно использовать сталь 60X13C-ШД, которая незначительно уступает стали 110X18M-ШД. Однако полная замена подшипниковой стали марки 110X18M-ШД на сталь марки 60X13C-ШД возможна только после всесторонних исследований в соответствии с нормативной документацией.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей. М.: Металлургия, 1980. 264 с.
2. Спришевский А.И. Подшипники качения. М.: Машиностроение, 1968. 632 с.
3. Пинегин С.В. Опоры качения в машинах. М: Издательство АН СССР, 1961. 150 с.
4. Приборные шариковые подшипники: справочник под ред. К.Н. Явленского и др. М.: Машиностроение, 1981. 351 с.
5. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 525 с.
7. Севальнев Г.С., Якушева Н.А., Коробова Е.Н., Дульнев К.В. Исследование кинетики диффузионного насыщения высокохромистых сталей мартенситного класса после различных видов химико-термической обработки // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.
8. Krishna S.C., Tharian K.T., Chakravarthi K.V.A. et al. Heat treatment and thermo-mechanical treatment to modify carbide banding in AISI 440C steel: a case study // Metallography, Microstructure, and Analysis. 2016. Vol. 5. No. 2. P. 108–115.

9. Zheng C., Fu B., Tang Y. et al. Microstructure and mechanical properties of 9Cr18Mo martensitic stainless steel fabricated by strengthening-toughening treatment // *Materials Science and Engineering: A*. 2023. Vol. 869. P. 144783.
10. Yang J.R., Yu T.H., Wang C.H. Martensitic transformations in AISI 440C stainless steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 438. P. 276–280.
11. Shen Y., Moghadam S.M., Sadeghi F. et al. Effect of retained austenite – Compressive residual stresses on rolling contact fatigue life of carburized AISI 8620 steel // *International Journal of Fatigue*. 2015. Vol. 75. P. 135–144.
12. Громов В.И., Курпякова Н.А., Коробова Е.Н., Седов О.В. Новая теплостойкая сталь для авиационных подшипников // *Труды ВИАМ*. 2019. № 2 (74). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-17-23.
13. 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: 25.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-3-11.
14. Stive O.O.I., Bhadeshia H.K.D.H. Duplex hardening of steels for aeroengine bearings. *ISIJ international*. 2012. Vol. 52. No. 11. P. 1927–1934.
15. Smirnov A.E., Shevchenko S.Y., Shchipunov V.S. et al. Special features of the carbonitriding of parts of instrument bearings designed for extreme service conditions // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 58. No. 5–6. P. 287–292.
16. Пахомова С.А., Климкина А.А., Гресс М.А. Технология термической обработки коррозионно-стойких подшипников для горнодобывающей промышленности // *Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта*. 2015. № 1. С. 98–104.
17. Севальнев Г.С., Севальнева Т.Г., Колмаков А.Г., Дульнев К.В., Язвицкий М.Ю. Влияние фазового состава аустенитно-мартенситной трип-стали ВНС9-Ш на характеристики сухого трения скольжения в трибоконтакте со сталью ШХ15 // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 10. С. 20–27. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-10-20-27.
18. Martensitic Stainless Steel for Knife Applications – Part 1: Fe–Cr–C // *Computational Thermodynamics Calculation of Phase Diagrams using the CALPHAD Method*. URL: <http://www.calphad.com/> (дата обращения: 26.04.2023).
19. Казарин С.И. О выкрашивании карбидов на поверхности желобов колец подшипников из коррозионно-стойкой стали 110X18M-ШД // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки*. 2014. № 2 (42). С. 69–73.
20. Специальные стали: в 2 т.; пер. с нем. 2-е изд., сокр. и перераб. М.: Металлургия, 1966. Т. 1. 741 с.
21. Специальные стали: в 2 т.; пер. с нем. 2-е изд., сокр. и перераб. М.: Металлургия, 1966. Т. 2. 532 с.

References

1. Spektor A.G., Zelbet B.M., Kiseleva S.A. *Structure and properties of bearing steels*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 264 p.
2. Sprishevsky A.I. *Rolling bearings*. Moscow: Mashinostroenie, 1968, 632 p.
3. Pinegin S.V. *Rolling bearings in machines*. Moscow: Publ. House of the RAS of the USSR, 1961, 150 p.
4. *Instrument ball bearings: a reference book*. Ed. K.N. Yavlensky et al. Moscow: Mashinostroenie, 1981, 351 p.
5. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Geller Yu.A. *Tool steels*. Moscow: Metallurgiya 1983, 525 p.
7. Sevalnev G.S., Yakusheva N.A., Korobova E.N., Dulnev K.V. Study of the diffusion saturation kinetics of high-chromium carbon steels of the martensitic class after various types of chemical-heat treatment. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 20, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.
8. Krishna S.C., Tharian K.T., Chakravarthi K.V.A. et al. Heat treatment and thermo-mechanical treatment to modify carbide banding in AISI 440C steel: a case study. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2016, vol. 5, no. 2, pp. 108–115.

9. Zheng C., Fu B., Tang Y. et al. Microstructure and mechanical properties of 9Cr18Mo martensitic stainless steel fabricated by strengthening-toughening treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, vol. 869, p. 144783.
10. Yang J.R., Yu T.H., Wang C.H. Martensitic transformations in AISI 440C stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 438, pp. 276–280.
11. Shen Y., Moghadam S.M., Sadeghi F. et al. Effect of retained austenite – Compressive residual stresses on rolling contact fatigue life of carburized AISI 8620 steel. *International Journal of Fatigue*, 2015, vol. 75, pp. 135–144.
12. Gromov V.I., Kurpyakova N.A., Korobova E.N., Sedov O.V. New heat resistant steel for aircraft bearings. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-17-23.
13. 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: April 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-3-11.
14. Stive O.O.I., Bhadeshia H.K.D.H. Duplex hardening of steels for aeroengine bearings. *ISIJ international*, 2012, vol. 52, no. 11, pp. 1927–1934.
15. Smirnov A.E., Shevchenko S.Y., Shchipunov V.S. et al. Special features of the carbonitriding of parts of instrument bearings designed for extreme service conditions. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 58, no. 5–6, pp. 287–292.
16. Pakhomova S.A., Klimkina A.A., Gress M.A. Technology of heat treatment of corrosion-resistant bearings for the mining industry. *Sovremennye innovatsionnyye tekhnologii podgotovki inzhenernykh kadrov dlya gornoy promyshlennosti i transporta*, 2015, no. 1, pp. 98–104.
17. Sevalnev G.S., Sevalneva T.G., Kolmakov A.G., Dulnev K.V., Yazvitsky M.Yu. Influence of the phase composition of austenitic-martensitic trip steel VNS9-Sh on the characteristics of dry sliding friction in tribocontact with steel ShKh15. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2021, no. 10, pp. 20–27. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-10-20-27.
18. Martensitic Stainless Steel for Knife Applications – Part 1: Fe–Cr–C. Computational Thermodynamics Calculation of Phase Diagrams using the CALPHAD Method. URL: <http://www.calphad.com/> (accessed: April 26, 2023).
19. Kazarin S.I. On the chipping of carbides on the surface of the grooves of bearing rings made of corrosion-resistant steel 110X18M-ShD. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. Series: Technical Sciences, 2014, no. 2 (42), pp. 69–73.
20. *Special steels*: 2 vols; trans. for Germ. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1966, vol. 1. 741 p.
21. *Special steels*: 2 vols; trans. for Germ. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1966, vol. 2. 532 p.

Информация об авторах

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

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

Нефедкин Данила Юрьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моисеев Валерий Викторович, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Волков Роман Борисович, советник генерального директора, ОАО «ОК-Лоза», okloza@okloza.ru

Ульянов Егор Ильич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Danila Yu. Nefedkin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Roman B. Volkov, Counselor to Director General, OK-Loza OJSC, okloza@okloza.ru

Egor I. Ulyanov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-24-34

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВА VT40L

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

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

Аннотация. Приведены результаты исследований влияния различных режимов горячего изостатического прессования (ГИП) и термической обработки на механические свойства и структуру литых образцов из сплава марки VT40L. Экспериментально определена температура полиморфного превращения в сплаве методом пробных закалок. Проведены испытания образцов на растяжение с определением предела кратковременной прочности и предела текучести, определены предел выносливости на базе $N=2 \cdot 10^7$ циклов, ударная вязкость и твердость. По результатам испытаний выбран режим обработки отливок, обеспечивающий комплекс свойств, необходимый для деталей изделий авиационной техники.

Ключевые слова: титан, литейные сплавы, литые образцы, многоцикловая усталость, предел прочности, горячее изостатическое прессование, термическая обработка

Для цитирования: Макушина М.А., Кочетков А.С., Виноградов И.Д. Влияние различных режимов горячего изостатического прессования и термической обработки на структуру и свойства отливок из сплава VT40L // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-24-34.

Scientific article

THE INFLUENCE OF VARIOUS MODES OF HOT ISOSTATIC PRESSED AND HEAT TREATMENT ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CASTINGS FROM THE VT40L ALLOY

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

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

Abstract. This article presents the results of studies of the influence of various modes of hot isostatic pressing (HIP) and heat treatment on the mechanical properties and structure of cast samples from the VT40L alloy. The temperature of the polymorphic transformation in the alloy was determined experimentally using the test quenching method. Tensile tests were carried out to determine the short-term strength and yield strength, the endurance limit on the basis of $N = 2 \cdot 10^7$ cycle, impact strength and hardness were determined. Based on the test results, a casting processing mode was selected that provides a set of properties necessary for parts of aircraft products.

Keywords: titanium, cast alloys, cast samples, high cycle fatigue, tensile strength, hot isostatic pressed, heat treatment

For citation: Makushina M.A., Kochetkov A.S., Vinogradov I.D. The influence of various modes of hot isostatic pressed and heat treatment on structure and properties of castings from the VT40L alloy. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-24-34.

Введение

Актуальная проблема современной авиационно-космической отрасли – разработка энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий изготовления элементов конструкций летательных аппаратов [1, 2].

Наиболее экономичным способом переработки материалов в изделия является фасонное литье, обеспечивающее высокие показатели коэффициента использования материала и выход годной продукции. С его помощью можно получить заготовку, требующую минимальной механической обработки или же не требующую вовсе (как в случае прецизионного литья) [3]. Однако применение отливок ограничено пониженным уровнем их механических свойств по сравнению с деформируемыми материалами. Это связано с особенностями структуры литого материала и наличием дефектов (поры, усадочные раковины и т. д.) [4].

В качестве альтернативы высокопрочным деформируемым сплавам типа ВТ22 предложен экономнолегированный литейный титановый сплав марки ВТ40Л [5–7], легированный в небольших количествах такими элементами внедрения, как углерод и кислород, что позволило достичь высоких значений прочностных характеристик и уменьшить ликвацию. По литейным характеристикам сплав не уступает другим литейным титановым сплавам, например таким, как сплав ВТ21Л, а по удельным характеристикам значительно превосходит их благодаря низкой плотности, которая достигается за счет малого количества тяжелых легирующих элементов. Однако при разработке технологии изготовления фасонных отливок необходимо учитывать их склонность к образованию внутренних дефектов, которые могут стать концентраторами напряжений. Дефекты усадочного происхождения особенно часто появляются в отливках сложной конфигурации, где сочетаются части с сечениями различной толщины. Технология литья титановых сплавов имеет ряд особенностей, одна из которых – центробежная заливка. Поэтому традиционные методы устранения усадочных дефектов в виде установки прибылей (массивных узлов) не всегда действенны. Это связано со сложностью выбора места подвода расплава и влиянием инерциальных сил на его движение в форме. На внутренние дефекты литейных сплавов оказывает влияние также интервал кристаллизации сплава – чем он шире, тем больше склонность к образованию неравномерно распределенной усадочной пористости. Литейные сплавы обладают более узким интервалом кристаллизации по сравнению с деформируемыми, однако сплав ВТ40Л имеет интервал кристаллизации в 100 °С, что несколько больше, чем у остальных литейных титановых сплавов.

Температурный интервал кристаллизации некоторых литейных титановых сплавов:

Сплав	ВТ5Л	ВТ6Л	ВТ20Л	ВТ21Л	ВТ40Л
Ликвидус, °С	1640	1650	1620	1630	1650
Солидус, °С	1600	1590	1560	1550	1550

Поэтому для устранения внутренних дефектов целесообразно применение горячего изостатического прессования (ГИП) – технологического процесса обработки изделий при высоком газовом давлении и повышенных температурах. В современном производстве – как в России, так и за рубежом – широко используется данный процесс. Устранение внутренних дефектов происходит путем пластической деформации материала отливки в области расположения несплошностей. Стенки поры или раковины постепенно сближаются и диффузионно срачиваются. Таким образом получается бездефектная или почти бездефектная литая заготовка (рис. 1) [8].

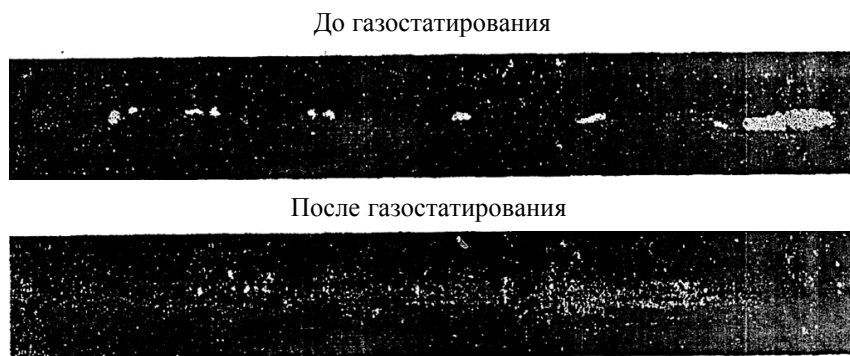


Рис. 1. Рентгенографический снимок образцов из сплава марки ВТ40Л до и после горячего изостатического прессования

Горячее изостатическое прессование является самым эффективным способом устранения внутренних, не сообщающихся с поверхностью дефектов в литых изделиях. Однако при выборе технологических параметров ГИП следует учитывать ряд аспектов. Так, температура внутри газостата при проведении ГИП должна быть достаточно высокой, для того чтобы обеспечить необходимую пластичность материала отливки. Но с другой стороны, температура не должна быть излишне высокой – это может привести к оплавлению деталей и нежелательному изменению ее структуры. Следует также тщательно подходить к выбору давления в газостате и продолжительности процесса. При правильном выборе этих параметров в результате ГИП можно добиться практически полного устранения усадочных дефектов и, как следствие, повышения механических свойств.

В итоге свойства отливок во многом зависят также от вида и режима термической обработки [9, 10]. Поэтому исследование влияния различных комбинаций постобработки отливок из перспективного литейного титанового сплава ВТ40Л – актуальная задача.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 8. «Легкие, высокопрочные коррозионностойкие свариваемые сплавы и стали, в том числе с высокой вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

Исследования проводили на литых образцах, полученных с применением слитков из сплава ВТ40Л и керамических форм методом центробежного литья в вакуумно-дуговой печи с водоохлаждаемым тиглем. Слитки сплава ВТ40Л изготавливали по технологии, обеспечивающей достаточную равномерность химического состава [12–15]. Внешний вид керамической формы, использованной для литья образцов, представлен на рис. 2.

Химический анализ проводили на одной пробе от каждой плавки с использованием следующего оборудования: атомно-эмиссионного спектрометра, анализатора серы и углерода, анализатора кислорода и азота и анализатора водорода по ГОСТ 9853.3–96, ГОСТ 28052–97, ГОСТ 9853.3–96 и ГОСТ 24956–81.

Для микроструктурных исследований сплава ВТ40Л изготавливали шлифы в соответствии с ПИ1.2785–2009 «Металлографический анализ титановых сплавов». Определение микроструктурных параметров проводили на оптическом микроскопе [16].



Рис. 2. Внешний вид керамической формы для литья образцов

Определение пределов прочности и текучести образцов из сплава ВТ40Л проводили согласно ГОСТ 1497–84.

Испытания на многоцикловую усталость образцов из сплава ВТ40Л проводили по схеме нагружения «чистый изгиб при вращении» по ГОСТ 25.502–79.

Определение ударной вязкости осуществляли на маятниковом копре согласно ГОСТ 9454–78.

Определение твердости образцов по Бринеллю проводили на твердомере по ГОСТ 9012–59.

Результаты и обсуждение

Формирование отливок из титановых сплавов имеет ряд особенностей по сравнению с другими сплавами. Высокая активность взаимодействия расплавленного титана с атмосферными газами и иными веществами требует проведения плавки в вакууме, а также применения специальных литейных форм, изготовленных из инертных материалов. Наибольшее распространение получили графитовые, металлические и керамические формы на основе электрокорунда [17]. В данной статье рассмотрены отливки, полученные с применением керамических форм.

Необходимым условием формирования отливок из титановых сплавов с наименьшим количеством литейных и внутренних дефектов является также создание дополнительного давления при литье. Гравитационное литье (под металлостатическим напором) применимо для изготовления крупногабаритных неотчетливых деталей. Однако при таком методе следует использовать подогретые до высокой (~1000 °С) температуры формы. В таком случае поток заливаемого расплава получается сплошным, отсутствует риск разрыва потока под действием центробежных сил, что ведет к образованию литейных дефектов типа неспаев. Увеличивается также время кристаллизации и затвердевания металла, что увеличивает зоны действия прибылей, тем самым уменьшая вероятность образования внутренних усадочных дефектов в теле отливки. Однако в конструкциях современных самолетов используется большое количество литых тонкостенных деталей небольших габаритов, которые невозможно изготовить гравитационной заливкой. Ограничивает также область применения гравитационного литья и необходимость подогревать формы до столь высокой температуры, так как процессы активного взаимодействия расплава со стенками формы усиливаются при повышении температуры. Снизить интенсивность взаимодействия можно при использовании для внутренних поверхностей форм покрытия на основе оксида иттрия. Однако применение этого способа ограничено в связи с высокой стоимостью оксида иттрия [18].

В настоящее время для изготовления ответственных отливок из титановых сплавов чаще всего используют центробежное литье с вертикальной осью вращения стола [19]. При использовании такого метода основными параметрами – помимо конструкции литниково-питающей системы, выбора прибылей, напусков и припусков, индивидуальных для каждого наименования отливок – являются температура подогрева формы, скорость вращения центробежного стола и температура заливаемого расплава.

На отливках из сплава ВТ40Л проведено исследование влияния режимов литья на структуру отливок. При исследовании варьировали температуру подогрева формы – от 100 до 200 °С, скорость вращения центробежного стола и температуру расплава при заливке. Всего исследовано четыре комбинации параметров. Результаты исследования микроструктуры показаны на рис. 3.

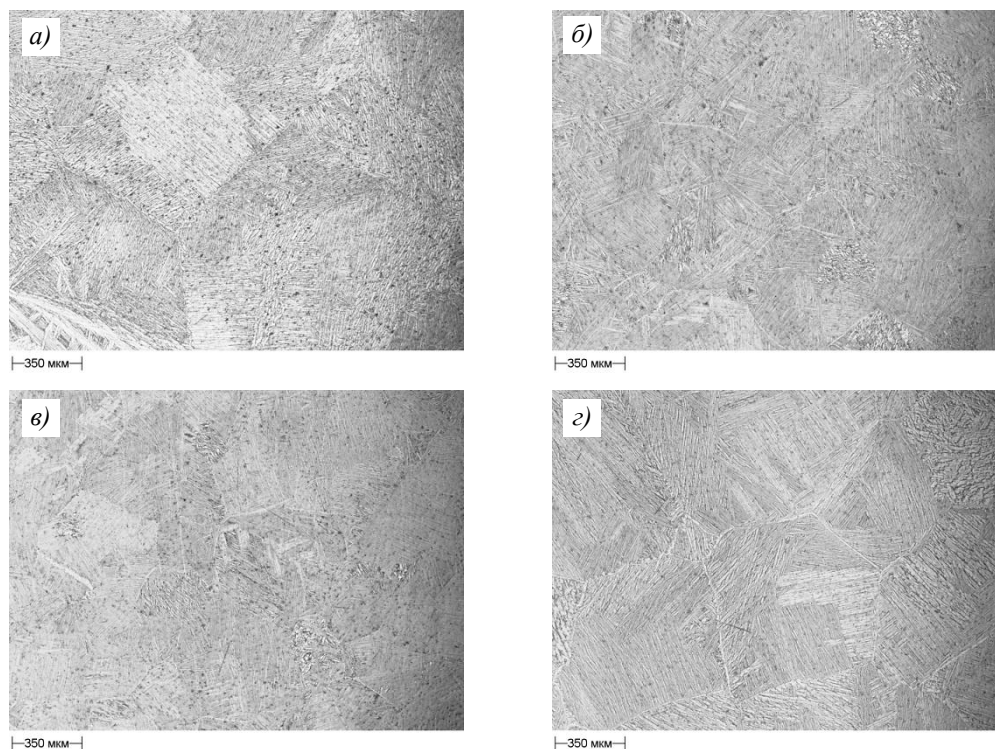


Рис. 3. Микроструктура отливок, изготовленных по различным режимам: *а* и *б* – режим № 1 и № 2 (подогрев формы до 100 °С, различные скорости вращения центробежного стола); *в* – режим № 3 (подогрев формы до 150 °С); *з* – режим № 4 (подогрев формы до 200 °С)

Металлографический анализ показал, что границы зерен четко различимы, внутризеренная морфология пластинчатая. Внутри каждой колонии пластины имеют одинаковую геометрическую ориентировку, сами колонии различно ориентированы по отношению друг к другу. Размер зерна в отливках, изготовленных по разным режимам, варьируется от 1200 до 1400 мкм. Таким образом, установлено, что различия в исследованных режимах литья не оказывают существенного влияния на микроструктуру отливок. Для каждого наименования отливки параметры литья в указанных диапазонах будут подбираться исходя геометрических, массогабаритных параметров, а также возможностей плавно-заливочной установки.

Однако на уровень механических свойств – помимо исходной микроструктуры – существенное влияние оказывает и последующая обработка: ГИП и термическая обработка. Невысокий (по сравнению с деформируемыми сплавами) уровень механических свойств, в частности сопротивление усталости, литейных титановых сплавов обусловлен структурой литого металла, в особенности – большим размером зерна. Известно,

что измельчение зерна в сплаве ВТ5Л методом модифицирования приводит к значительному повышению сопротивления усталости. Однако процесс модифицирования сложен с технологической точки зрения, а также требует дополнительного оборудования [20]. В связи с этим разработан сплав ВТ40Л, содержащий в составе кислород и углерод в качестве модификаторов и упрочнителей. Температура ГИП отливок из сплава ВТ40Л должна быть на 20–30 °С ниже температуры полиморфного превращения для того, чтобы избежать еще большего роста зерна при переходе сплава из α - в β -область. Из литературных научно-технических данных [21] известно, что полиморфное превращение сплава ВТ40Л, легированного по верхнему пределу, происходит при температуре 980–990 °С. Однако в данном случае не все элементы в сплаве содержатся в максимальных концентрациях, поэтому для определения температуры полиморфного превращения использовали метод пробных закалок. Образцы, закаленные с различных температур, подвергали качественному рентгеноструктурному анализу (рис. 4).

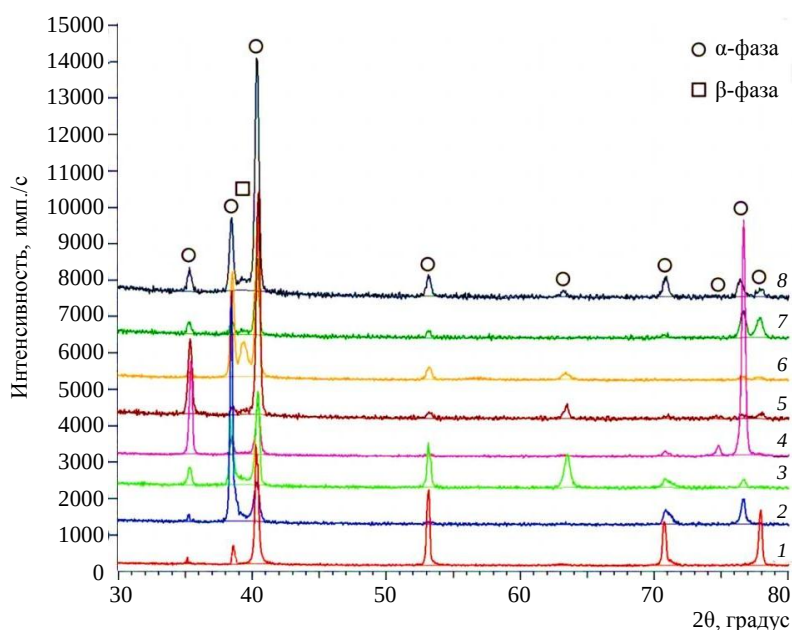


Рис. 4. Результаты качественного рентгеноструктурного анализа образцов после закалки с температур: 960 (1), 970 (2), 980 (3), 990 (4), 1000 (5), 1020 (6), 1050 (7) и 1070 °С (8)

Установлено, что температура полиморфного превращения находится в интервале значений 1000–1020 °С. Исходя из экспериментальных и литературных научно-технических данных выбрано два режима ГИП – при температурах от 940 до 970 °С.

Титановые сплавы псевдо- α -класса, к которым относится сплав ВТ40Л, подвергают отжигу для снятия внутренних напряжений и достижения необходимого уровня свойств. Отжиг проводят при температуре выше начала рекристаллизации, но ниже полиморфного превращения. Исходя из этого, выбран режим термической обработки с нагревом до 700 °С.

Таким образом, получили четыре комбинации обработок отливок: ГИП1 при 970 °С, ГИП1 + ТО, ГИП2 при 940 °С и ГИП2 + ТО.

Для исследования влияния выбранных режимов обработок на структуру и свойства сплава ВТ40Л выплавлены специальные цилиндрические заготовки под образцы, которые обработаны по четырем выбранным режимам. После чего из них изготовлены образцы для определения механических свойств при комнатной температуре (пределы прочности и текучести, многоцикловая усталость, ударная вязкость, твердость) и изучения структуры. На рис. 5 представлены средние значения предела прочности при растяжении образцов, обработанных по различным режимам.

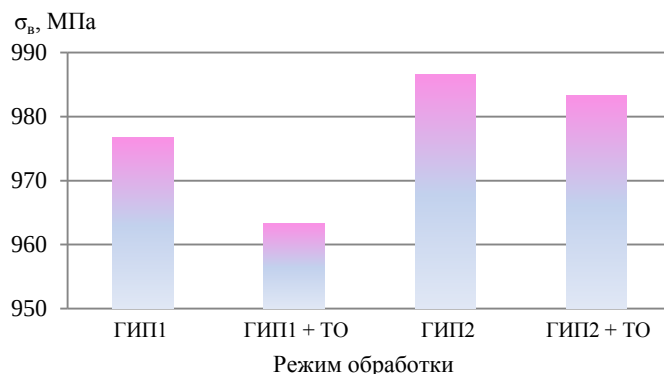


Рис. 5. Средние значения предела прочности при растяжении отливок из сплава BT40Л в зависимости от режимов обработки

Уровень предела прочности можно рассчитать через упрочняющий молибденовый $[Mo]_{eq}$ и алюминиевый $[Al]_{eq}$ эквиваленты по формуле [22]

$$\sigma_b = \sigma_b^{Ti} + 60[Al]_{eq} + 50[Mo]_{eq},$$

где σ_b^{Ti} – предел прочности чистого титана (235 МПа); $[Al]_{eq}$ – алюминиевый эквивалент для сплава BT40Л, равный 11,02; $[Mo]_{eq}$ – молибденовый эквивалент для сплава BT40Л, равный ~1,8.

Для сплава BT40Л расчетный предел прочности приблизительно равен 986 МПа, что соответствует результатам проведенных натурных испытаний.

На рис. 6 представлены средние значения других механических свойств отливок из сплава BT40Л, исследованных в данной работе.

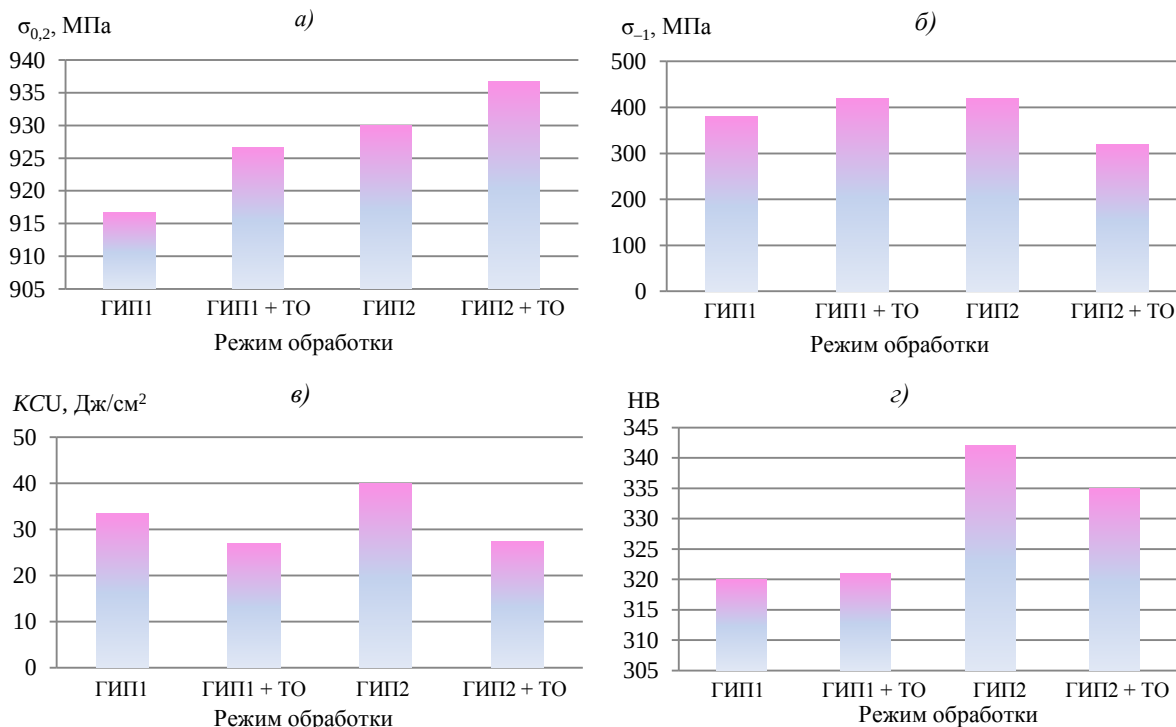


Рис. 6. Средние значения при комнатной температуре предела текучести (а), предела выносливости на базе $N = 2 \cdot 10^7$ циклов (б), ударной вязкости (в) и твердости по Бринеллю (г) для отливок из сплава BT40Л в зависимости от режимов обработки

По результатам металлографического анализа (рис. 7) установлено, что характер микроструктуры образцов после всех видов обработки не претерпевает существенных изменений. Однако средний размер зерна изменяется.

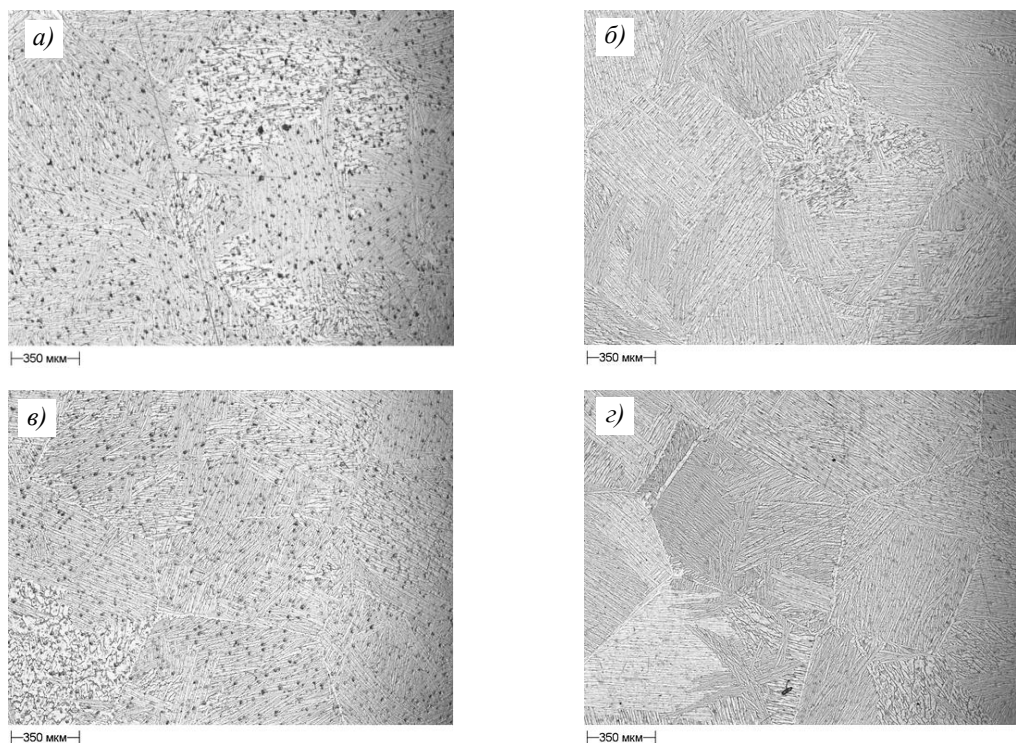


Рис. 7. Микроструктура образцов из сплава ВТ40Л после обработки по режимам ГИП1 (а), ГИП1 + ТО (б), ГИП2 (в) и ГИП2 + ТО (г)

Средний размер зерна образцов из сплава ВТ40Л после обработки по различным режимам:

Обработка	ГИП1	ГИП1 + ТО	ГИП2	ГИП2 + ТО
Размер зерна, мкм	910	1195	1067	1208

По результатам исследований установлено, что наилучший комплекс свойств (по средним значениям) достигается при ГИП-обработке по режиму 2 без термической обработки: предел прочности 990 МПа, предел текучести 930 МПа, предел выносливости 420 МПа, ударная вязкость 40 Дж/см². При этом не наблюдается заметного роста среднего размера зерна. Согласно литературным научно-техническим данным [8, 23] механические свойства большинства серийных литейных сплавов, например таких, как ВТ5Л, ВТ6Л и ВТ21Л, находятся на более низком уровне.

Однако, согласно литературным научно-техническим данным [4] и [21], прочностные характеристики сплава ВТ40Л достигают значений 1030 МПа или более. Поэтому для продолжения эксперимента изготовили партию цилиндрических отливок со скорректированным химическим составом – увеличенным практически до верхнего предела содержанием кремния и углерода, обеспечивающих дисперсионное упрочнение. По результатам испытания данных отливок, подвергнутых ГИП по режиму 2 без термической обработки, установлено, что среднее значение предела прочности при растяжении составляет 1038 МПа и соответствует литературным научно-техническим данным [4, 21], а также расчетным значениям, выполненным с учетом корректировки химического состава.

Заключения

Исследовано влияние режимов литья на структуру отливок из сплава ВТ40Л. Установлено, что в исследованных диапазонах температура подогрева литейной керамической формы, а также температура расплава при заливке, существенного влияния на структуру полученных отливок не оказывают. Скорость вращения центробежного стола преимущественно влияет на формирование литейных дефектов типа неслитин.

Исследованы свойства отливок из сплава ВТ40Л после проведения ГИП и термической обработки по различным режимам. Установлено, что наилучший комплекс свойств достигается после ГИП при температуре 940 °С: предел прочности 990 МПа, предел текучести 930 МПа, предел выносливости 420 МПа, ударная вязкость 40 Дж/см².

Среднее значение предела прочности при растяжении, полученное после проведения корректировки химического состава – увеличения содержания кремния и углерода в пределах паспортных значений – повысилось и составило 1038 МПа.

Уровень механических свойств, получаемый на отливках из сплава ВТ40Л по выбранному режиму, позволяет рекомендовать его для применения в авиастроении.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Тарасенко Е.Н., Проходцева Л.В., Рудаков А.Г. Высокопрочный экономнолегированный титановый сплав с повышенной долговечностью для точного фасонного литья // Авиационные материалы и технологии. 2005. № 2. С. 37–42.
5. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Крохина В.А. Исследование влияния различных режимов термической обработки на свойства полуфабрикатов и сварных соединений сплава ВТ22М // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
6. Крохина В.А., Путырский С.В., Грибков М.С. Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из титанового сплава ВТ22М // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.
7. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Панин П.В., Новак А.В. Технологическая пластичность, структура и фазовый состав опытного титанового орто-сплава, содержащего 13 % (по массе) алюминия // Труды ВИАМ. 2015. № 12 (36). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 08.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-8-8.
8. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИАМ; МАТИ, 2009. 520 с.
9. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевых сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях // Авиационные материалы и технологии 2020. № 2 (59). С. 17–24. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.09.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
10. Panin P.V., Zavodov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd // Intermetallics. 2022. Vol. 145. Art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
11. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7–17.

12. Макушина М.А., Кочетков А.С., Виноградов И.Д. Статистическая оценка однородности химического состава слитков вакуумно-дугового переплава из экономнолегированного титанового сплава ВТ40Л // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11- 27-36.
13. Кочетков А.С., Панин П.В., Ночовная Н.А., Макушина М.А. Исследование химической неоднородности слитков бета-затвердевающего TiAl-сплава вариативного состава // Металлург. 2020. № 9. С. 93–100.
14. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
15. Добаткин В.И., Аношкин Н.Ф., Андреев А.Л., Бочвар Г.А., Мусатов М.И., Тетюхин В.В., Чистяков Е.П. Слитки титановых сплавов. М.: Металлургия. 1966. 287 с.
16. Панин П.В., Ночовная Н.А., Каблов Д.Е., Алексеев Е.Б., Ширяев А.А., Новак А.В. Практическое руководство по металлографии сплавов на основе титана и его интерметаллидов: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2020. 200 с.
17. Белов В.Д., Фадеев А.В., Иващенко А.И., Бельтюкова С.О. Вакуумная плавка и производство фасонных отливок из титана и титановых сплавов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. 107 с.
18. Братухин А.Г., Бибииков Е.Л., Глазунов С.Г. и др. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 1998. 293 с.
19. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд., с изм. и доп. М.: ВИАМ, 2019. 316 с.
20. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1971. 320 с.
21. Ясинский К.К., Тарасенко Е.Н. Новый высокопрочный литейный титановый сплав ВТ40Л // Авиационные материалы и технологии. 2007. № 1. С. 58–60.
22. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники. М.: МАИ, 2001. 412 с.
23. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2010. Т. 6: Титановые сплавы. 96 с.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
2. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
3. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Tarasenko E.N., Prokhodtseva L.V., Rudakov A.G. High-strength economically alloyed titanium alloy with increased durability for precision shaped casting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2005, no. 2, pp. 37–42.
5. Putyrskiy S.V., Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Krokhina V.A. Research of different heat treatment modes influence on properties of semi-finished products and welded joints from titanium alloy BT22M. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
6. Krokhina V.A., Putyrskiy S.V., Gribkov M.S. Analysis of structure and mechanical properties of welded joint from titanium alloy VT22M. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 08, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62. (дата обращения: 08.09.2023).
7. Alekseev E.B., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Novak A.V. Technological plasticity, structure and phase composition of a pilot titanium ortho alloy with 13 wt. pct. aluminum. *Trudy VIAM*, 2015, no. 12, paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-8-8.

8. Ilyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. *Titanium alloys. Composition, structure, properties: reference book*. Moscow: VILS; MATI, 2009, 520 p.
9. Kablov E.N., Akinina M.V., Volkova E.F., Mostyaev I.V., Leonov A.A. The research of aspects of phase composition and fine structure of magnesium alloy ML9 in the as-cast and heat-treated conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
10. Panin P.V., Zavodov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd. *Intermetallics*, 2022, vol. 145, art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
11. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
12. Makushina M.A., Kochetkov A.S., Vinogradov I.D. Statistical evaluation of the homogeneity of the chemical composition of vacuum-arc remelting ingots from economic alloy titanium VT40L. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11- 27-36.
13. Kochetkov A.S., Panin P.V., Nochovnaya N.A., Makushina M.A. Study of chemical heterogeneity of beta-hardening TiAl alloy ingots of variable composition. *Metallurg*, 2020, no. 9, pp. 93–100.
14. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 08, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
15. Dobatkin V.I., Anoshkin N.F., Andreev A.L., Bochvar G.A., Musatov M.I., Tetyukhin V.V., Chistyakov E.P. *Ingots of titanium alloys*. Moscow: Metallurgiy, 1966, 287 p.
16. Panin P.V., Nochovnaya N.A., Kablov D.E., Alekseev E.B., Shiryayev A.A., Novak A.V. *Practical guide to metallography of alloys based on titanium and its intermetallic compounds: textbook*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2020, 200 p.
17. Belov V.D., Fadeev A.V., Ivashchenko A.I., Beltyukova S.O. *Vacuum melting and production of shaped castings from titanium and thianium alloys*. Moscow: Publ. House of MISiS, 2013, 107 p.
18. Bratukhin A.G., Bibikov E.L., Glazunov S.G. et al. *Production of shaped castings from titanium alloys*. 2nd ed., rev. and add. Moscow: VILS, 1998, 293 p.
19. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. 2nd ed. Moscow: VIAM, 2019, 316 p.
20. Sergeev V.V., Galitsky N.V., Kiselev V.P., Kozlov V.M. *Titanium metallurgy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 320 p.
21. Yasinsky K.K., Tarasenko E.N. New high-strength cast titanium alloy VT40L. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2007, no. 1, pp. 58–60.
22. Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalaev V.D. *Titanium alloys in the design and production of aircraft engines and aerospace equipment*. Moscow: MAI, 2001, 412 p.
23. *Aviation materials: reference book in 13 vols*. Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2010, vol. 6: Titanium alloys, 96 p.

Информация об авторах

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 14.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.09.2023.
The article was submitted 14.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 15.09.2023.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-35-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ БАЗИСНЫХ ПЛОСКОСТЕЙ В УГЛЕРОДНОМ КАРКАСЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ СИСТЕМЫ Al–C НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

А.Н. Няфкин¹, Д.В. Косолапов¹, А.Н. Жабин¹

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

Аннотация. Исследованы пористый углеродный каркас и металлический композиционный материал (МКМ) на основе алюминиевого литейного сплава системы Al–Si–Cu с содержанием углерода 79 ± 2 % (объемн.), полученный методом вакуумно-компрессионной пропитки. Изучена структура МКМ, определены плотность, объемное наполнение и температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) углеродного каркаса и МКМ в диапазоне температур от 20 до 200 °С. Установлено, что в зависимости от направления базисных плоскостей значение ТКЛР в углеродном каркасе уменьшается на 30–35 %, в МКМ – на 15–20 %.

Ключевые слова: углеродный материал, литейный алюминиевый сплав, металлический композиционный материал, вакуумно-компрессионная пропитка, базисные плоскости, температурный коэффициент линейного расширения

Для цитирования: Няфкин А.Н., Косолапов Д.В., Жабин А.Н. Исследование влияния направления базисных плоскостей в углеродном каркасе и металлическом композиционном материале системы Al–C на температурный коэффициент линейного расширения // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-35-42.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE DIRECTION OF THE BASAL PLANES IN A CARBON FRAME AND A METAL COMPOSITE MATERIAL OF THE Al–C SYSTEM ON THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION

A.N. Nyafkin¹, D.V. Kosolapov¹, A.N. Zhabin¹

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 porous carbon material and a metal composite material (MCM) based on an aluminum casting alloy of the Al–Si–Cu system containing 79 ± 2 % (vol.) carbon, obtained using the vacuum-compression impregnation technology, have been studied. A study of the structure of MCM was carried out, the density, volumetric filling and temperature coefficients of linear expansion (TCLE) of the carbon frame and MCM were measured in the temperature range from 20 to 200 °C. It has been established that depending on the direction of the basal planes, the TCLE value decreases by 30–35 % at the carbon frame and by 15–20 % at MCM.

Keywords: carbon material, cast aluminum alloy, metal composite material, vacuum-compression impregnation, basal planes, temperature coefficient of linear expansion

For citation: Nyafkin A.N., Kosolapov D.V., Zhabin A.N. Investigation of the influence of the direction of the basal planes in a carbon frame and a metal composite material of the Al–C system on the temperature coefficient of linear expansion. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-35-42.

Введение

Тенденции развития современных промышленных электронных компонентов и устройств на их основе указывают на увеличение энергопотребления и рабочей температуры, что в свою очередь требует применения эффективного охлаждения и теплоотвода. Одним из способов отведения тепла от высоконагруженных электронных компонентов является использование оснований из перспективных материалов, которые обладают улучшенными теплопроводящими свойствами наряду с пониженными значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), обеспечивающими стабильность их размеров.

В последнее время разработчики проявляют интерес к композиционным теплоотводящим материалам на основе углерода, в частности к углерод-углеродным. Они состоят из углеродного материала, усиленного углеродными волокнами, и обладают улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с монолитными углеродными материалами, а некоторые из них демонстрируют хорошую теплопроводность, низкий ТКЛР и высокую жесткость. Одна из областей применения данных материалов – средний слой в печатных платах для электроники, где необходимо компенсировать расширения других слоев, понижая при этом упругие напряжения связей и увеличивая рассеяние.

Основным методом производства металл-графитовых композитов является литье под давлением, в качестве металла обычно используют алюминий или медь. Медно-графитовые композиты с молибденовым покрытием получают путем химического газофазного осаждения молибдена на поверхность графита. Выбор такого способа обоснован тремя факторами:

- создается поверхность с хорошей смачиваемостью металлом-инфильтрантом;
- молибден нерастворим в меди, поэтому низкоомная исходно бескислородная медь не деградирует;
- молибденовое покрытие необходимо для создания карбидизированного интерфейса, имеющего низкое тепловое сопротивление, что важно для взаимодействия графита и металлической матрицы с оптимальными теплофизическими свойствами.

Углерод-алюминиевые композиционные материалы обладают низкой плотностью, высокими теплопроводностью, прочностью и износостойкостью, что обуславливает их применение для изготовления функциональных элементов узлов трения высокоэнергетических установок. Такие материалы можно получать как методом жидкофазного совмещения алюминиевой матрицы и углеродного пористого наполнителя, так и путем совместного горячего прессования углеродных частиц и алюминиевого порошка. При жидкофазном совмещении расплава возможно химическое взаимодействие алюминия и углерода, сопровождаемое образованием карбида алюминия и, как следствие, снижением уровня механических характеристик материала и прочности адгезионных связей на границе. При твердофазном совмещении добиться равномерного распределения алюминиевой фазы по объему углеродного наполнителя трудно. Растворимость углерода в алюминии очень мала: не превышает 0,5 % при температуре 1570–1770 К и практически отсутствует при температуре 1270–1370 К, а взаимодействие алюминия и углерода при температурах >873 К сопровождается образованием карбида алюминия [1–5]. Высокая температура в начале смачивания углеродного наполнителя алюминиевыми сплавами способствует образованию пленок оксида алюминия на поверхности жидкого металла. После удаления оксидов температура смачивания понижается до 1123–1173 К [6]. Одним из способов улучшения смачивания поверхности углеродного наполнителя считается нанесение покрытий, которые одновременно защищают

углерод от взаимодействия с алюминием. Углеродный наполнитель, покрытый никелем, при температуре 910–970 К хорошо смачивается эвтектическим алюминиево-никелевым сплавом. Однако при указанной температуре проникновение расплава в межуглеродное пространство затруднено и пропитка не происходит. Эффективность процесса повышается при использовании вакуумно-компрессионной пропитки, в результате которой пористая углеродная преформа (заготовка) пропитывается расплавом алюминиевого сплава под давлением инертного газа [7–9].

За рубежом литьем под давлением расплавленного металла в пористую графитовую заготовку производят наиболее популярное семейство материалов Graphmet, являющихся ближайшими аналогами композитов системы Al–C. Материал Graphmet 350 характеризуется теплопроводностью 220–360 Вт/(м·К) (присутствует анизотропия), ТКЛР в диапазоне от $6,0 \cdot 10^{-6}$ до $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и плотностью 2,1 г/см³ [10–12]. Основным преимуществом композитов марки Graphmet 350 является низкая стоимость и простота механической обработки, основным недостатком – невысокая прочность (прочность на изгиб 30 МПа), что существенно ограничивает область их применения. Доля графита в материале Graphmet составляет ~25 %, что позволяет снизить удельную плотность и улучшить теплофизические свойства композита. Однако при механической обработке возникают определенные сложности, связанные с ламинарной структурой графита. В некоторых случаях для материала Graphmet, как и для всех алюминиево-графитовых композитов, необходима защита от коррозии.

Более высокими рабочими параметрами обладают металл-графитовые композиты компании Metal Matrix Cast Composites. Повышение уровня теплопроводности и улучшение механических свойств достигаются использованием в качестве графитовой составляющей размолотых (дробленых) отожженных углеродных волокон. Теплопроводность отдельных волокон достигает 900 Вт/(м·К), что позволяет получать композиты на основе алюминия и меди с высокими теплофизическими свойствами. Композиты на основе алюминия имеют более высокие характеристики, что объясняется большей чувствительностью медной матрицы к примесям [13]. Теплоотводы компании Metal Matrix Cast Composites используют в оборудовании самолетов и спутников, мощном оборудовании для связи, продукции для военно-промышленного комплекса.

Цель данной работы – исследование влияния направления базисных плоскостей в углеродном каркасе и металлическом композиционном материале (МКМ) на основе алюминиевого литейного сплава системы Al–Si–Cu, полученном методом вакуумно-компрессионной пропитки, на ТКЛР.

Материалы и методы

Значение ТКЛР твердых тел в диапазоне температур от –180 до +1500 °С определяли с помощью относительного dilatометра по ASTM E228, ASTM E831 [14, 15] и СТП 1-595-17-374–98.

При расчете значений ТКЛР:

– истинного (физического)

$$\alpha(T_i) = (1/l_0 \cdot \partial l / \partial T) + \alpha(T_i)_{\text{изм. системы}}, \quad (1)$$

где l_0 – длина образца при начальной температуре T_0 (20 °С);

– среднего (технического) в интервале температур $\Delta T = T_i - T_0$

$$\alpha(T_i) = (1/l_0 \cdot \Delta l / \Delta T) + \alpha(\Delta T)_{\text{изм. системы}}, \quad (2)$$

где $\Delta l = l(T_i) - l(T_0)$ – изменение длины образца в интервале температур от T_0 до T_i ,

необходимо вводить поправку на значение ТКЛР материала измерительной системы: $\alpha(T)_{\text{изм. системы}}$ или $\alpha(\Delta T)_{\text{изм. системы}}$. Поправку предварительно определяют при калибровочном измерении стандартного образца из кварца или оксида алюминия (корунд или сапфир) для соответствующей измерительной системы. Поправку необходимо периодически обновлять ввиду изменения состава и состояния измерительной системы в процессе эксплуатации. При размещении образца между опорой и толкателем на измерительную систему устанавливают защитные тонкие вставки из кварца или оксида алюминия, что способствует уменьшению эффекта воздействия окисления образцов и диффузионных процессов при высоких температурах [16].

Индуктивный датчик состоит из катушек индуктивности, в зазоре между которыми перемещается сердечник толкателя при тепловом расширении образца. Катушки индуктивности датчика являются элементами мостовой схемы. Разбаланс моста при смещении сердечника толкателя приводит к возникновению напряжения, усиливаемого усилителем в диагонали моста. Величина напряжения при малых перемещениях пропорциональна перемещению. Сигнал, пропорциональный удлинению, в цифровой форме через аналого-цифровой преобразователь регистрируют одновременно с сигналом, пропорциональным температуре образца на компьютере.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898–89) [17] и СТП 1-595-17-374–98 при установленной в помещении температуре, измеренной с погрешностью до ± 1 °С. Погрешность применяемых весов составляла $< 0,001$ г. Значения плотности воды при температуре от 18 до 27 °С представлены в таблице.

Плотность воды в зависимости от температуры в помещении

Температура		Плотность воды, г/см ³
К	°С	
291,0	18,0	0,9974
292,0	19,0	0,9972
293,0	20,0	0,9970
294,0	21,0	0,9968
295,0	22,0	0,9967
296,0	23,0	0,9965
297,0	24,0	0,9962
298,0	25,0	0,9960
299,0	26,0	0,9958
300,0	27,0	0,9955

Для определения плотности образец помещали в корзину и погружали в емкость с водой на глубину не менее 10–15 мм от поверхности. Следует отметить, что образование пузырьков на образце недопустимо, поэтому необходимо предварительно погрузить его в жидкость. Образец взвешивали в воде с погрешностью $\pm 0,001$ г.

Объемное содержание углерода в МКМ определяют весовым методом с предварительным растворением матрицы композиционного материала в кислоте [17, 18]. Для взвешивания используют аналитические весы. Массовое содержание углерода в МКМ рассчитывают по формуле

$$M_c = \frac{m_{\text{н.р.осадка С}}}{m_{\text{МКМ}}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где $m_{\text{н.р.осадка С}}$ – масса порошка углерода, полученного после растворения и сушки; $m_{\text{МКМ}}$ – масса образца металлического композиционного материала системы Al–C.

Объемное содержание рассчитывают через массовое с учетом плотности МКМ:

$$V_C = \frac{M_C / d_C}{M_C / d_C + M_{Al} / d_{Al}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Погрешность измерения не превышает 5 % при доверительной вероятности 0,95.

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

Результаты и обсуждение

Исследована структура МКМ, измерены плотность, объемное наполнение и ТКЛР углеродного каркаса и МКМ в диапазоне температур от 20 до 200 °С.

Исследование структуры показало, что жидкий алюминиевый сплав проникает во все поры углеродного наполнителя. Однако в углероде заметны незначительные поры, которые вызваны адгезией межфазных границ при полном протекании процесса вакуумно-компрессионной пропитки (рис. 1).

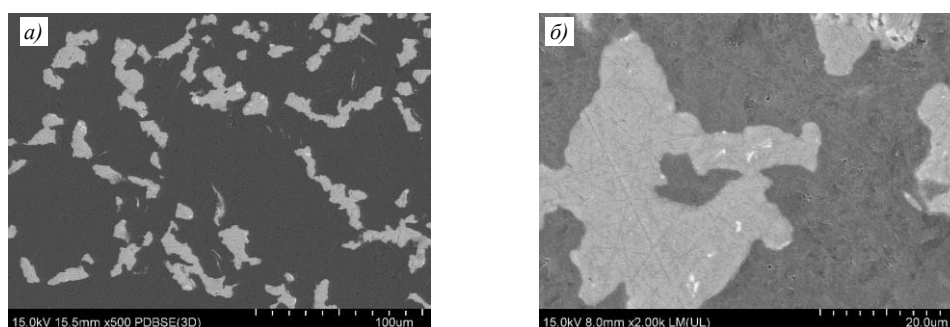


Рис. 1. Микроструктура композиционного материала системы Al–C после вакуумно-компрессионной пропитки при увеличении $\times 500$ (а) и $\times 2000$ (б)

Плотность пористого углеродного каркаса и МКМ на основе алюминиевого сплава системы Al–C:

Материал	Алюминиевый сплав	Углерод	Пористый углеродный каркас	МКМ системы Al–C
Плотность, г/см ³	2,70	2,25	1,65–1,70	2,21–2,25

Объемное содержание углерода, рассчитанное по формуле (4), составило 79 ± 2 %.

Средние значения ТКЛР для пористого углеродного каркаса и МКМ измерены при нагревании со скоростью 5 К/мин в инертной среде в диапазоне температур от 20 до 200 °С (рис. 2).

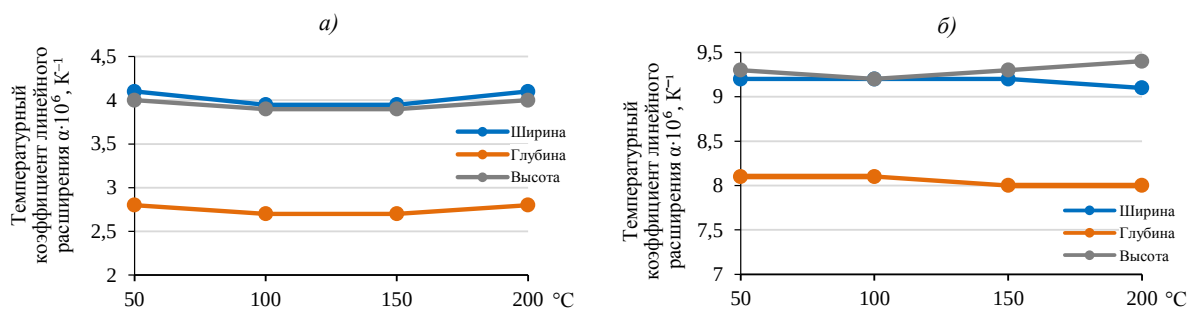


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения от направления базисных плоскостей (ширина, глубина, высота) для пористого углерода (а) и металлического композиционного материала системы Al–C (б)

В зависимости от направления базисных плоскостей в углеродном каркасе значения ТКЛР уменьшаются на 30–35 %, в МКМ – на 15–20 %. Определено, что пропитка алюминиевым сплавом углеродного каркаса приводит к увеличению значения ТКЛР в 2,5–3 раза при сохранении соответствующей разницы для базисных плоскостей.

Заключения

С применением современных методов и фундаментальных основ материаловедения исследована структура, определены плотность и объемное содержание углерода в МКМ системы Al–C. Измерены значения ТКЛР углеродного пористого каркаса и МКМ в диапазоне температур от 20 до 200 °C. Установлено, что в зависимости от направления базисных плоскостей в углеродном каркасе значения ТКЛР уменьшаются на 30–35 %. После пропитки углеродного пористого каркаса литейным алюминиевым сплавом разница между значениями ТКЛР в зависимости от направления базисных плоскостей снижается до 15–20 %, значения ТКЛР увеличиваются в 2,5–3 раза при сохранении соответствующей разницы для базисных плоскостей. Значение ТКЛР полученного МКМ в 2,2 раза меньше значения ТКЛР матричного сплава системы Al–Si–Cu. Повышенная технологичность и более низкий уровень ТКЛР для МКМ по сравнению с углеродным каркасом позволяют рассматривать их в качестве перспективного материала для изготовления нагруженных деталей со сложной формой в изделиях силовой электроники и приборостроения.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Zweben C. Advances in photonics thermal management and packaging materials // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. USA, 2008. DOI: 10.1117/12.761748.
2. Вишняков Л.Р., Коханий В.Л., Мороз В.П., Кладницкий Е.И. Алюминиевые композиты триботехнического назначения, полученные методом вакуумно-компрессионной пропитки // Композиционные материалы в промышленности: материалы 23-й Междунар. конф. Ялта, 2003. С. 161–162.
3. Структура и свойства композиционных материалов: сб. науч. тр. / под ред. К.И. Портного. М.: Машиностроение, 1979. 253 с.
4. Kotval P.S. Wear resistant aluminum – a new approach: cast surface composites // Journal of Metals. 1974. Vol. 26. No. 1. P.13–17.
5. Pepper R.T., Upp J.W., Rossi R.C., Kendall E.G. The tensile properties of graphite-fiber reinforced Al–Si alloy // Metallurgical Transactions. 1971. Vol. 2. No. 1. P. 117–120.
6. Салибеков С.Е., Заболоцкий А.А. Исследование влияния никелевых покрытий на волокне на структуру и свойства композиционного материала алюминий-углеродное волокно // Волокнистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы. М.: Наука, 1976. С. 33–37.
7. Устройство для получения изделия из металломатричного композиционного материала: пат. 110310 Рос. Федерация; заявл. 31.05.11; опубл. 20.11.11.
8. Способ получения изделия из композиционного материала: пат. 2448808 Рос. Федерация; заявл. 05.10.10; опубл. 27.04.12.
9. Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.
10. Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Романенко В.А. Структура и свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава с добавлением углеродных нанотрубок // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.

11. 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: 13.07.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
12. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава // *Труды ВИАМ*. 2020. № 2 (86). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49.
13. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Rash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. No. 32. P. 1679–1684.
14. ASTM E228. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a push-rod dilatometer. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017. P. 1–10. DOI: 10.1520/E0228-17.
15. ASTM E831. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019. P. 1–5. DOI: 10.1520/E0831-19.
16. Няфкин А.Н., Лощинин Ю.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния фракционного состава карбида кремния на теплопроводность композиционного материала на основе алюминиевого сплава // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59.
17. ГОСТ 18898–89 (ИСО 2738–87). Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости. М.: Изд-во стандартов, 1990. 10 с.
18. ГОСТ Р 22309–2015 (ИСО 22309–2011). Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. М.: Стандартинформ, 2015. 19 с.

References

1. Zweben C. Advances in photonics thermal management and packaging materials. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 2008. DOI: 10.1117/12.761748.
2. Vishnyakov L.R., Kokhany V.L., Moroz V.P., Kladnitsky E.I. Aluminum composites for tribotechnical purposes, obtained by vacuum-compression impregnation. *Composite materials in industry: materials of the 23rd Intern. conf. Yalta, 2003*, pp. 161–162.
3. *Structure and properties of composite materials*: collection. scientific tr. Ed. K.I. Portnoy. Moscow: Mashinostroyeniye, 1979, 253 p.
4. Kotval P.S. Wear resistant aluminum – a new approach: cast surface composites. *Journal of Metals*, 1974, vol. 26, no. 1, pp.13–17.
5. Pepper R.T., Upp J.W., Rossi R.C., Kendall E.G. The tensile properties of graphite-fiber reinforced Al–Si alloy. *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, no. 1, pp. 117–120.
6. Salibekov S.E., Zabolotsky A.A. Study of the influence of nickel coatings on fiber on the structure and properties of aluminum-carbon fiber composite material. *Fiber and dispersion-strengthened composite materials*. Moscow: Nauka, 1976, pp. 33–37.
7. Device for producing a product from a metal matrix composite material: pat. 110310 Rus. Federation; appl. 31.05.11; publ. 20.11.11.
8. Method for producing a product from a composite material: patent. 2448808 Rus. Federation; appl. 05.10.10; publ. 27.04.12.
9. Kablov E.N., Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V. and others. Electrically conductive hydrophobic polymer composite materials based on oxidized carbon nanotubes modified with tetrafluoroethylene telomers. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 11–12, pp. 91–97.

10. Lukina E.A., Zaitsev D.V., Romanenko V.A. Structure and properties of a composite material based on aluminum alloy with the addition of carbon nanotubes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.
11. 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: July 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
12. Nyafkin A.N., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Studying the effect of silicon carbide particle size on the linear thermal expansion coefficient of the composite material based on aluminum alloy. *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49.
13. ASTM E228. *Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a push-rod dilatometer*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017, pp. 1–10. DOI: 10.1520/E0228-17.
14. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Rash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961, no. 32, pp. 1679–1684.
15. ASTM E831. *Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019, pp. 1–5. DOI: 10.1520/E0831-19.
16. Nyafkin A.N., Loshchinin Yu.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Investigation of influence of silicon carbide fractional composition on thermal conductivity of composite material based on aluminium alloy. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 6. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59.
17. State Standard 18898–89 (ISO 2738–87). *Powder products. Methods for determining density, oil content and porosity*. Moscow: Publ. house of standards, 1990, 10 p.
18. State Standard R 22309–2015 (ISO 22309–2011). *State system for ensuring the uniformity of measurements. Electron probe microanalysis. Quantitative analysis using energy dispersive spectrometry for elements with atomic number 11 (Na) and higher*. Moscow: Standartinform, 2015, 19 p.

Информация об авторах

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

Косолапов Дмитрий Викторович, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Dmitry V. Kosolapov, Deputy Head of the Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 23.08.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.09.2023.
The article was submitted 23.08.2023; approved and accepted for publication after reviewing 06.09.2023.

Научная статья

УДК 669.018

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51

АГЛОМЕРАЦИЯ ГРАНУЛ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

А.П. Бобровский¹, О.Н. Аткин¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.Н. Большакова¹

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

Аннотация. Рассмотрен процесс агломерации гранул высокотемпературного металлокерамического материала на основе молибдена методом высокотемпературной диффузии. Установлена зависимость размера получаемых гранул от температуры агломерации. Показано влияние температуры агломерации на прочность диффузионных связей, возникающих между гранулами в процессе высокотемпературного воздействия.

Ключевые слова: металлокерамические материалы, механическое легирование, порошковая металлургия, агломерация, аддитивные технологии

Для цитирования: Бобровский А.П., Аткин О.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Агломерация гранул высокотемпературного металлокерамического материала на основе молибдена // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51.

Scientific article

AGGLOMERATION OF GRANULES OF HIGH-TEMPERATURE METAL-CERAMIC MATERIAL BASED ON MOLYBDENUM

A.P. Bobrovskiy¹, O.N. Atkin¹, I.Yu. Efimochkin¹, A.N. Bolshakova¹

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 process of agglomeration of granules of high-temperature metal-ceramic material based on molybdenum by high-temperature diffusion is discussed. The dependence of the size of the obtained granules on the agglomeration temperature is established. The influence of the agglomeration temperature on the strength of diffusion bonds arising between granules during high-temperature exposure is given is demonstrated.

Keywords: metal-ceramic materials, mechanical alloying, powder metallurgy, agglomeration, additive technologies

For citation: Bobrovskiy A.P., Atkin O.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Agglomeration of granules of high-temperature metal-ceramic material based on molybdenum. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51.

Введение

Создание авиационной техники нового поколения требует разработки материалов с улучшенным комплексом физико-механических характеристик для ее изготовления [1–3]. В настоящее время в авиационном материаловедении наибольшее распространение

получили никелевые жаропрочные сплавы и стали. Однако указанные материалы во многом исчерпали свои ресурсы и не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для перспективных изделий.

Альтернативой никелевым жаропрочным сплавам и сталям могут служить металлокерамические материалы (МКМ) на основе матриц тугоплавких металлов с добавлением керамической фазы в качестве упрочнителя [4–9]. Такие материалы сочетают относительно невысокую плотность и достаточное сопротивление высокотемпературному воздействию и ползучести за счет введения в их состав керамических частиц [10, 11].

Наряду с достоинствами МКМ имеют недостатки, одним из которых является высокая твердость, затрудняющая механическую обработку. В связи с этим изготовление сложнопрофильных деталей из МКМ затруднительно и требует наличия специализированных, в основном дорогостоящих инструментов и оборудования. Следует отметить, что даже при наличии необходимого инструмента и оборудования выход годного при изготовлении деталей сложной формы остается на довольно низком уровне. Перспективным для изготовления сложнопрофильных деталей является применение аддитивных технологий, позволяющих получать заготовки необходимых размеров с минимальным запасом для последующей механической обработки [12, 13].

Для получения деталей и заготовок методами аддитивных технологий частицы порошка должны обладать хорошей текучестью и сферической формой. Частицы порошков МКМ на основе матриц тугоплавких металлов с добавлением керамической фазы можно получить с помощью механического легирования. В связи с технологическими особенностями данного процесса и хрупкостью материалов получаемые частицы обладают малым размером, осколочной формой и характеризуются полным отсутствием текучести, что делает их применение в аддитивных технологиях невозможным. Решить данную проблему можно с помощью процесса сфероидизации, который позволяет придать частицам округлую форму и увеличить их технологические свойства. Однако частицы, полученные методом механического легирования, сгорают в процессе сфероидизации вследствие небольших размеров. По этой причине до сфероидизации гранулы МКМ на основе молибдена необходимо агломерировать. Благодаря данному процессу из нескольких мелких частиц формируется единая частица большего размера, что позволяет увеличить размер гранул порошка.

Различают мокрую и сухую агломерации [14]. При мокром методе гранулы смачивают растворами или связующими либо агломерацию проводят в среде с высокой влажностью, что обеспечивает насыщение гранул каплями раствора. Сухая агломерация в основном проводится без применения дополнительных растворов, в редких случаях для предотвращения рассыпания гранул используют связующие.

Для МКМ с добавлением керамической фазы перспективно применять сухие способы агломерации, поскольку они проще и не требуют применения вспомогательных компонентов, что сокращает продолжительность производственного цикла и экономические затраты на проведение процесса. Мокрая агломерация осложняется последующим удалением связующего из полученного порошка, а агломерация с использованием капель воды может повлиять на содержание кислорода в частицах порошка, что негативно отразится на характеристиках готового материала [15].

В данной работе исследован процесс сухой агломерации методом диффузии при высокой температуре применительно к МКМ на основе молибдена. Изучена зависимость размера получаемых частиц от технологических режимов агломерации. Дана оценка влияния температуры агломерации на прочность диффузионных связей, возникающих между частицами.

Материалы и методы

Исследования проводили на гранулах, которые представляют собой дисперсно-упрочненные частицы, полученные из элементарных молибденсодержащих порошков. Размер исходных частиц порошка не превышал 10 мкм. Гранулы получены путем механохимической активации шихтовой смеси, состоящей из элементарных порошков. Агломерацию проводили в печи при высокой температуре. Полученные спеченные заготовки дробили, после отсева анализировали содержание частиц различных фракций в порошке. По результатам отсева устанавливали эффективность процесса агломерации и выход годного.

Фракционный состав частиц определяли в порошке, полученном после механического легирования. Размер гранул оценивали по дифракции лазерного излучения на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц в среде жидкости (дистиллированная вода) по ГОСТ Р 57923–2017.

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

Результаты и обсуждение

Шихтовую смесь, состоящую из элементарных порошков, получали путем смешивания. Затем загружали в установку высокоэнергетического смешивания. Скорость и продолжительность технологического процесса выбирали достаточными для получения композиционных гранул, состоящих из частиц исходных порошков с равномерно распределенными в объеме упрочняющими компонентами.

Распределение по размеру полученных после механического легирования гранул МКМ на основе молибдена:

Размер гранул, мкм	≤10	10–20	20–40
Содержание гранул, % (по массе)	83	14	3

На рис. 1 представлены дифференциальная и интегральная кривые распределения гранул МКМ на основе молибдена. Размер 83 % гранул не превышал 10 мкм.

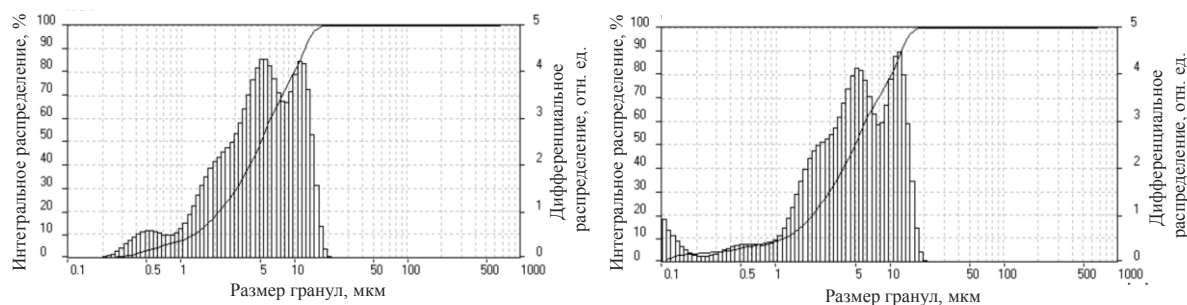


Рис. 1. Дифференциальная и интегральная кривые распределения гранул металлокерамического материала на основе молибдена после механического легирования (в двух повторностях)

Агломерацию гранул проводили методом диффузии при высокотемпературном воздействии. Существуют и другие способы сухой агломерации, принцип которых заключается в экструзии гранул или сдавливании их между собой в процессе прокатки между валиками. Указанные методы являются неэффективными применительно к МКМ на основе молибдена, поскольку не позволяют достичь степени диффузии, достаточной для гомогенизации нескольких мелких частиц в единую частицу большего размера.

Технологические параметры процесса агломерации подбирали эмпирическим путем. Начальной точкой выбрана температура синтеза исследуемого материала на установке искрового плазменного спекания, поскольку проводить процесс агломерации при более низкой температуре нецелесообразно по причине высокой температуры плавления материала ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Продолжительность термической обработки зависела от количества загружаемого порошка и была одинаковой для всех проводимых процессов. Качество спеченной заготовки оценивали визуально, исходя из ее твердости и целостности. Заготовки дробили, полученные гранулы рассеивали на вибропросеивающей машине. Для отсева использовали сита с размерами ячеек 20, 40, 63, 80 и 100 мкм. После дробления оценивали степень достигнутой диффузии гранул на основании распределения массовых долей частиц каждого размера. Помимо этого гранулы исследовали методом фракционного анализа для подтверждения корректности полученных при отсеве данных.

Заготовка, полученная при начальной температуре, рассыпалась при извлечении из тигля, что свидетельствует о слабости диффузионных связей между гранулами, поэтому дальнейшее ее исследование нецелесообразно.

Следующей ступенью выбрана температура агломерации, превышающая начальную на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка 1). Полученная после агломерации при данной температуре заготовка представлена на рис. 2.



Рис. 2. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 1

Достичь «монолитности» заготовки не удалось: на поверхности видны отдельные гранулы, не агломерированные с соседними. При извлечении часть заготовки рассыпалась. Тем не менее для получения статистических данных проведен размол полученной заготовки с последующим отсевом гранул на ситах выбранных размеров. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 1:

Размер гранул, мкм	≤ 20	20–40	40–63	63–100	≥ 100
Содержание гранул, % (по массе)	13	8	26	34	19

Значительная доля гранул ($\sim 13\%$ (по массе)) имеет размер $<20\text{ мкм}$, что можно объяснить слабыми диффузионными связями. По этой причине при дроблении агломераты рассыпаются на исходные частицы.

На следующем этапе температуру агломерации увеличили еще на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка 2). Полученная заготовка представлена на рис. 3.



Рис. 3. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 2

На поверхности материала отдельные частицы практически отсутствовали. Основываясь на визуальном анализе, можно утверждать, что при указанной температуре и выдержке удалось получить монолитную заготовку с диффундировавшими между собой частицами. Распределение по размеру после размола и рассева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 2:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	10	15	26	33	16

При повышении температуры агломерации (от точки 1 до точки 2) увеличивается количество крупных частиц (≥ 20 мкм) и снижается количество мелких (< 20 мкм). Это может свидетельствовать об усилении диффузионных связей между гранулами вследствие увеличения температуры агломерации, что затрудняет «рассыпание» получившихся частиц на исходные.

Для выявления статистической зависимости температуру агломерации увеличили еще на 50 °C (точка 3) и 100 °C (точка 4) относительно точки 2. Заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 3, представлена на рис. 4.



Рис. 4. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 3

При данной температуре также удалось добиться монолитной структуры заготовки и отсутствия «свободных» частиц на поверхности материала. Сравнение заготовок, полученных после агломерации при температурах в точках 2 и 3, показало, что на заготовке, полученной при температуре в точке 2, присутствует небольшой объем отдельных частиц, которые не продиффундировали с остальным материалом, в отличие от заготовки, полученной при увеличенной температуре в точке 3. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 3:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	6	13	20	41	20

При увеличении температуры агломерации (от точки 2 до точки 3) наблюдается сдвиг распределения гранул к более крупным (>40 мкм). Этот факт, безусловно, указывает на усиление диффузионных связей между гранулами, вследствие чего они менее подвержены рассыпанию во время механического воздействия (дробления).

Заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 4, представлена на рис. 5.

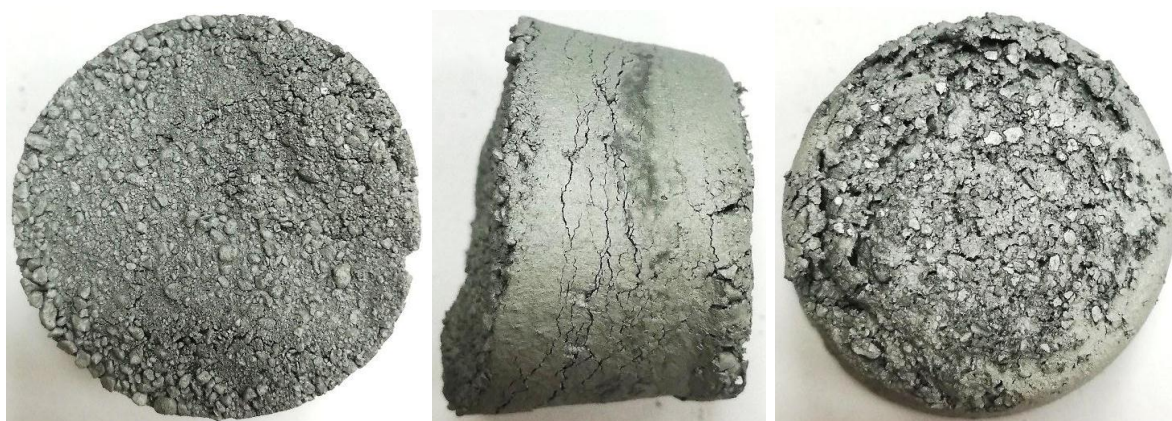


Рис. 5. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 4

При температуре агломерации в точке 4 также отмечены целостность полученной заготовки и отсутствие «свободных» частиц на поверхности материала. Рельефность верхней и нижней части обусловлена неровностью слоя порошка, засыпанного в тигель. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 4:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	8	12	20	40	20

Распределения частиц, полученных в процессе агломерации при воздействии температур в точках 3 и 4, сопоставимы, что свидетельствует о получении оптимального результата при температуре агломерации в точке 3 и отсутствии необходимости повышать температуру на 50 °С.

На рис. 6 представлена зависимость размера получаемых гранул от температуры агломерации.

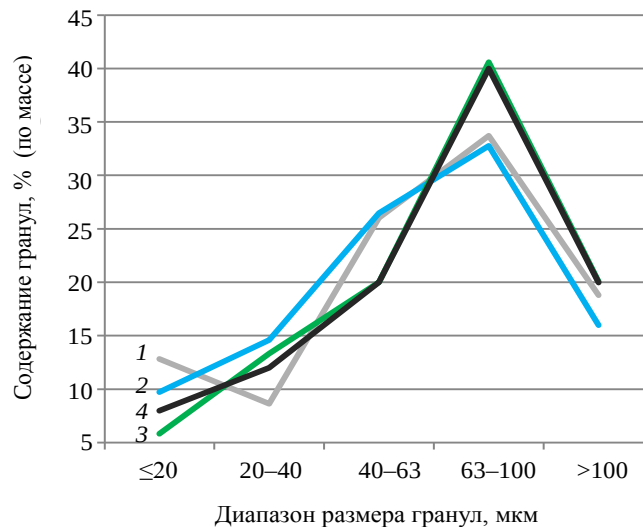


Рис. 6. Зависимость размера получаемых гранул металлокерамического материала на основе молибдена от температуры агломерации в точках 1–4

Кривые распределения при температуре агломерации в точках 3 и 4 практически совпадают, что также подтверждает отсутствие необходимости увеличивать температуру до точки 4.

Заключения

Установлена зависимость размера частиц МКМ на основе молибдена, получаемых после агломерации, от температуры процесса.

Определен оптимальный технологический режим для агломерации гранул МКМ на основе молибдена, упрочненного наноразмерными частицами тугоплавких соединений.

Показано, что с увеличением температуры агломерации повышается прочность диффузионных связей, возникающих между частицами МКМ на основе молибдена.

Метод диффузии при высокой температуре можно использовать для агломерации частиц МКМ на основе молибдена, упрочненного наноразмерными частицами тугоплавких соединений.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Кашин Д.С., Дергачева П.Е., Стехов П.А. Жаростойкие покрытия, наносимые шликерным методом (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 5 (65). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-64-75.
2. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
3. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. № 2. С. 41–46.

5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты (начало) // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.
7. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты (окончание) // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18–27.
8. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
9. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 164–173.
10. Батиенков Р.В., Бурковская Н.П., Большакова А.Н., Худнев А.А. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
11. 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.
12. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А. Влияние содержания WSi_2 и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов $MoSi_2$ – WSi_2 // Материаловедение. 2012. № 7. С. 45–49.
13. Климкина А.А. Изучение структуры и свойств молибденовых сплавов, полученных методами аддитивных технологий // XLVII Гагаринские чтения: сб. тр. Междунар. молодежной науч. конф. М.: ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 2021. С. 81.
14. Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А. и др. Получение композиционных порошков, содержащих карбиды металлов // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 8. С. 102–110.
15. Вараксин А.В., Костылев В.А., Лисин В.Л. и др. Применение композитных агломератов на основе WC и TiC, получаемых по электрохимической технологии, для создания износостойких покрытий методом прямого лазерного наплавления // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 14–22.

References

1. Kashin D.S., Dergacheva P.E., Stekhov P.A. Heat resistant slurry coatings (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-64-75.
2. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Problems of creation and prospects for the use of heat-resistant high-entropy alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
3. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
4. Kablov E.N. New generation materials are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intelлект & Tekhnologii*, 2016, no. 2, pp. 41–46.
5. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
6. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si composites (beginning). *Materialovedenie*, 2010, no. 9, pp. 29–38.
7. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si composites (end). *Materialovedenie*, 2010, no. 10, pp. 18–27.
8. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
9. Kablov E.N., Svetlov I.L., Efimochkin I.Yu. High-temperature Nb–Si composites. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman, ser.: Mechanical engineering*, 2011, no. SP2, pp. 164–173.

10. Batienvkov R.V., Burkovskaya N.P., Bolshakova A.N., Khudnev A.A. High temperature metal matrix composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
11. 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.
12. Titov D.D., Kargin Yu.F., Lysenkov A.S., Popova N.A., Gorshkov V.A. Influence of WSi_2 content and magnesium aluminosilicate additives on the oxidation and strength properties of $MoSi_2$ – WSi_2 composites. *Materialovedenie*, 2012, no. 7, pp. 45–49.
13. Klimkina A.A. Study of the structure and properties of molybdenum alloys obtained by additive technologies. *XLVII Gagarin Readings: collection. tr. Intl. youth science conf.* M.: FGBUN Institute of Problems of Mechanics named after. A.Yu. Ishlinsky Russian Academy of Sciences, 2021, p. 81.
14. Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. and others. Preparation of composite powders containing metal carbides. *Butlerovskie soobshcheniya*, 2015, vol. 43, no. 8, pp. 102–110.
15. Varaksin A.V., Kostylev V.A., Lisin V.L. and others. Application of composite agglomerates based on WC and TiC, obtained using electrochemical technology, to create wear-resistant coatings by direct laser deposition. *Butlerovskie soobshcheniya*, 2016, vol. 48, no. 10, pp. 14–22.

Информация об авторах

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

Аткин Олег Николаевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Большакова Александра Николаевна, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Oleg N. Atkin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; получена после доработки 12.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.08.2023.

The article was submitted 10.10.2022; received in revised form 12.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 04.08.2023.

Научная статья

УДК 669.017.165

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-52-63

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{-Ti-B-C}$ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ РАСПЛАВА

М.М. Серов¹, С.Я. Бецофен¹, А.Ю. Патрушев², Р.М. Дворецков², Е.С. Елютин²

¹Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; mai@mai.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Методом высокоскоростного затвердевания висящей капли расплава получены дискретные волокна сплава $\text{Me-3TiC-2B}_4\text{C}$, где Me – Co, Ni или Fe. Исследована микроструктура сплава, получены значения микротвердости и механических свойств дискретных волокон. Для оценки влияния высокоскоростного затвердевания расплава на свойства сплавов изготовлены литые образцы без закалки. Показано, что сплав на основе кобальта в исходном состоянии и после закалки содержит метастабильную γ -фазу с гранецентрированной кубической решеткой, доля которой составляет ~58 %. Кроме того, в волокнах на основе кобальта присутствуют метастабильные дисперсные интерметаллидные соединения Co_2B и Co_3B .

Ключевые слова: микрокристаллические частицы, борид кобальта, карбид кобальта, инструментальные материалы

Для цитирования: Серов М.М., Бецофен С.Я., Патрушев А.Ю., Дворецков Р.М., Елютин Е.С. Получение микрокристаллических частиц сплавов системы $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{-Ti-B-C}$ высокоскоростным затвердеванием расплава // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-52-63.

Scientific article

PRODUCTION OF MICROCRYSTALLINE ALLOY PARTICLES OF THE SYSTEM $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{-Ti-B-C}$ BY HIGH-SPEED SOLIDIFICATION OF THE MELT

М.М. Серов¹, С.Я. Betsofen¹, А.Ю. Patrushev², R.M. Dvoretzky², E.S. Elyutin²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Moscow Aviation Institute (National Research University)», Moscow, Russia; mai@mai.ru

²Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Using the method of high-speed solidification of a hanging drop of a melt, discrete of the $\text{Me-3TiC-2B}_4\text{C}$, where Me is a metal Co, Ni or Fe. The microstructure of the alloy was studied, and mechanical properties of discrete fibers were obtained. To assess the effect of high-speed solidification of the melt on the properties of the alloys, cast samples were made without quenching. It was shown that the cobalt – based alloy in the initial state after quenching contains a metastable phase with a face-centered cubic lattice, the proportion of which is 58 %. In addition, cobalt-based fibers contain metastable disperse intermetallic compounds of Co_2B and Co_3B .

Keywords: microcrystalline, cobalt boride, cobalt carbide, instrumental materials

For citation: Serov M.M., Betsofen S.Ya., Patrushev A.Yu., Dvoretsov R.M., Elyutin E.S. Production of microcrystalline alloy particles of the system Co(Ni, Fe)–Ti–B–C by high-speed solidification of the melt. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-52-63.

Введение

Благодаря формированию микрокристаллической структуры и равномерному распределению легирующих элементов метод высокоскоростного затвердевания расплавов (ВЗР) позволяет наиболее эффективно улучшить физико-механические свойства сплавов [1–6], а также снизить потребление дефицитных материалов без снижения качества получаемых изделий.

Инструментальные сплавы типа Devitrium 3065 и 7025 [7, 8], применяемые для механической обработки металлов, содержат до 10 % (атомн.) бора. Бор образует устойчивые дисперсионные фазы с основными металлами данных сплавов (Mo_2NiB_2 и MoFe_2B_4 соответственно), в результате чего твердость изделий достигает 51 HRC, а относительное удлинение – до 22 %. Кроме того, наличие бора в сплаве способствует образованию микрокристаллической структуры, что в свою очередь улучшает режущие свойства.

Технологическая схема производства изделий из сплавов типа Devitrium включает следующие операции: выпуск микрокристаллической или аморфной ленты, ее последующий размол и горячее изостатическое прессование. Получаемые таким способом материалы обладают определенным запасом пластичности, что может вызывать некоторые трудности при их размоле до порошкового состояния. Поэтому методом ВЗР целесообразно получать материал в виде волокон, чешуек или иголок.

В работах [9, 10] исследовали влияние добавок карбида бора (B_4C) на структуру и свойства твердых сплавов системы WC–Co. Установлено, что данное соединение выполняет функции ингибитора и замедляет рост зерен WC при их растворении и повторном осаждении на границах раздела фаз. При легировании карбидом B_4C удается достичь размера зерна WC от 0,2 до 0,9 мкм. Добавление до 1,5 % (по массе) B_4C позволяет достичь максимальных значений микротвердости получаемых образцов (1735 HV), однако наблюдается и негативный эффект: хрупкость материала повышается. В работе [10] отмечено, что введение до 10 % (по массе) бора приводит к снижению температуры спекания твердых сплавов, так как бор и кобальт образуют эвтектику при температуре 1100 °C.

При разработке безвольфрамовых твердых сплавов в качестве твердого наполнителя зачастую используют карбид титана, который обладает высокими значениями температуры плавления и микротвердости.

В работе [11] рассмотрены быстрозакаленные материалы системы Co–Ti–C, полученные из расплава порошковой смеси Co–TiC с небольшим содержанием карбидной фазы. Показано, что добавление карбида бора B_4C в синергии с методом ВЗР способствует улучшению физико-механических свойств конечного материала. Экстракция висящей капли расплава позволяет получать частицы в форме иголочек, что исключает из технологической схемы операцию размола и снижает стоимость получаемых изделий.

Цель данной работы – получение дискретных частиц системы Me–Ti–B–C (Me – металл) методом ВЗР, в качестве материала-основы использованы кобальт, никель и железо. Проведены сравнительные испытания и исследовано влияние карбидов B_4C и TiC на микроструктуру и механические характеристики системы.

Материалы и методы

Объектом исследования служили частицы в форме иголочек, полученные из расплава предварительно спеченных заготовок порошковой смеси $\text{Me-TiC-B}_4\text{C}$. Система содержала до 3 % (по массе) TiC и до 2 % (по массе) B_4C . Основу смеси составляли Co , Ni или Fe .

В работе использовали порошки кобальта, никеля, железа, карбида титана и карбида бора со средним размером частиц не более 10 мкм. Порошковую смесь прессовали в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе до получения заготовок в виде параллелепипеда размерами $5 \times 5 \times 20$ мм. Спекание заготовок проводили в вакуумной печи типа ВКН при температуре 1150 °С с предельным остаточным давлением в камере не менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Быстрозакаленные частицы в форме иголочек получены методом высокоскоростной бестигельной закалки из расплава на установке ЭВКР-ЭЛУ, подробно описанной в работах [12, 13]. Выбранный метод позволяет достичь скорости охлаждения расплава до 10^6 К/с. При скорости охлаждения $\sim 10^5$ К/с удалось добиться расширения области существования твердых растворов и образования метастабильных карбидов в системе Co-C [14]. Недостаточная скорость охлаждения приводит к формированию в системе Co-C несвязанного углерода в виде графита, а быстрое охлаждение расплава ингибирует данный процесс путем повышения степени пересыщения.

Для определения значений прочности исследуемые волокна длиной ~ 30 мм при помощи клея закрепляли в рамочке с длиной рабочей зоны 25 мм и размещали в испытательной машине типа Instron (рис. 1). После испытаний на растяжение исследовали изломы разрушенных волокон с помощью электронного микроскопа и определяли их площадь. Исходя из полученных результатов, рассчитывали значения прочности металлического волокна путем деления максимальной нагрузки при растяжении на площадь поверхности излома.

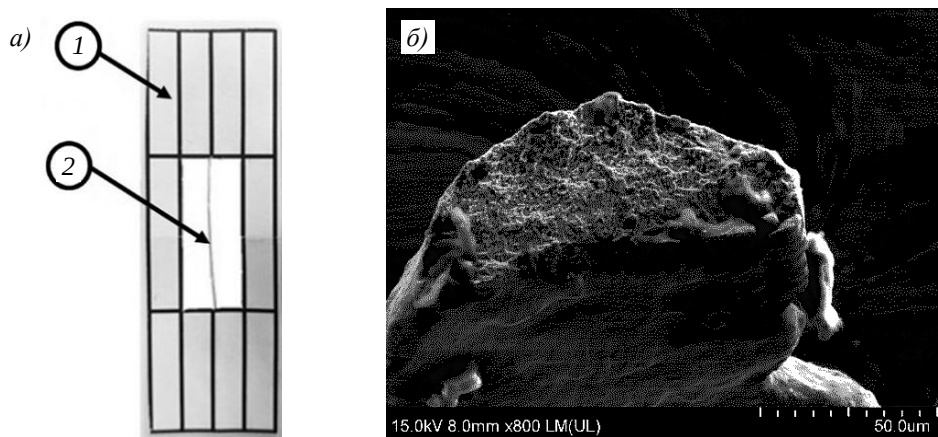


Рис. 1. Испытания для определения прочности металлического волокна: а – рамочка (1) с закрепленным металлическим волокном (2); б – поверхность излома

Микроструктуру волокна исследовали с помощью электронного микроскопа, микротвердость – на установке типа KBW-1 под нагрузкой 10 г. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре в Cu K_α -излучении, дифференциальный термический анализ – на термоаналитическом оборудовании в потоке гелия, дифференциальную сканирующую калориметрию – на термоаналитическом оборудовании в воздушной атмосфере.

Для оценки влияния скорости охлаждения при ВЗР на структуру и свойства материала получены образцы методом кристаллизации при условиях, близких к равновесным. Для этого порошковую смесь указанных составов распределяли в керамическом тигле и устанавливали в вакуумную электропечь. Процесс плавления проводили при температуре 1430 °С (линия ликвидус системы Co–C соответствует 1410 °С) в вакууме с предельным остаточным давлением не менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Выбор температуры обусловлен тем, что, согласно равновесным диаграммам состояния систем Co–В и Co–С [15], при данной концентрации бора и углерода линия ликвидус находится при температуре 1330 и 1410 °С соответственно. В работе [16] приведена эвтектическая диаграмма состояния системы TiC–Co, образующегося при содержании 6 % TiC и температуре плавления ~1290 °С. Для сплавов на основе никеля и железа линии ликвидус также находятся ниже температуры 1430 °С.

Результаты и обсуждение

Методом экстракции висящей капли расплава получены дисперсно-упрочненные частицы сплава Co(Ni, Fe)–3TiC–2B₄C. Частицы имели форму иголок и средний размер в поперечном сечении 30–150 мкм.

Микроструктуры образцов сплава Co–3TiC–2B₄C представлены на рис. 2. Состав сплава относится к доэвтектическому в бинарных системах Co–С и Co–В. Структура литого образца (рис. 2, а) представляет собой дендриты, связанные эвтектическим расплавом. Дендриты первичных кристаллов твердого раствора преимущественно состоят из кобальта – до 95 % (по массе), а также небольших количеств растворенных бора и углерода – в сумме не более 5 % (по массе). В эвтектике содержание кобальта значительно меньше и составляет до 85 % (по массе), содержание титана – до 5 % (по массе), остальное – бор и углерод.

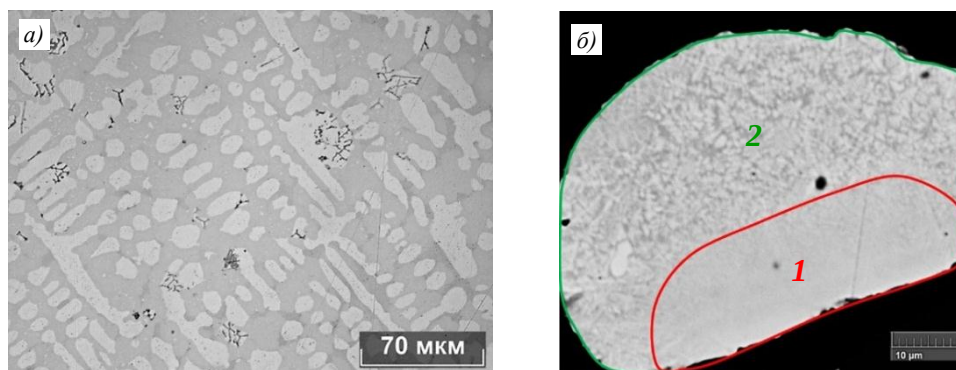


Рис. 2. Микроструктура сплава Co–3TiC–2B₄C: а – литой образец; б – быстрозакаленная частица. Красными границами отмечена область начала кристаллизации волокна (1), зелеными – область, образованная дендритами (2)

Микроструктуру быстрозакаленной частицы можно разделить на две области (рис. 2, б). В области 1 зафиксировано начало кристаллизации волокна со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с (формирование однородной структуры). В рассматриваемой области содержание титана в $\sim 1,5$ раза больше, чем в области 2. По мере удаления фронта кристаллизации частицы от теплоприемника скорость кристаллизации снижается, вследствие чего формируется область 2, образованная дендритами.

На рис. 3 представлено изображение торца частицы с распределением компонентов по мере удаления от фронта кристаллизации.

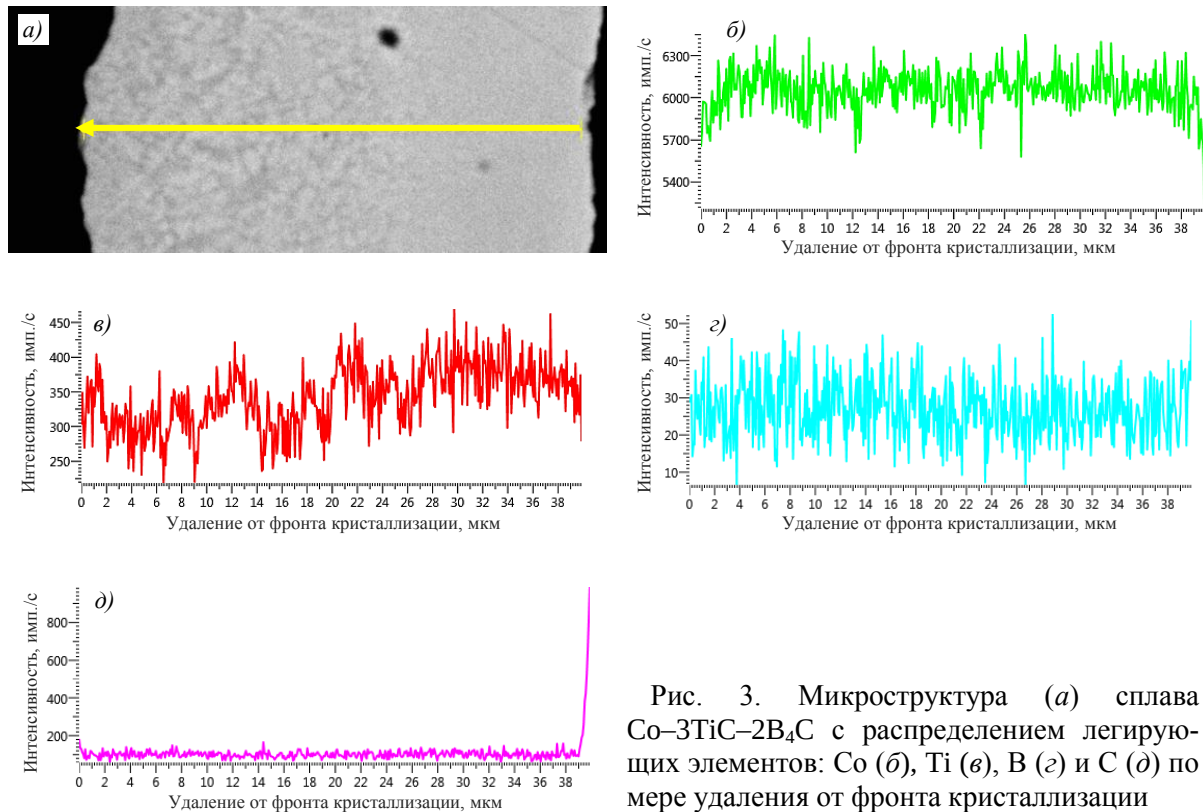


Рис. 3. Микроструктура (а) сплава Co–3TiC–2B₄C с распределением легирующих элементов: Co (б), Ti (в), B (г) и C (д) по мере удаления от фронта кристаллизации

Распределение структурных составляющих в сплаве Ni–3TiC–2B₄C, полученном при кристаллизации в условиях, близких к равновесным (рис. 4, а), и в сплаве Co–3TiC–2B₄C схожи. Исключением является тот факт, что морфология первичных кристаллов никеля (светлые участки) является сферической. Микроструктура частицы, полученной методом ВЗР (рис. 4, б), представлена распределенными по всему объему дендритами. На некоторых волокнах также наблюдаются выделения на основе никеля (ближе к кромке волокна).

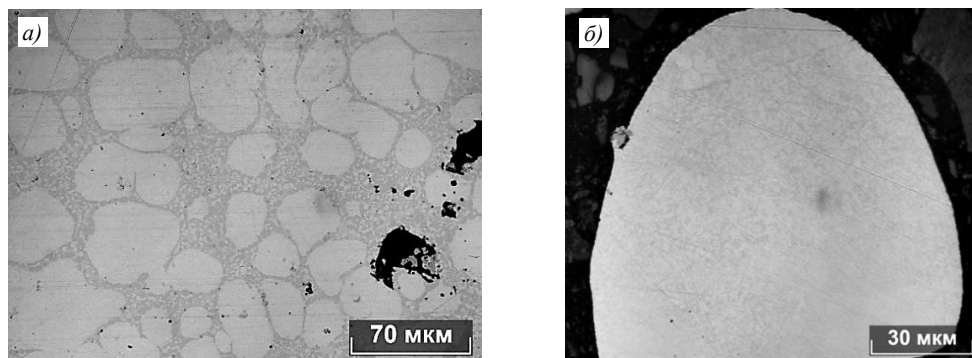


Рис. 4. Сплав Ni–3TiC–2B₄C: а – литой образец (темный участок – поры); б – частица, полученная методом высокоскоростного затвердевания расплава

Структура литого образца сплава Fe–3TiC–2B₄C (рис. 5) представлена дендритами, состоящими из первичных кристаллов Fe в расплаве эвтектики. Однако на всей поверхности наблюдаются непрореагировавшие частицы карбида титана (темные включения). Следует отметить, что быстрозакаленные металлические частицы обладают пористой структурой.

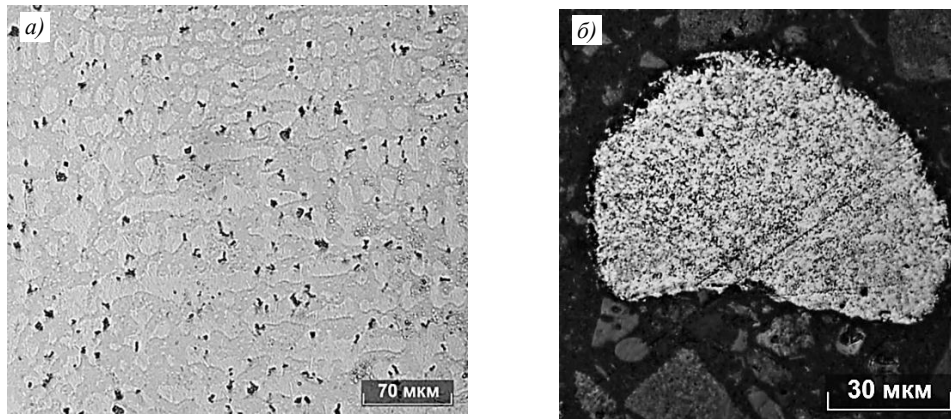


Рис. 5. Сплав Fe–3TiC–2B₄C: а – литой образец (темные участки – TiC); б – быстрозакаленная частица

Микротвердость HV сплавов Co(Fe, Ni)–3TiC–2B₄C в различных состояниях:

Co–3TiC–2B ₄ C:	
литой (дендрит)	440±44
литой (эвтектика)	1068±180
волокно	795±35
Ni–3TiC–2B ₄ C:	
литой (дендрит)	200±16
литой (эвтектика)	771±45
волокно	605±39
Fe–3TiC–2B ₄ C:	
литой (дендрит)	345±25
литой (эвтектика)	688±160
волокно	686±78

Максимальными значениями микротвердости обладает эвтектика литых образцов, полученных при равновесной кристаллизации. Связано это с повышенным содержанием бора и углерода, образующих твердые соединения. Наиболее перспективна для дальнейших исследований система на основе кобальта, так как обладает максимальными значениями микротвердости и однородной структурой.

Результаты дифференциального термического анализа закаленных из расплава частиц сплава Co–3TiC–2B₄C демонстрируют, что на термическом участке 1109–1142 °C присутствует эндотермический эффект (рис. 6). При повторном нагреве после плавления волокон, т. е. в равновесном состоянии, эффект отсутствует.

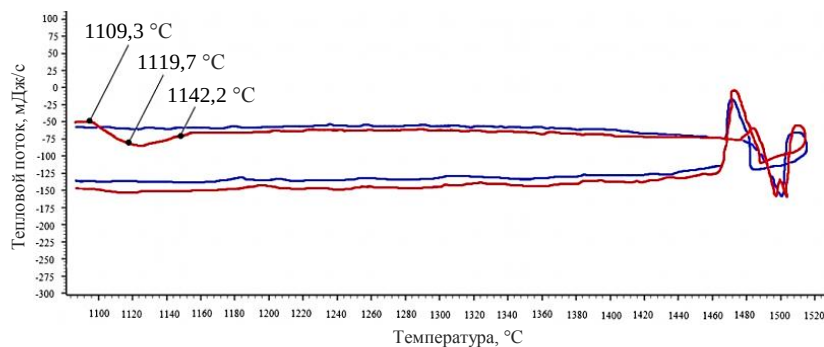


Рис. 6. Кривые дифференциального термического анализа частиц сплава Co–3TiC–2B₄C при первичном (—) и повторном нагревах (—)

Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследованы исходная порошковая смесь, литой образец после плавления при температуре 1430 °С, закаленные из расплава волокна, волокна при отжиге при температуре 1150 °С. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 7.

Исходная смесь порошков содержит карбиды титана и бора, а также кобальт в виде модификаций с гексагональной плотноупакованной структурой и гранецентрированной кубической решеткой (рис. 7, а).

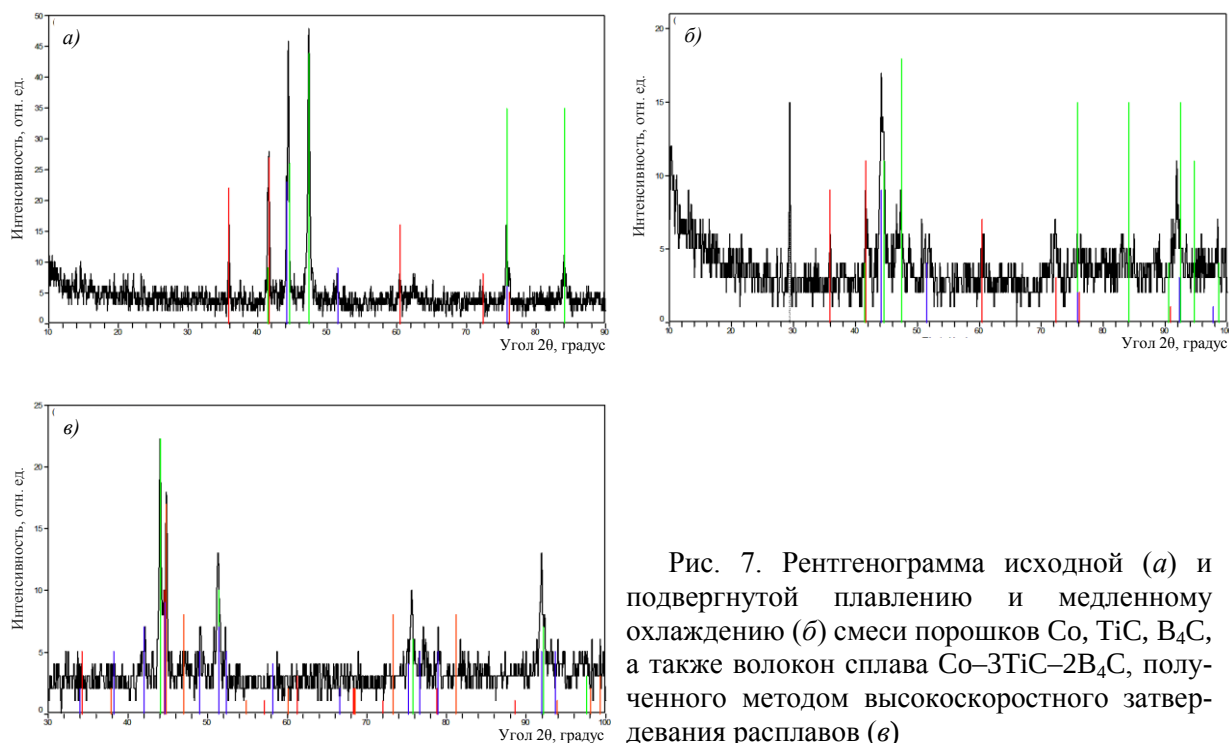


Рис. 7. Рентгенограмма исходной (а) и подвергнутой плавлению и медленному охлаждению (б) смеси порошков Co, TiC, B₄C, а также волокон сплава Co–3TiC–2B₄C, полученного методом высокоскоростного затвердевания расплавов (в)

Литой образец после плавления при температуре 1430 °С с последующим медленным охлаждением вместе с печью состоит из основных компонентов смеси и соединений TiB и TiCo₂. Кроме того, обнаружен карбид титана. При этом доля γ-Co с гранецентрированной кубической решеткой в составе кобальта с гексагональной плотноупакованной структурой увеличивается. При значении угла дифракции 2θ ≈ 29 градусов обнаружен рефлекс неизвестной фазы (рис. 7, б).

Наряду с образовавшимися при равновесном затвердевании фазами α-Co, γ-Co, TiB и TiCo₂ появляются соединения Co₃B и Co₂B (рис. 7, в). При этом карбид титана не обнаружен.

В работе [14] на основе экспериментальных данных построена диаграмма состояния Co–C с линиями метастабильного равновесия. При температуре ~1190 °С наблюдается метастабильная эвтектика. Для полученных в данной работе образцов температура метастабильной эвтектики находится ниже ~1110 °С, что обусловлено наличием в системе бора.

Отсутствие рефлексов карбидов может быть связано с их дисперсностью, так как анализ химического состава частиц в форме иголок подтвердил наличие углерода в количестве 0,7 % (по массе).

Отжиг при температуре 1110 °С приводит к распаду метастабильных дисперсных фаз, образованных в результате ВЗР, что подтверждается отсутствием теплового

эффекта при повторном нагреве волокон (рис. 8). В результате распада метастабильных фаз Co_2B и Co_3B формируется фаза CoB , а отжиг при температуре 1150°C приводит к оплавлению частиц. Возможно это явление связано с протеканием при нагреве до температуры 1125°C превращения $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow L + \text{Co}_2\text{B}$. При температуре 1100°C вероятна реакция $\alpha\text{-Co} + \text{Co}_2\text{B} \rightarrow L$ [15].

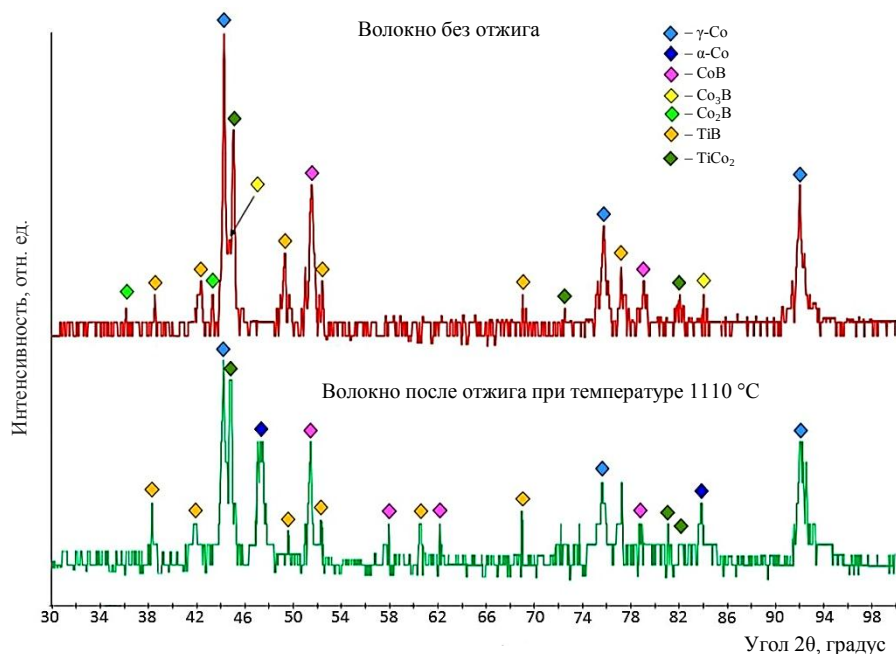


Рис. 8. Рентгенограммы образцов из сплава $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$

На рис. 9 представлены атомные объемы α - и γ -фаз сплава $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$ в литом и быстрозакаленном состояниях в сравнении с кобальтом и сплавом Co-6TiC , полученными в работе [11].

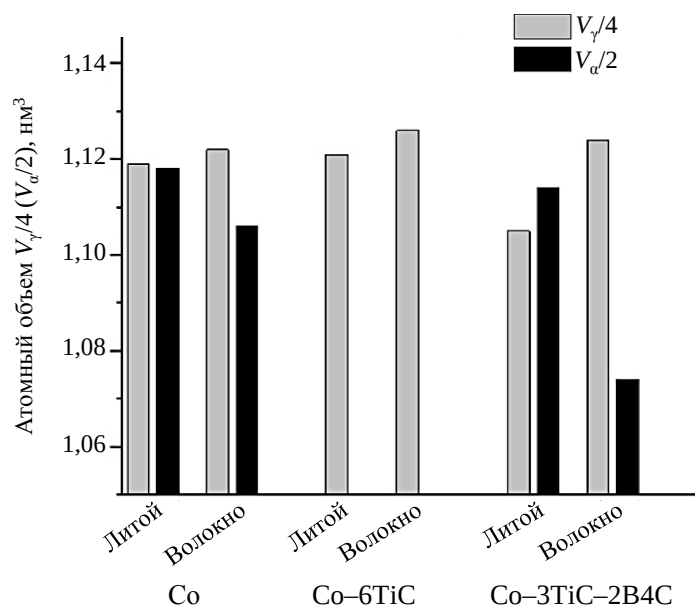


Рис. 9. Атомные объемы α - и γ -фаз литого сплава и быстрозакаленного волокна для Co и сплавов Co-6TiC и $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$

Исходя из результатов рентгенофазового анализа металлических волокон до и после отжига, можно установить, что повышенная микротвердость волокна достигается наличием метастабильных дисперсных фаз Co_2B и Co_3B . Вследствие отжига они распадаются, и значения микротвердости снижаются. Ввиду того, что отжиг волокон при температурах $>1110^\circ\text{C}$ приводит к распаду метастабильной эвтектики, микроструктура представляет собой двухфазную систему.

В таблице представлены значения микротвердости и предела прочности образцов после закалки и отжига, а также серийных инструментальных материалов.

Свойства металлических волокон и твердых сплавов

Сплав	Микротвердость HV	Предел прочности, МПа
Быстрозакаленные волокна $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$	795 ± 35	1260 ± 150
У8А	302 [17]	1420
Р6М5	903 [18]	2050
ВК8	1470 [19]	—

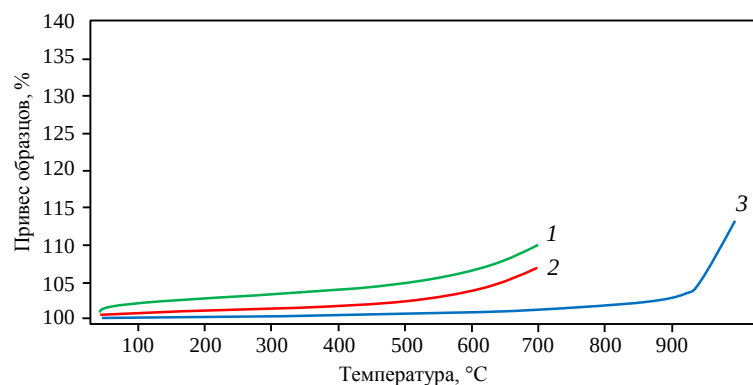


Рис. 10. Привес образцов волокон Co-12TiC (1), Co-6TiC (2) и $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$ (3) при нагреве

Исследование сопротивления окислению при нагреве волокон показало, что введение в систему «кобальт–карбид титана» частиц карбида бора повышает жаростойкость материала, а увеличение количества карбида титана – снижает (рис. 10).

Заключения

Методом экстракции висящей капли расплава получены дисперсно-упрочненные дискретные частицы в форме иголок на основе кобальта, никеля и железа с добавками карбидов TiC и B_4C в количестве суммарно не более 6 % (по массе).

Высокоскоростное затвердевание расплава приводит к увеличению доли неравновесной γ -фазы с графитизированной кубической решеткой с 16 до 58 %. Расчеты атомных объемов α - и γ -фаз показали, что доля равновесной α -фазы для всех сплавов после ВЗР меньше, чем в исходном состоянии после кристаллизации при обычной скорости. Кроме этого, в частицах наблюдаются метастабильные дисперсные фазы Co_2B и Co_3B .

Дисперсионно-упрочненные частицы сплава $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$ обладают микротвердостью 795 ± 35 HV, что в 1,25 раза выше по сравнению со сплавом $\text{Ni-3TiC-2B}_4\text{C}$ и в 1,15 раза выше по сравнению со сплавом $\text{Fe-3TiC-2B}_4\text{C}$. Значение прочности на растяжение волокон сплава $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$ составляет 1260 ± 150 МПа.

Введение в систему «кобальт–карбид титана» добавок карбида бора повышает жаростойкость материала.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-00098).

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Zhao J., He J., Zhi Qing H., Lorenz R. Microstructure evolution in immiscible alloys during rapid directional solidification // Zeitschrift fur metallkunde. 2004. Vol. 95. P. 362–368. DOI: 10.3139/146.017967.
2. Дворецкая Е.В., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Магнетронное напыление оболочки железа и микровключения в микропроводах PrDyFeCoB // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
3. Vershinin G.A., Panova T.V. Distribution analysis of impurity atoms in binary systems after high-speed solidification of the melt // International research journal. 2015. No. 8 (39). URL: <https://research-journal.org/archive/8-39-2015-september/> (дата обращения: 08.04.2023).
4. Stasiak T., Oleszak D., Fraczkiwicz A. Effects of solidification condition on microstructure and properties of high-entropy alloys from the CoCrFeMnNi family // JOM. 2022. Vol. 74. P. 4842–482. DOI: 10.1007/s11837-022-05543-2.
5. Королев Д.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Расчет температурной зависимости намагниченности спеченных материалов Pr–Dy–Fe–Co–B в приближении молекулярного поля // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-42-52.
6. Tamizifar H., Hadian A.M., Tamizifar M. The comparison between boron carbide (B₄C) with other common inhibitors on physical and mechanical properties of WC/Co // International Journal of Modern Physics: Conference Series. 2012. Vol. 5. P. 102–110. DOI: 10.1142/S2010194512001900.
7. Davies I.J., Nozue A., Nakabayashi S., Okubo T. Fracture behaviour of boride-dispersed composites fabricated by hot-pressing amorphous Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ powder // Journal of materials science. 1998. Vol. 33 (19). P. 4727–4732. DOI: 10.1023/A:1004441205253.
8. Perez N.L., Place T.A. X-ray diffraction of a heat-treated rapidly solidified Ni₃₅Mo₃₅Fe₉B₂ alloy // Journal of materials science letters. 1990. Vol. 9. P. 940–942.
9. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Заводов А.В., Ефимочкин И.Ю. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC–Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок // Труды ВИАМ. 2020. № 4–5 (88). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
10. Mégret A., Vitry V., Delaunois F. The effect of boron-doped cobalt additions on mechanical properties of a recycled WC–Co powder // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2023. Vol. 111. Art. 106098. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2022.106098.
11. Серов М.М., Бецоффен С.Я., Патрушев А.Ю., Ашмарин А.А., Гордеева М.И. Влияние высокоскоростного затвердевания расплава на структурные характеристики сплава Co–6TiC // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 11. Ст. 01. DOI: 10.31044/1814-4632-2022-11-2-9.
12. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Деговец М.Л., Алешина Р.Ш. Пористоволокнистый металлический материал для звукопоглощающих конструкций авиационных ГТД // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-1-1.
13. Фарафонов Д.П., Серов М.М., Патрушев А.Ю., Лещев Н.Е., Ярошенко А.С. Металлические волокна для новых материалов авиационных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-23-34.

14. Мирошниченко И.С., Сергеев Г.А., Галушко И.М. Метастабильные диаграммы в системах никель–углерод и кобальт–углерод // Известия вузов. Черная металлургия. 1964. № 1. С. 164–166.
15. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
16. Панов В.С., Чувилин А.М., Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учеб. пособие для вузов. М.: МИСИС, 2011. 428 с.
17. Исаев Б.А., Бурханов А.Р. Исследование структуры стали У8А после электромеханической обработки // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 518–524. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.518.
18. Дручинина О.А., Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю. Использование автоматической системы анализа микротвердости для оценки глубины азотированного слоя на стали Р6М5 // Вестник ТГУ. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 1194–1197.
19. Гурьев А.М. Повышение эксплуатационных характеристик спеченных керамических W–Co материалов одновременным диффузионным насыщением бором, хромом и титаном // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 10. С. 16–21. DOI: 10.17513/mjpf.12409.

References

1. Zhao J., He J., Zhi Qing H., Lorenz R. Microstructure evolution in immiscible alloys during rapid directional solidification. *Zeitschrift fur metallkunde*, 2004, vol. 95, pp. 362–368. DOI: 10.3139/146.017967.
2. Dvoretzkaya E.V., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Koplak O.V., Morgunov R.B. Magnetron sputtering of the iron shell and microinclusions in microwires PrDyFeCoB. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 08, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
3. Vershinin G.A., Panova T.V. Distribution analysis of impurity atoms in binary systems after high-speed solidification of the melt. *International research journal*, 2015, no. 8 (39). Available at: <https://research-journal.org/archive/8-39-2015-september/> (accessed: April 08, 2023).
4. Stasiak T., Oleszak D., Fraczkiewicz A. Effects of solidification condition on microstructure and properties of high-entropy alloys from the CoCrFeMnNi family. *JOM*, 2022, vol. 74, pp. 4842–4842. DOI: 10.1007/s11837-022-05543-2.
5. Korolev D.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Calculation of the temperature dependence of the magnetization of sintered materials Pr–Dy–Fe–Co–B using molecular field approximation theory. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 4. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-42-52.
6. Tamizifar H., Hadian A.M., Tamizifar M. The comparison between boron carbide (B₄C) with other common inhibitors on physical and mechanical properties of WC/Co. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 2012, vol. 5, pp. 102–110. DOI: 10.1142/S2010194512001900.
7. Davies I.J., Nozue A., Nakabayashi S., Okubo T. Fracture behaviour of boride-dispersed composites fabricated by hot-pressing amorphous Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ powder. *Journal of materials science*, 1998, vol. 33 (19), pp. 4727–4732. DOI: 10.1023/A:1004441205253.
8. Perez N.L., Place T.A. X-ray diffraction of a heat-treated rapidly solidified Ni₃₅Mo₃₅Fe₉B₂ alloy. *Journal of materials science letters*, 1990, vol. 9, pp. 940–942.
9. Kablov E.N., Lukina E.A., Zavodov A.V., Efimochkin I.Yu. The formation of structure in ultrafine WC–Co carbide material in the presence of inhibitory additives. *Trudy VIAM*, 2020, no. 4–5 (88), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
10. Mégret A., Vitry V., Delaunoy F. The effect of boron-doped cobalt additions on mechanical properties of a recycled WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, vol. 111, art. 106098. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106098.

11. Serov M.M., Betsofen S.Ya., Patrushev A.Yu., Ashmarin A.A., Gordeeva M.I. Influence of high-speed solidification of the melt on the structural characteristics of the Co–6TiC alloy. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2022, no. 11, art. 01. DOI: 10.31044/1814-4632-2022-11-2-9.
12. Farafonov D.P., Migunov V.P., Degovec M.L., Aleshina R.Sh. Porous-fibrous metallic material for sound-absorbing structures of aircraft GTE. *Trudy VIAM*, 2016, no. 4 (40), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-1-1.
13. Farafonov D.P., Serov M.M., Patrushev A.Yu., Leshchev N.E., Yaroshenko A.S. Metal fibers for new aircraft engine materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-23-34.
14. Miroshnichenko I.S., Sergeev G.A., Galushko I.M. Metastable diagrams in nickel–carbon and cobalt–carbon systems. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 1964, no. 1, pp. 164–166.
15. Lyakishev N.P. *State diagrams of double metallic systems*: reference book in 3 vols: Moscow: Mashinostroenie, 1996, vol. 1, 992 p.
16. Panov V.S., Chuvilin A.M., *Technology and properties of sintered hard alloys and products made from them*: a textbook for univ. Moscow: MISIS, 2011, 428 p.
17. Isaev B.A., Burkhanov A.R. Study of the structure of U8A steel after electromechanical treatment. *Zapiski Gornogo instituta*, 2018, vol. 233, pp. 518–524. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.518.
18. Druchinina O.A., Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu. Using an automatic microhardness analysis system to assess the depth of the nitrided layer on R6M5 steel. *Vestnik TSU*, 2010, vol. 15, is. 3, pp. 1194–1197.
19. Guryev A.M. Improving the performance characteristics of sintered ceramic W–Co materials by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2018, no. 10, pp. 16–21. DOI: 10.17513/mjpf.12409.

Информация об авторах

Серов Михаил Михайлович, доцент, д.т.н., ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», mai@mai.ru

Бецофен Сергей Яковлевич, профессор, д.т.н., ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», mai@mai.ru

Патрушев Александр Юрьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Michael M. Serov, Docent, Doctor of Sciences (Tech.), FSBEI of HE «Moscow Aviation Institute (National Research University)», mai@mai.ru

Sergey Ya. Betsofen, Professor, Doctor of Sciences (Tech.), FSBEI of HE «Moscow Aviation Institute (National Research University)», mai@mai.ru

Alexander Yu. Patrushev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 11.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 14.09.2023.

The article was submitted 11.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 14.09.2023.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАРАНТИЙНОГО СРОКА ХРАНЕНИЯ ПРЕПРЕГА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛИИМИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

М.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, А.С. Бойчук¹

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

Аннотация. Исследовано влияние условий и продолжительности хранения на характеристики препрега на основе расплавленного термореактивного полиимидного связующего марки ВС-51 и высокотемпературного углепластика на его основе. Определен гарантийный срок хранения препрега в диапазоне температур от $-(18\pm 5)$ до $+(20\pm 5)$ °С. Полиимидное связующее, армирующий углеродный наполнитель, препрег и углепластик изготовлены на технологической базе НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидное связующее, препреги, условия хранения, гарантийный срок хранения

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Бойчук А.С. Определение гарантийного срока хранения препрега высокотемпературного полиимидного углепластика // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.

Scientific article

DETERMINATION OF THE GUARANTEED SHELF LIFE OF HIGH-TEMPERATURE POLYIMIDE CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC PREPREG

M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, A.S. Boychuk¹

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

Annotation: The influence of conditions and duration of storage on the characteristics of a prepreg based on a melted thermosetting polyimide binder grade VS-51 and high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on it are studied. In accordance with the data obtained, the guaranteed shelf life of the prepreg was determined in the temperature range from $-(18\pm 5)$ to $+(20\pm 5)$ °C. The binder, reinforcing carbon filler, prepreg and carbon fiber reinforced plastics were manufactured at the technological base of the NRC «Kurchatov Institute» – VIAM.

Keywords: polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binder, prepregs, storage conditions, guaranteed shelf life

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Boychuk A.S. Determination of the guaranteed shelf life of high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic prepreg. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.

Введение

Для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) применяются различные компоненты и технологические решения, выбираемые в зависимости от поставленных задач. Современное производство элементов конструкций из ПКМ в значительной степени ориентируется на препреговую технологию [1–7].

Препрег представляет собой материал-полуфабрикат, получаемый пропиткой армирующей волокнистой основы (лент, жгутов, тканей) дозированным количеством равномерно распределенного полимерного связующего. Полученные таким образом большие листы или рулоны готового к переработке материала позволяют выпускать крупногабаритные изделия различной формы. Препрег, изготовленный на специальных пропиточных установках, характеризуется высоким качеством пропитки наполнителя связующим, минимальными механическими повреждениями наполнителя, равномерным «наносом» связующего при оптимальном процентном содержании связующего в препреге. При использовании расплавных связующих количество растворителя минимизировано, что обеспечивает получение ПКМ с низкой пористостью и экологичность их производства. Использование современных автоматизированных линий позволяет добиться содержания связующего в препрегах с разбросом, не превышающим $\pm 3\%$, что достигается точностью выставления зазоров между валами пропиточной машины. Применение препрега с минимальной липкостью позволяет автоматизировать процесс его переработки методами намотки и выкладки, сделать технологически «чистыми» процессы ручной выкладки сложных изделий, проводить автоматизированный раскрой препрега на станках с программным управлением [8–14].

В настоящее время остаются актуальными исследования, направленные на совершенствование сложного и многостадийного технологического процесса изготовления препрегов и повышение их качества. Так, представленная в работе [15] система управления позволяет добиться стабильных показателей качества препрега за счет снижения до 2 % отклонений температур предварительной подсушки армирующего наполнителя и термической обработки препрега на узлах пропиточной машины.

При разработке препрега важным параметром является его срок годности в различных условиях. Гарантийным принято считать срок хранения, в течение которого изготовленные заранее полуфабрикаты хранятся без ухудшения технологических характеристик. В зависимости от вида применяемого полимерного связующего и условий хранения препрега технологичность промышленно выпускаемых препрегов может сохраняться от 10 сут до 12 мес [8, 9]. Минимальный срок годности препрега должен быть не менее 14 дней, что необходимо для его переработки в условиях цеха. Как правило, максимально возможный срок хранения обеспечивается в условиях морозильной камеры при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом важным фактором является обеспечение герметичности упаковки препрега во избежание попадания конденсационной влаги [16].

Ухудшение характеристик ПКМ имеет сложную физико-химическую природу и может быть связано с самопроизвольным отверждением, испарением летучих веществ, сорбцией влаги и т. д. Основной причиной изменения свойств препрегов при хранении является протекание в полимерном связующем химических реакций, скорость которых зависит от температуры хранения. В процессе хранения контролируют изменение реакционной способности и технологических свойств препрегов, таких как содержание связующего, летучих веществ; липкость и др., а также исследуют ПКМ, получаемые на основе препрега. Критерии оценки качества препрегов выбирают в процессе разработки материала, в ходе которой определяют перечень нормированных показателей его качества [17–19].

В связи с этим одной из практически значимых задач, решаемых исследователями, является разработка препрегов с увеличенным сроком годности, предназначенных

для получения ПКМ различного назначения. Например, в работе [20] показано, что увеличению срока хранения препрега может способствовать пространственное разделение функциональных групп отвердителя и олигомера при отдельном нанесении компонентов или введение «барьерного» полимера, замедляющего диффузионные процессы.

Наиболее часто жизнеспособность связующих отождествляют с временем гелеобразования, в момент которого они теряют текучесть, в результате чего резко снижается их способность к дальнейшей переработке. Максимальное время гелеобразования является верхним пределом жизнеспособности полимерной композиции и зависит от процесса структурирования полимера с образованием сетки связей. На практике препреги теряют способность к переработке задолго до достижения верхнего предела жизнеспособности из-за существенного повышения вязкости связующего вплоть до перехода в стеклообразное состояние.

В работе [19] исследованы свойства препрега электропроводящего покрытия на основе полициануратного связующего ВСЦ-14 с добавлением наномодификаторов (астраленов и терморасширенного графита) и углеродной ткани. Температуру стеклования (T_g) препрега определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При значениях T_g ниже оптимального диапазона (от -15 до $+2$ °C) препрег может обладать чрезмерной липкостью, а при значениях выше – связующее в препреге близко к охрупчиванию с последующим осыпанием. Установленный по результатам исследования срок хранения при температуре от -8 до $+5$ °C составил: для препрега без добавок – до 8 мес, для препрега с наночастицами: астралена – до 5 мес, терморасширенного графита – до 1 мес.

При определении срока годности препрега на основе фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М и стеклоткани использованы различные методы [17]. Исследованы параметры отверждения (методом дифференциальной сканирующей калориметрии) и время гелеобразования связующего в препреге (ультразвуковым методом) после хранения в условиях цеха ($1-4$ мес при температуре 20 ± 2 °C) и холодильной камеры ($1-6$ мес при температуре 3 ± 2 °C). Показано, что время гелеобразования связующего в процессе хранения сокращается: в холодильной камере в течение 6 мес – незначительно (с 57 до 43 мин); в условиях цеха в течение 4 мес – с 57 до 17 мин. Тепловой эффект реакции отверждения также снижается и зависит от условий хранения (рис. 1).

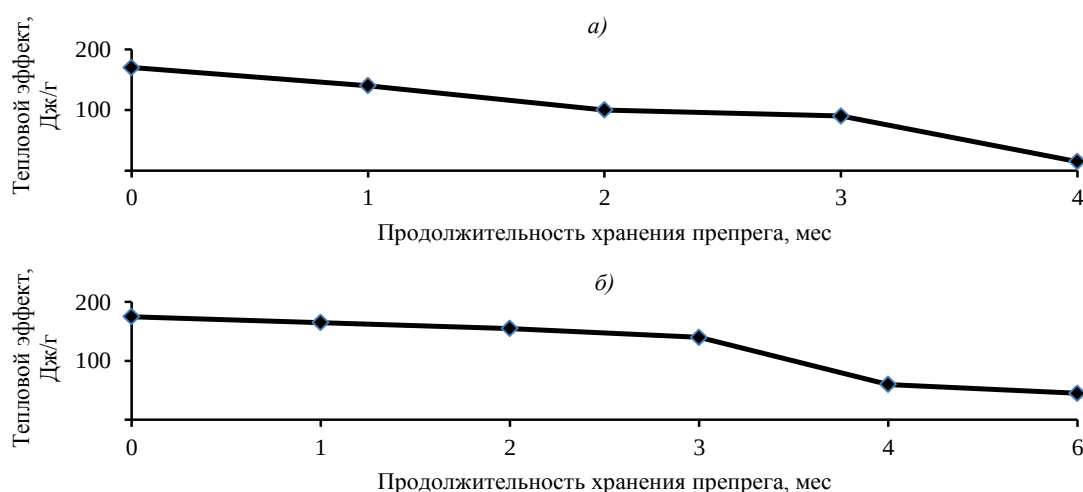


Рис. 1. Влияние условий и сроков хранения на тепловой эффект реакции отверждения связующего ВСФ-16М в составе препрега [17]: а – в условиях цеха; б – в условиях холодильной камеры

Резкое изменение теплового эффекта для препрега, хранившегося в условиях холодильной камеры, начинается после 4 мес, а для препрега, хранившегося в условиях цеха, – уже после 2 мес. Данные по реакционной активности препрегов при хранении в сочетании с исследованием физических и механических свойств ПКМ позволяют определить гарантийные сроки хранения препрега [21].

В настоящее время одним из актуальных направлений исследований является разработка высокотемпературных ПКМ, предназначенных для применения в составе теплонагруженных конструкций. К таким материалам относятся ПКМ на основе полиимидных связующих типа PMR. Наиболее распространенные полиимидные связующие для изготовления препрегов используют в виде растворов, где в качестве растворителей выступают достаточно агрессивные и химически небезопасные соединения. Гарантийный срок хранения таких препрегов определяют разработчики. Особенности процессов отверждения полиимидных связующих не позволяют использовать стандартные методы термического анализа, широко применяемые при исследовании традиционных терморезактивных связующих (эпоксидных, фенольных и др.) [22–28].

В работе [29] исследовано влияние хранения препрегов на основе растворных полиимидных связующих типа PMR и углеродных наполнителей: тканого – из углеродного волокна Thornel T-300 3K (фирма Union Carbide's) и однонаправленного – в виде углеродного жгута A-S 10K (фирма Hercules Inc.). В зависимости от условий хранения получены следующие результаты:

- при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 12 мес для препрегов на основе связующего PMR-15/T-300 изменений не зафиксировано;
- при температуре $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 9 мес в препреге на основе связующего PMR-15/A-S внешний (поверхностный) слой в рулоне «приплавился» к смежному слою бумаги, что свидетельствует о непригодности данного материала для дальнейшего использования;
- при температуре $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 2 мес препрег на основе связующего PMR-II/A-S был годен.

В работе [30] показано, что на срок годности полиимидных связующих могут существенно влиять входящие в их состав растворители: метанол, изопропанол и др. (рис. 2).

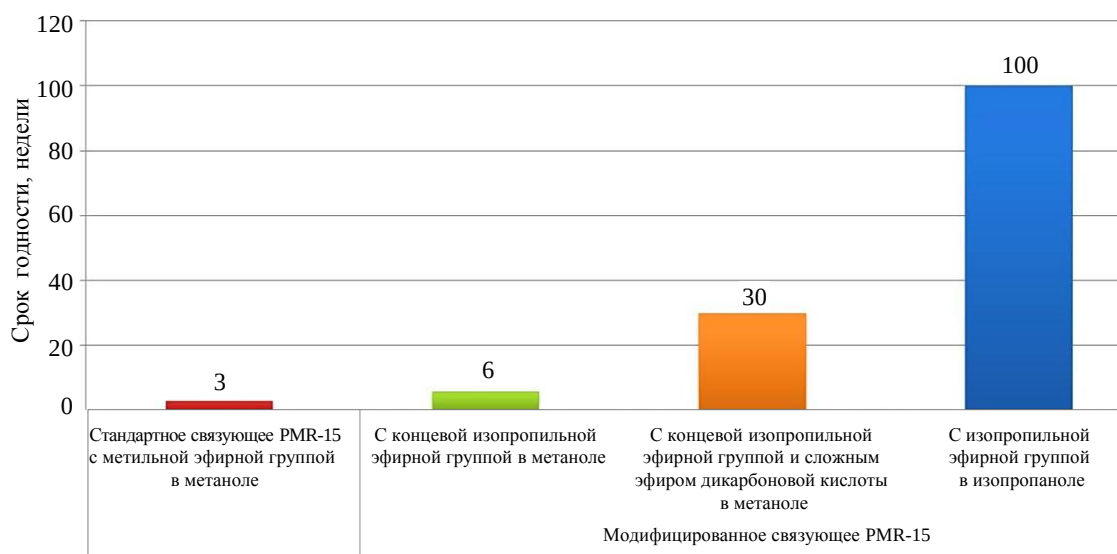


Рис. 2. Срок хранения полиимидных связующих типа PMR-15 в зависимости от состава и используемого растворителя [30]

В табл. 1 приведены сроки годности наиболее широко применяемых современных термореактивных полиимидных связующих и препрегов на их основе, выпускаемых зарубежными производителями.

Таблица 1

Сроки годности промышленно выпускаемых за рубежом термореактивных полиимидных связующих и препрегов на их основе [31–36]

Связующее (производитель)	Срок годности при температуре хранения	
	–18 °С	21–25 °С
Avimid®R, Avimid®RB (Cytec Solvay)	12 мес	14 дней
Cycom®2237 (Cytec Solvay)	12 мес	Н/д
RS-51 (Toray Advanced Composite)	6 мес	10 дней
TC890 (Toray Advanced Composite)	12 мес	14–30 дней
PETI-365E (Ube Industries Ltd.)	3 мес	Н/д
Примечание. Н/д – нет данных.		

В данной статье представлены результаты определения гарантийного срока хранения препрега высокотемпературного углепластика на основе расплавного термореактивного полиимидного связующего ВС-51 разработки и производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [37].

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

Материалы и методы

Объектом исследования в данной работе являлся препрег высокотемпературного углепластика на основе расплавного термореактивного полиимидного связующего ВС-51 и равнопрочной углеродной ткани ВТкУ-2.200 с поверхностной плотностью 200 г/м², а также углепластик на основе данного препрега (рис. 3).

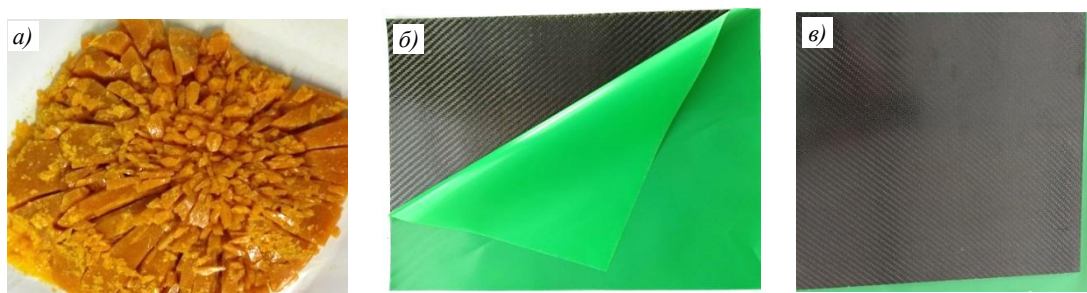


Рис. 3. Связующее ВС-51 (а), препрег (б) и углепластик (в) на его основе

Препрег получали на автоматизированной пропиточной установке. Плиты углепластика изготавливали отверждением в высокотемпературном автоклаве, оснащенном азотной станцией, с последующим постотверждением в термошкафу в среде кислорода воздуха. Образцы углепластика получали на отрезном и фрезерно-гравировальном станках.

Препреги хранили в различных условиях:

- в помещении при температуре 20±5 °С;
- в холодильной камере при температуре 0–5 °С;
- в морозильной камере при температуре –(18±5) °С.

После хранения в указанных условиях исследовали свойства препрега и углепластика на его основе.

В препреге массовую долю связующего и содержание растворимой смолы определяли по ГОСТ Р 56796–2015, содержание летучих веществ – по ГОСТ Р 56789–2015 (при температуре 170 °С в течение 15 мин), текучесть смолы – по ГОСТ 32660–2014 (при температуре 175 °С и давлении 0,7 МПа в течение 30 мин).

Для углепластика содержание связующего и толщину монослоя определяли по ГОСТ Р 56682–2015 (метод II), плотность – по ГОСТ 15139–69 (метод гидростатического взвешивания), температуру стеклования – по ГОСТ Р 56753–2015, прочность и модуль упругости при растяжении – по ГОСТ Р 56785–2015, прочность при сжатии – по ГОСТ Р 56812–2015, прочность и модуль упругости при статическом изгибе – по ГОСТ Р 56805–2015.

Реологические характеристики связующего в препреге определяли методом термомеханического анализа при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц в интервале температур от 20 до 300 °С в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин.

Наличие крупных несплошностей (дефектов) в отформованных плитах определяли методом неразрушающего контроля – ультразвуковым эхо-импульсным методом на автоматизированной ультразвуковой иммерсионной установке. Плиты сканировали с использованием фокусированного иммерсионного преобразователя с центральной частотой 5 МГц, диаметром пьезопластины 0,5 дюйма и фокусным расстоянием 1,5 дюйма. Исследования проводили при чувствительности, эквивалентной выявлению искусственного отражателя диаметром 5 мм. Для дополнительного анализа результаты сканирования записывали в виде С-сканов по величине амплитуды эхо-сигналов, отраженных от донной поверхности плиты, – донных эхо-сигналов (рис. 4).

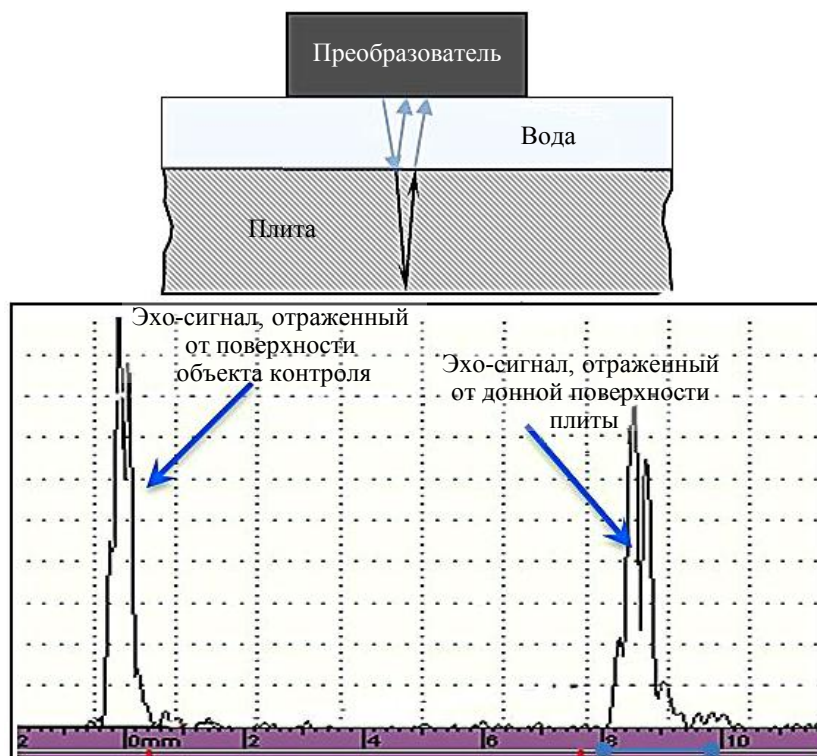


Рис. 4. Отображение донного эхо-сигнала на экране дефектоскопа

Результаты и обсуждение

По техническим условиям гарантийный срок хранения полиимидного связующего ВС-51 составляет: 6 мес при температуре не выше -10°C ; не менее 3 мес при температуре от -10 до $+25^{\circ}\text{C}$. Однако сроки хранения связующего в составе препрега могут отличаться от сроков хранения, заявленных в технических условиях. Это связано с рядом факторов, одним из которых является разогрев связующего – как предварительный перед пропиткой (при температуре $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$), так и в процессе пропитки (при перемешивании в коутере, на нагревательных плитах и обогреваемых ламинаторах при температурах до 115°C).

Для оценки сроков хранения препрегов на основе традиционных термореактивных связующих (эпоксидные, фенольные, цианэфирные, бисмалеинимидные и т. д.) можно использовать такие методы, как термический анализ, определение изменения липкости, физических свойств препрегов и углепластиков на их основе. Однако применение термических методов анализа, в частности дифференциальной сканирующей калориметрии, для оценки качества препрега на основе полиимидного связующего ВС-51 затруднено из-за специфики отверждения, поэтому в первую очередь исследованы его технологические свойства.

Для выявления наиболее чувствительной характеристики проведено ускоренное старение препрега: образцы термостатировали при повышенной температуре (70°C) в течение 8, 13, 18 и 23 ч. Свойства препрега определяли после каждого периода выдержки (табл. 2).

Таблица 2

Технологические свойства (средние значения) препрега углепластика на основе полиимидного связующего ВС-51 после ускоренного старения при температуре 70°C

Продолжительность старения препрега, ч	Массовая доля, %			Текущность смолы, %	
	связующего	летучих веществ	растворимой смолы	с летучими	без летучих
В исходном состоянии	45,7	7,3	93,7	30,6	23,3
8	45,6	6,7	91,2	29,8	22,9
13	45,4	5,8	87,3	25,9	19,5
18	45,8	4,2	82,2	19,6	15,4
23	46,0	2,7	78,5	12,3	9,6

Наиболее чувствительными характеристиками препрега, существенно изменяющимися в процессе ускоренного старения, являются массовая доля летучих веществ и текущность смолы. Так, после 23 ч воздействия повышенной температуры количество летучих веществ в препреге снизилось в 2,7 раза, текущность смолы – в 2,5 раза, а содержание растворимой смолы снизилось всего на 16 %.

В дальнейших исследованиях для оценки технологических свойств препрега в процессе хранения определяли массовую долю связующего и летучих веществ, а также текущность смолы.

Зависимость технологических свойств от сроков и условий хранения исследовали на трех партиях препрега углепластика. Для всех партий получены практически одинаковые значения массовой доли летучих веществ и текущести смолы, что позволило их объединить и привести усредненные значения по трем партиям (табл. 3).

Таблица 3

**Технологические свойства* препрега углепластика
на основе полиимидного связующего ВС-51 после хранения в различных условиях**

Условия хранения препрега	Срок хранения препрега, мес	Массовая доля, %		Текучесть смолы (с летучими), %
		связующего	летучих веществ	
В исходном состоянии	—	<u>42,9–46,1</u> 44,8	<u>6,9–7,6</u> 7,1	<u>28,4–32,2</u> 30,8
В помещении при температуре 20±5 °С	2	<u>42,4–44,5</u> 43,8	<u>6,7–7,1</u> 6,8	<u>30,1–31,7</u> 30,9
	3	<u>43,5–45,6</u> 44,3	<u>6,2–7,0</u> 6,5	<u>28,7–30,8</u> 29,4
	4	<u>43,8–45,1</u> 44,5	<u>5,9–6,8</u> 6,4	<u>25,3–26,5</u> 26,0
	6	<u>43,6–44,5</u> 44,1	<u>3,5–4,9</u> 4,2	<u>19,7–21,8</u> 21,2
	10	<u>43,3–43,9</u> 43,7	<u>0,6–1,1</u> 0,7	<u>8,3–11,7</u> 10,8
В холодильнике при температуре 0–5 °С	3	<u>43,1–44,4</u> 43,8	<u>7,1–7,8</u> 7,5	<u>29,6–32,9</u> 30,9
	4	<u>43,5–45,5</u> 44,8	<u>7,0–7,4</u> 7,2	<u>29,8–32,4</u> 31,0
	6	<u>43,4–44,6</u> 44,1	<u>7,0–7,2</u> 7,1	<u>29,6–31,4</u> 30,4
	10	<u>43,1–45,2</u> 44,0	<u>6,8–7,1</u> 7,0	<u>28,8–32,1</u> 30,1
	12	<u>42,5–44,4</u> 43,3	<u>6,8–7,1</u> 6,9	<u>27,8–29,4</u> 28,7
В морозильной камере при температуре –(18±5) °С	3	<u>42,9–44,5</u> 43,5	<u>7,1–7,4</u> 7,2	<u>30,3–33,7</u> 32,4
	6	<u>44,7–46,0</u> 45,6	<u>7,3–7,3</u> 7,3	<u>30,2–32,2</u> 31,5
	10	<u>42,5–43,9</u> 43,2	<u>6,9–7,3</u> 7,1	<u>29,3–30,6</u> 30,1
	12	<u>43,7–44,2</u> 43,4	<u>6,5–7,1</u> 6,8	<u>27,5–30,2</u> 28,6
	15	<u>43,7–45,0</u> 44,2	<u>5,8–7,2</u> 6,4	<u>26,5–29,4</u> 27,2

* В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

Изменение текучести смолы в препреге углепластика при хранении в различных условиях представлено на рис. 5.

При хранении в морозильной камере при температуре –(18±5) °С и в холодильнике при температуре 0–5 °С технологические свойства препрега практически не меняются. Это позволяет прогнозировать длительные сроки (до 10–12 мес) хранения препрега на полиимидном связующем ВС-51 при пониженных температурах. При хранении в помещении при температуре 20±5 °С в течение 3 мес технологические свойства препрега остаются практически без изменений. После 4 мес хранения массовая доля летучих веществ и текучесть смолы уменьшились на 12–15 %. Такие изменения не критичны, но уже наметилась тенденция к ухудшению указанных характеристик и через 6 мес хранения значения данных показателей уменьшились на 31–41 %.

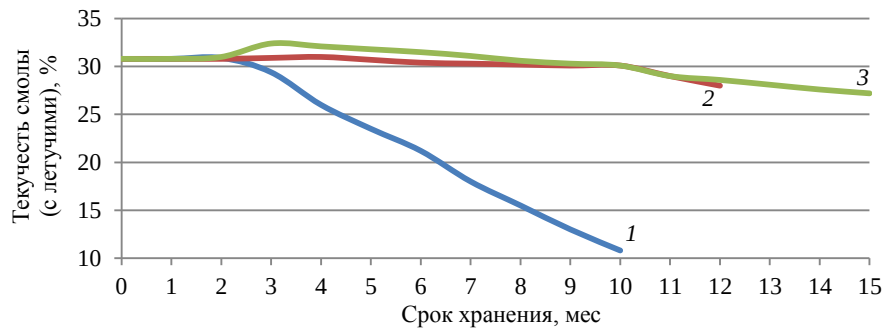


Рис. 5. Изменение текучести смолы (средние значения) в препреге углепластика на основе полиимидного связующего ВС-51 в зависимости от условий и сроков хранения: 1 – в помещении; 2 – в холодильнике; 3 – в морозильной камере

Более длительный срок хранения препрега (без изменения технологических свойств) на полиимидном связующем ВС-51 при температуре 20 ± 5 °С по сравнению с зарубежными препрегами на полиимидных связующих (табл. 1) связан с тем, что рассматриваемые зарубежные препреги изготовлены по растворной технологии. При хранении и работе с таким препрегом при комнатной температуре в результате испарения растворителя увеличивается количество нерастворимой смолы и снижается ее реакционная активность, что в дальнейшем ухудшает свойства материала.

Для подтверждения способности к переработке препрега после длительного хранения методом термомеханического анализа в условиях динамического нагрева определены температурный интервал плавления и значения вязкости связующего ВС-51 в препреге. На рис. 6 приведены кривые термомеханического анализа исходного препрега и после хранения в течение 12 мес в морозильной камере при температуре $-(18 \pm 5)$ °С и в холодильнике при температуре $0-5$ °С, а также в течение 4 мес в помещении при температуре 20 ± 5 °С.

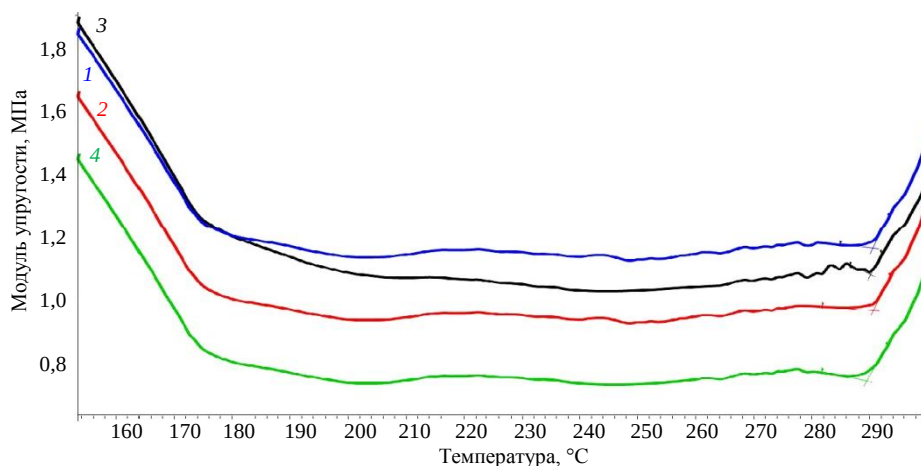


Рис. 6. Кривые термомеханического анализа при динамическом нагреве препрега на основе полиимидного связующего ВС-51 после хранения: 1 – исходный препрег; 2 – 4 мес в помещении; 3 – 12 мес в холодильнике; 4 – 12 мес в морозильной камере

Для всех исследованных образцов препрегов (как исходного, так и после длительного хранения) температурный интервал образования расплава имидопласта, сформированного на первой стадии отверждения полиимидного связующего [38], с минимальной вязкостью составляет $210-290$ °С.

Результаты термического анализа и стабильность технологических свойств препрега углепластика на основе полиимидного связующего ВС-51 при длительном хранении (табл. 3) подтверждают возможность изготовления углепластика по разработанному режиму без корректировки параметров формования.

Параллельно с оценкой технологических свойств препрегов в процессе хранения исследованы свойства углепластика на их основе. После хранения препрегов в различных условиях при одном технологическом режиме изготовлены углепластики и исследованы их физические и упруго-прочностные свойства.

В табл. 4 приведены значения физических свойств углепластика, изготовленного из препрега на основе полиимидного связующего ВС-51, после хранения препрега в различных условиях.

Таблица 4

Физические свойства (средние значения) углепластика из препрега, хранившегося в различных условиях

Условия хранения препрега	Срок хранения препрега, мес	Массовая доля связующего, %	Плотность, г/см ³	Толщина монослоя, мм	Температура стеклования, °С
В исходном состоянии	–	34,5	1,562	0,193	363
В помещении при температуре 20±5 °С	2	33,8	1,564	0,191	–
	3	34,1	1,564	0,193	364
	4	35,4	1,557	0,195	–
	6	35,2	1,542	0,204	353
В холодильнике при температуре 0–5 °С	6	33,6	1,567	0,189	356
	10	35,0	1,561	0,194	–
	12	34,2	1,559	0,196	361
В морозильной камере при температуре –(18±5) °С	6	34,7	1,565	0,195	–
	12	33,8	1,569	0,192	359
	15	34,8	1,558	0,198	–

Длительное хранение препрега при пониженной температуре не сказывается на качестве изготовленных из него углепластиков, что подтверждают значения плотности и толщины монослоя, равные значениям данных показателей для углепластика на основе исходного препрега. Плотность углепластика на основе препрега, хранившегося в помещении при температуре 20±5 °С в течение 6 мес, снизилась, а толщина монослоя увеличилась, что свидетельствует об ухудшении упрессовки материала и, возможно, увеличении пористости вследствие старения препрега. Температура стеклования при этом не изменилась.

Плиты углепластика, изготовленные из препрега после длительного хранения, исследованы ультразвуковым эхо-импульсным методом. Крупных дефектов в отформованных плитах не обнаружено. Дополнительно проанализированы С-сканы плит углепластика по величине амплитуды донных эхо-сигналов (рис. 7), которые представляют собой цветное изображение результатов контроля плиты на виде сверху с разрешением 1×1 мм. Каждая точка цветовой палитры от фиолетового до красного соответствует величине амплитуды донного эхо-сигнала от 0 до 100 %.

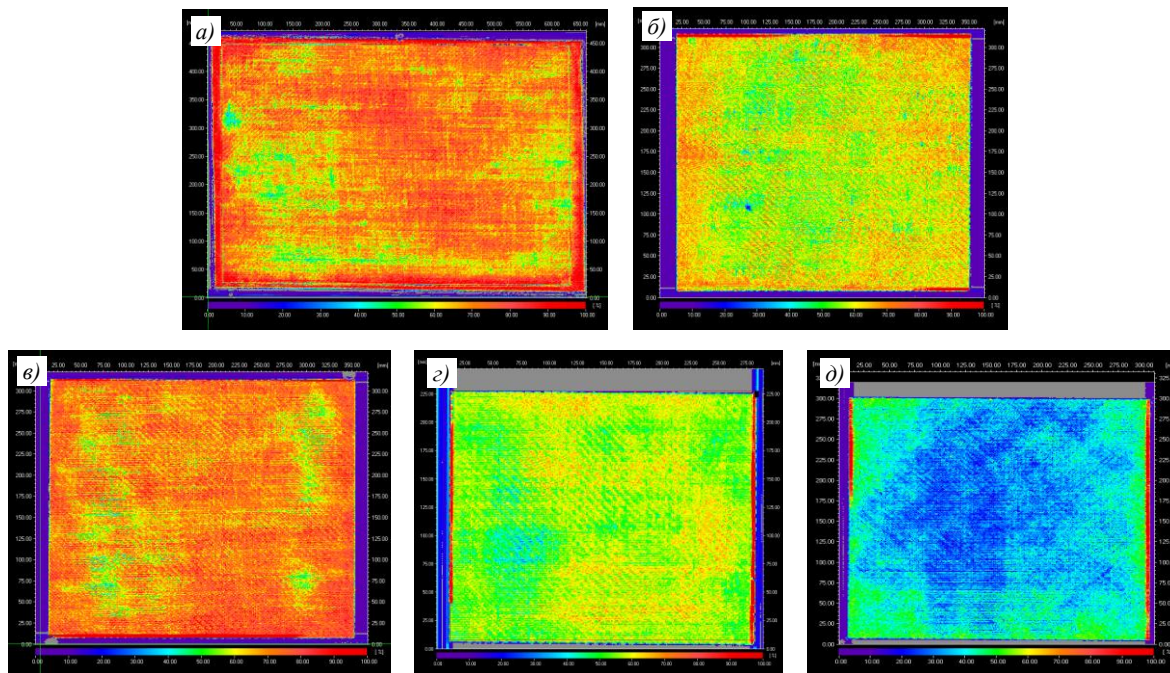


Рис. 7. С-сканы плит углепластика на основе полиимидного связующего BC-51 из препрега после хранения: *a* – исходный препрег; *б* – 12 мес в холодильнике; *в* – 12 мес в морозильной камере; *г* – 3 мес в помещении; *д* – 6 мес в помещении

В зависимости от условий и срока хранения препрега до формования плит меняется величина амплитуд донных эхо-сигналов. Снижение величины амплитуды донного эхо-сигнала при отсутствии крупных дефектов может свидетельствовать о наличии в плитах множества мелких несплошностей (пористости) [39, 40]. Чем больше это снижение (ближе к фиолетовому цвету на С-скане), тем больше может быть доля пористости в материале плиты. Так, величина амплитуды донного эхо-сигнала по всей плите, изготовленной из исходного препрега (рис. 7, *a*), составляет от 70 до 100 % (от оранжевого до красного цвета), что соответствует близкой к нулю пористости. Величина амплитуды донных эхо-сигналов в некоторых зонах плиты из препрега, хранившегося в холодильнике и морозильной камере в течение 12 мес (рис. 7, *б*, *в*), снижается не более чем на 4 дБ (зеленый цвет) по сравнению с показателями плиты из исходного препрега, что может свидетельствовать о появлении незначительной пористости (не более 0,5 %). Снижение амплитуды донного эхо-сигнала в некоторых зонах плиты из препрега, хранившегося в помещении в течение 3 мес (рис. 7, *г*), также не превышает 4 дБ. Соответственно, пористость в этом месте если и повысилась, то не более чем на 0,5 %. Для плит из препрега, хранившегося в помещении в течение 6 мес (рис. 7, *д*), в отдельных зонах наблюдается уже ощутимое снижение донного эхо-сигнала (синий цвет) – до 12 дБ относительно показателей плиты из исходного препрега, что может свидетельствовать о появлении пористости в плите ≥ 2 %.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- при хранении препрега в холодильнике и морозильной камере в течение 12 мес пористость в отформованных плитах практически не появилась по сравнению с плитами из исходного препрега;
- при хранении препрега в помещении в течение 3 мес изменения также не зафиксированы;
- при хранении препрега в помещении в течение 6 мес в отформованной плите появляется пористость, что в дальнейшем отразится на свойствах углепластика.

Данные неразрушающего контроля плит ультразвуковым методом согласуются с результатами исследований физических свойств углепластиков (табл. 4), подтвердившими снижение плотности и увеличение толщины монослоя и, как следствие, увеличение пористости в углепластике из препрега, хранившегося в помещении в течение 6 мес.

В табл. 5 и 6 приведены упруго-прочностные свойства углепластика, изготовленного из хранившегося в различных условиях препрега на основе полиимидного связующего ВС-51.

Таблица 5

Свойства углепластика из препрега, хранившегося при температуре 20 ± 5 °С

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств* углепластика из препрега со сроком хранения				
		в исходном состоянии	2 мес	3 мес	4 мес	6 мес
Прочность при растяжении, МПа	23±3	$\frac{880-980}{900}$	–	$\frac{800-910}{860}$	$\frac{810-910}{860}$	$\frac{780-900}{840}$
	320	$\frac{780-860}{820}$	–	$\frac{730-810}{780}$	$\frac{740-810}{780}$	$\frac{730-900}{790}$
Модуль упругости при растяжении, ГПа	23±3	$\frac{60-65}{62}$	–	$\frac{61-66}{63}$	$\frac{56-67}{61}$	$\frac{55-60}{58}$
Прочность при статическом изгибе, МПа	23±3	$\frac{730-810}{770}$	$\frac{700-800}{760}$	$\frac{720-830}{760}$	$\frac{540-770}{650}$	$\frac{590-660}{620}$
	320	$\frac{520-610}{570}$	$\frac{520-580}{550}$	$\frac{550-660}{610}$	$\frac{540-640}{600}$	$\frac{440-550}{480}$
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	23±3	$\frac{55-61}{58}$	$\frac{56-59}{58}$	$\frac{57-62}{59}$	$\frac{52-55}{53}$	$\frac{53-54}{54}$
	320	$\frac{54-62}{57}$	$\frac{55-57}{56}$	$\frac{58-58}{58}$	$\frac{52-56}{52}$	$\frac{51-55}{53}$
Прочность при сжатии, МПа	23±3	$\frac{415-490}{450}$	$\frac{425-530}{470}$	$\frac{425-525}{475}$	–	$\frac{320-440}{360}$
	320	$\frac{290-360}{330}$	$\frac{315-400}{350}$	$\frac{370-440}{410}$	–	$\frac{275-400}{340}$

* В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

При старении изменение свойств связующего в составе препрега (за которые в большей или равной степени отвечает связующее или состояние границы раздела) наиболее наглядно проявляется при таких испытаниях, как изгиб или сжатие.

Снижение прочности при растяжении (характеристика, за которую в гораздо большей степени отвечает наполнитель) как при комнатной температуре, так и при температуре 320 °С для углепластика из препрега, хранившегося в помещении при температуре 20 ± 5 °С в течение 6 мес, не превышает 6,6 % (табл. 5).

Прочность углепластика при статическом изгибе изменяется уже после 4 мес хранения препрега при комнатной температуре, а прочность углепластика из препрега, хранившегося 6 мес, снизилась на 21 % (рис. 8). При использовании препрега, хранившегося 6 мес, прочность углепластика при сжатии при температуре испытаний 23 ± 3 °С также снижается на 20 % (рис. 9).

После 12 мес хранения препрега при пониженных температурах (холодильник, морозильная камера) упруго-прочностные свойства углепластика на его основе сохранялись на 86–100 % при одинаковом уровне плотности и толщины монослоя (табл. 6).

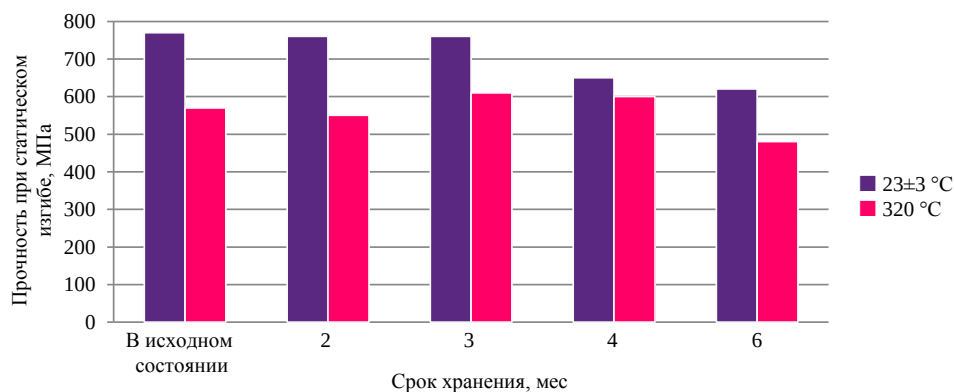


Рис. 8. Прочность при статическом изгибе углепластика из препрега, хранившегося в помещении при температуре 20±5 °C

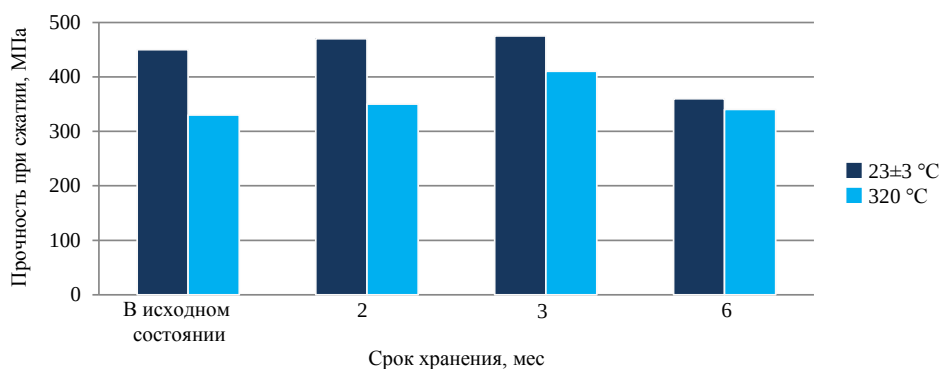


Рис. 9. Прочность при сжатии углепластика из препрега, хранившегося в помещении при температуре 20±5 °C

Таблица 6

Свойства углепластика из препрега, хранившегося при пониженных температурах

Свойства	Температура испытания, °C	Значение свойств* углепластика, хранившегося различное время при температуре					
		в исходном состоянии	0–5 °C			–(18±5) °C	
			6 мес	10 мес	12 мес	12 мес	15 мес
Прочность при растяжении, МПа	23±3	<u>880–980</u> 900	–	<u>870–930</u> 890	<u>830–920</u> 880	<u>800–870</u> 840	–
	320	<u>780–860</u> 820	–	<u>810–890</u> 840	<u>730–770</u> 750	<u>680–730</u> 760	–
Модуль упругости при растяжении, ГПа	23±3	<u>60–65</u> 62	–	<u>62–70</u> 66	<u>60–62</u> 61	<u>58–60</u> 59	–
Прочность при статическом изгибе, МПа	23±3	<u>730–810</u> 770	<u>680–780</u> 720	<u>600–840</u> 690	<u>690–780</u> 730	<u>700–790</u> 750	<u>610–720</u> 690
	320	<u>520–610</u> 570	<u>540–690</u> 590	<u>470–670</u> 610	<u>610–700</u> 650	<u>570–640</u> 610	<u>510–580</u> 550
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	23±3	<u>55–61</u> 58	<u>53–56</u> 55	<u>58–61</u> 60	<u>55–62</u> 59	<u>54–61</u> 57	<u>51–53</u> 52
	320	<u>54–62</u> 57	<u>55–57</u> 56	<u>58–61</u> 59	<u>51–60</u> 55	<u>51–63</u> 56	<u>50–51</u> 50
Прочность при сжатии, МПа	23±3	<u>415–490</u> 450	<u>380–460</u> 435	<u>405–500</u> 450	<u>390–450</u> 420	<u>400–495</u> 470	–
	320	<u>290–360</u> 330	<u>280–415</u> 320	<u>305–435</u> 360	<u>290–370</u> 350	<u>310–415</u> 360	–

* В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

Следует еще раз отметить, что важным фактором является строгое соблюдение условий хранения и подготовки препрега к работе после холодильной или морозильной камеры, прописанных в нормативной документации. Соблюдение правил хранения и обеспечение герметичности упаковки препрега во избежание попадания конденсационной влаги особенно актуально для полиимидных связующих, учитывая особенности их химической природы и высокую чувствительность к влаге [23, 24, 38].

Заключения

Полученные результаты позволяют сделать вывод о длительных сроках хранения препрега на основе расплавленного полиимидного связующего ВС-51 без ухудшения его технологических характеристик и свойств углепластика на его основе: в морозильной камере при температуре $-(18 \pm 5)^\circ\text{C}$ – не менее 12 мес; в холодильнике при температуре $0-5^\circ\text{C}$ – не менее 12 мес; в помещении при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ – не менее 3 мес. Следует отметить, что углепластик из препрега на основе расплавленного полиимидного связующего ВС-51 после его длительного хранения можно изготавливать по разработанному режиму без корректировки параметров формования.

Данные, полученные при хранении препрега на основе расплавленного полиимидного связующего ВС-51 при пониженных температурах (холодильник, морозильная камера) до 12 мес, согласуются с данными по хранению препрегов на основе полиимидных связующих, выпускаемых зарубежными производителями, а срок хранения препрега на основе связующего ВС-51 в помещении существенно превышает срок хранения зарубежных аналогов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.т.н., старшему научному сотруднику Н.В. Антюфеевой за помощь в интерпретации результатов исследований препрега, проведенных методом термомеханического анализа.

Список источников

1. ВИАМ 90 лет: гордимся прошлым, создаем будущее / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2022. 168 с.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
4. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
5. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
7. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
9. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 719 с.

10. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
11. Василевич Ю.В., Горелый К.А., Сахоненко В.М., Сахоненко С.В., Малютин Е.В. Механика препрегов – расчет изделий из армированных композиционных материалов: в 2 ч. / под ред. Ю.В. Василевича. Минск: БНТУ, 2016. Ч. 1. 295 с.
12. Василевич Ю.В., Горелый К.А., Сахоненко В.М., Сахоненко С.В., Малютин Е.В. Механика препрегов – расчет изделий из армированных композиционных материалов: в 2 ч. / под ред. Ю.В. Василевича. Минск: БНТУ, 2016. Ч. 2. 283 с.
13. Доумчариева Ж., Капан С.С. Автоматизация температурного режима пропиточной установки для получения препрега // Технические науки. Сер. 12: Автоматизированные системы управления на производстве. URL: http://www.rusnauka.com/18_NPRT_2017/Tecnic/12_227091.doc.htm (дата обращения: 12.01.2023).
14. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. О технологии изготовления препрега // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 4. С. 26–31.
15. Полякова Л.Ю. Управление технологическим процессом изготовления препрега для изделий авиационной техники: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т, 2007. 170 с.
16. Гуняева А.Г., Вешкин Е.А., Антюфеева Н.В., Панафидникова А.Н., Ефимик В.А. Исследование влияния конденсационной влаги на препрег углепластика на основе растворного эпоксидного связующего и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-80-88.
17. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Оценка влияния длительности и условий хранения на свойства препрега и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-10-10.
18. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В., Абрамов П.А., Сатдинов Р.А. Опыт применения технологического контроля полуфабрикатов из полимерных композиционных материалов // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16. № 6 (2). С. 393–398.
19. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
20. Черемухина И.В. Технологии с регулируемым разделением компонентов связующего и воздействием энергетических полей для создания армированных пластиков с комплексом улучшенных свойств: дис. ... д-ра техн. наук. Саратов: Саратов. гос. технич. ун-т; М.: МИРЭА – Рос. технолог. ун-т, 2022. 348 с.
21. Савицкий Р.С., Галиуллин А.Р., Мантусова О.Ю., Вешкин Е.А. Оценка влияния времени хранения препрега на коробление и свойства ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-48-57.
22. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
23. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе терморективного полиимидного связующего // Вопросы материаловедения. 2020. № 3 (103). С. 89–102. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-103-3-89-102.
24. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
25. Yang S.-Y. Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. 1st ed. Elsevier, 2018. 498 p.
26. Cho D., Drzal L.T. Phenylethynyl-terminated polyimide, exfoliated graphite nanoplatelets, and the composites: an overview // Carbon letters. 2016. Vol. 19. P. 1–11.
27. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization // Journal of Composite Materials. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.

28. Колпачков Е.Д., Вавилова М.И., Курносов А.О., Гуняева А.Г. Стеклопластики на основе термо-реактивных полиимидных связующих // Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». М. ВИАМ, 2020. С. 31–41.
29. Cavano P.J., Winters W.E. Fiber reinforced PMR polyimide composites. Washington, D.C.: NASA Lewis Research Center, 1978. 105 p.
30. Alston W.B. Shelf life of PMR Polyimide monomer solutions and prepregs extended / NASA. Research and Technology, 1999. URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20050192224> (дата обращения: 12.01.2023).
31. Avimid® Polyimide Composite: Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. АЕСМ-00051. URL: <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (дата обращения: 12.01.2023).
32. Avimid® RB Polyimide Composite: Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. АЕСМ-00052. URL: <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d3d9f6997a2145d087bfc9342a8ee61b> (дата обращения: 12.01.2023).
33. CYCOM® 2237 Polyimide Resin System. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. АЕСМ-00034. URL: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (дата обращения: 07.07.2023).
34. Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide // Toray Advanced Composites. URL: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (дата обращения: 01.12.2022).
35. Product TC890 // Toray Advanced Composites. URL: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/mhdR/TC890> (дата обращения: 07.07.2023).
36. High temperature composite materials // UBE Industries Ltd., 2007. URL: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (дата обращения: 07.07.2023).
37. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В., Валуева М.И. Расплавное полиимидное связующее марки ВС-51 для термостойких ПКМ // III Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: ВИАМ, 2018. С. 136–146.
38. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт. Обзор // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Бойчук А.С., Диков И.А., Чертищев В.Ю., Генералов А.С. Определение пористости в монолитных деталях и агрегатах крыла самолета, изготавливаемых из ПКМ, с применением ультразвукового эхо-импульсного метода // Дефектоскопия. 2019. № 1. С. 3–9.
40. Диков И.А., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Генералов А.С. Особенности определения пористости в деталях из ПКМ с применением ультразвукового эхо-импульсного метода контроля // Основные тенденции, направления и перспективы развития методов неразрушающего контроля в аэрокосмической отрасли: материалы X Всерос. конф. «ТестМат». М.: ВИАМ, 2018. С. 65–79.

References

1. VIAM 90 years old: proud of the past, creating the future. Ed. E.N. Kablov. Moscow: NRC “Kurchatov Institute” – VIAM, 2022, 168 p.
2. Kablov E.N. *Trends and guidelines for innovative development of Russia*. 3rd ed. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
3. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
4. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
5. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

6. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
7. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
8. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. *Polymer composite materials: structure, properties, technology*: textbook. Ed. A.A. Berlin. St. Petersburg: Profession, 2008, 560 p.
9. Mikhailin Yu.A. *Fibrous polymer composite materials in technology*. St. Petersburg: Scientific principles and technologies, 2013, 719 p.
10. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
11. Vasilevich Yu.V., Gorely K.A., Sakhonenko V.M., Sakhonenko S.V., Malyutin E.V. *Mechanics of prepregs – calculation of products made of reinforced composite materials*: in 2 parts. Ed. Yu.V. Vasilevich. Minsk: BNTU, 2016, part 1, 295 p.
12. Vasilevich Yu.V., Gorely K.A., Sakhonenko V.M., Sakhonenko S.V., Malyutin E.V. *Mechanics of prepregs - calculation of products made of reinforced composite materials*: in 2 parts. Ed. Yu.V. Vasilevich. Minsk: BNTU, 2016, part 2, 283 p.
13. Doumcharieva Zh., Kapan S.S. Automation of the temperature regime of an impregnation installation for producing prepreg. *Technical Sciences*, ser. 12: Automated control systems in production. Available at: http://www.rusnauka.com/18_NPRT_2017/Tecnic/12_227091.doc.htm (accessed: January 12, 2023).
14. Satdinov R.A., Veshkin E.A., Postnov V.I., Strelnikov S.V. On the technology of prepreg production. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2020, no. 4, pp. 26–31.
15. Polyakova L.Yu. *Control of the technological process of manufacturing prepreg for aircraft products*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ufa: Ufimsk. state aviation tech. univ., 2007, 170 p.
16. Gunyaeva A.G., Veshkin E.A., Antyufeeva N.V., Panafidnikova A.N., Efimik V.A. Research of influence of the condensation moisture on carbon fiber plastic prepreg on the basis of solution epoxy binder and PCM on its basis. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-80-88.
17. Veshkin E.A., Satdinov R.A., Postnov V.I., Strelnikov S.V. Evaluation of effect of duration and storage condition on the properties of prepreg and PCM based on it. *Trudy VIAM*, 2017, no. 8, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-10-10.
18. Veshkin E.A., Postnov V.I., Strelnikov S.V., Abramov P.A., Satdinov R.A. Experience in the application of technological control of semi-finished products from polymer composite materials. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2014, vol. 16, no. 6 (2), pp. 393–398.
19. Cherfas L.V., Gunyaeva A.G., Komarova O.A., Antyufeeva N.V. The analysis of nanomodified prepreg shelf life by its reactivity at storage. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
20. Cheremukhina I.V. *Technologies with controlled separation of binder components and the influence of energy fields for the creation of reinforced plastics with a complex of improved properties*: thesis, Dr. Sc. (Tech.). Saratov: Saratov State Tech. Univ.; Moscow: MIREA – Rus. Tech. Univ., 2022, 348 p.
21. Savitskiy R.S., Galiullin A.R., Mantusova O.Yu., Veshkin E.A. Valuation of the effect of prepreg storage time on warping and PCM properties based on it. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-48-57.
22. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
23. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Haskov M.A. High-temperature carbon fiber reinforced plastics based on a thermosetting polyimide binder. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 3 (103), pp. 89–102. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-103-3-89-102.
24. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymer materials*. St. Petersburg: Profession, 2006, 624 p.

25. Yang S.-Y. *Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications*. 1st ed. Elsevier, 2018, 498 p.
26. Cho D., Drzal L.T. Phenylethynyl-terminated polyimide, exfoliated graphite nanoplatelets, and the composites: an overview. *Carbon letters*, 2016, vol. 19, pp. 1–11.
27. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 261–274.
28. Kolpachkov E.D., Vavilova M.I., Kurnosov A.O., Gunyaeva A.G. Fiberglass based on thermosetting polyimide binders. *All-Rus. Scientific-technical Conf. "New generation polymer composite materials for civil industries"*. Moscow: VIAM, 2020. pp. 31–41.
29. Cavano P.J., Winters W.E. *Fiber reinforced PMR polyimide composites*. Washington, D.C.: NASA Lewis Research Center, 1978, 105 p.
30. Alston W.B. *Shelf life of PMR Polyimide monomer solutions and prepreps extended*. NASA. Research and Technology, 1999. Available at: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20050192224> (accessed: January 12, 2023).
31. Avimid[®]R Polyimide Composite. Available at: <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (accessed: January 12, 2023).
32. Avimid[®]RB Polyimide Composite. Available at: <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d3d9f6997a2145d087bfc9342a8ee61b> (accessed: January 12, 2023).
33. CYCOM[®]2237 Polyimide Resin System. Available at: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (accessed: July 07, 2023).
34. *Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide*. Available at: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (accessed: December 01, 2023).
35. *Product TC890*. Available at: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/mhdR/TC890> (accessed: July 07, 2023).
36. *High temperature composite materials*. Available at: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (accessed: July 07, 2023).
37. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmadieva K.R., Zelenina I.V., Valueva M.I. Melt polyimide binder grade VS-51 for heat-resistant PCM. *III All-Rus. Scientific-technical Conf. "Polymer composite materials and production technologies of a new generation"*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 136–146.
38. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Boychuk A.S., Dikov I.A., Chertishchev V.Yu., Generalov A.S. Determination of porosity in monolithic parts and assemblies of an aircraft wing, made of PCM, using the ultrasonic echo-pulse method. *Defektoskopiya*, 2019, no. 1, pp. 3–9.
40. Dikov I.A., Boychuk A.S., Chertishchev V.Yu., Generalov A.S. Features of determining porosity in PCM parts using ultrasonic echo-pulse testing method. *Main trends, directions and prospects for the development of non-destructive testing methods in the aerospace industry: materials X All-Rus. conf. "TestMat"*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 65–79.

Информация об авторах

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

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

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

Бойчук Александр Сергеевич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Alexander S. Boychuk, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.07.2023.
The article was submitted 25.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 31.07.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-82-95

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН

К.И. Донецкий¹, А.В. Хрульков¹, Н.А. Городилова¹, Д.А. Мельников¹

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

Аннотация. Экологические проблемы, в первую очередь такие как отсутствие возможности вторичной переработки материалов и вследствие этого образование неконтролируемых мусорных полигонов, являются мощными стимулами для разработки биоразлагаемых материалов. Благодаря экологическим и экономическим преимуществам, а также своим техническим характеристикам, натуральные волокна становятся вероятной заменой синтетических для использования в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах. Волокна льна, ввиду их высокой доступности и специфики свойств, являются наиболее ценными продуктами лубяного типа. Физическая и химическая обработка волокон позволяет использовать их и для конструкционных материалов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, «зеленые» композиты, биополимеры, натуральное волокно, льняное волокно, биополимерное связующее, адгезия волокон, формование

Для цитирования: Донецкий К.И., Хрульков А.В., Городилова Н.А., Мельников Д.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов на основе льняных волокон // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-82-95.

Scientific article

PROSPECTS FOR THE USE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON FLAX FIBERS

K.I. Donetskiy¹, A.V. Hrulkov¹, N.A. Gorodilova¹, D.A. Melnikov¹

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

Abstract. Environmental problems, primarily such as the inability to recycle materials and, consequently, the formation of uncontrolled landfills, are powerful incentives for the development of biodegradable materials. Due to its environmental and economic advantages, as well as its technical characteristics, natural fibers become a likely replacement for synthetic ones for use as fillers in polymer composite materials. Flax fibers, due to their high availability and specific properties, are the most valuable products of the bast type. Physical and chemical processing of fibers allows them to be used for structural materials as well.

Keywords: polymer composite materials, «green» composites, biopolymers, natural fiber, flax fiber, biopolymer binder, fiber adhesion, molding

For citation: Donetskiy K.I., Hrulkov A.V., Gorodilova N.A., Melnikov D.A. Prospects for the use of polymer composite materials based on flax fibers. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-82-95.

Введение

При разработке и изготовлении самой разнообразной продукции полимерным композиционным материалам (ПКМ) уделяется большое внимание благодаря их уникальным свойствам. Эти материалы состоят из двух и более компонентов с существенно различающимися физическими и химическими параметрами, в сочетании они образуют материал со свойствами, отличающимися от исходных. Прочность и жесткость при восприятии нагрузок обеспечиваются наполнителем (армирующими волокнами), а матрица (связующее) в свою очередь объединяет наполнитель в единую конструкцию, которая становится прочным несущим материалом с новым комплексом свойств.

Свойства ПКМ позволяют широко применять их в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая и автомобильная, а также при производстве товаров для спорта и других [1–8]. Одним из основных ограничений для этих материалов является отсутствие биоразлагаемости, что при утилизации увеличивает количество материала, который попадает на мусорные полигоны, вызывая загрязнение. Обычно ПКМ изготавливают из стеклянных, углеродных или арамидных волокон с матрицей на основе эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных, фенолформальдегидных и других термореактивных смол. В течение последних десятилетий ученые-материаловеды разрабатывают материалы, которые получают из растительного сырья и могут утилизироваться после истечения срока их службы, чтобы уменьшить негативное воздействие на окружающую среду [9], поэтому существует постоянная заинтересованность в разработке так называемых «зеленых» композитов.

Технология изготовления ПКМ с использованием растительных волокон и биополимерных связующих принципиально не отличается от традиционной, которая применяется при изготовлении ПКМ на основе углеродных или стеклянных волокон и полимерных связующих (рис. 1).

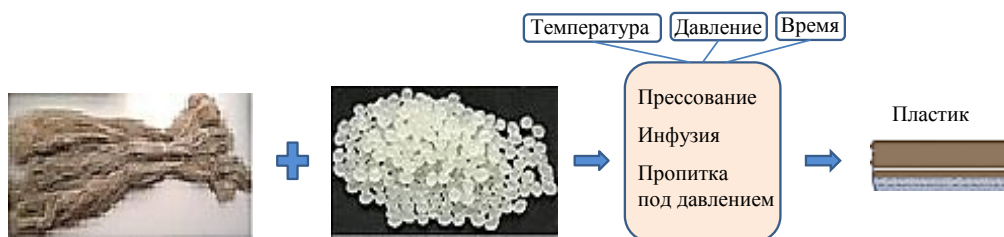


Рис. 1. Схема изготовления полимерных композитов на основе растительных волокон и биополимерных связующих

Применение биокompозитов постоянно увеличивается, хотя доля натуральных волокон не доминирует в общей массе материалов (рис. 2) [10].

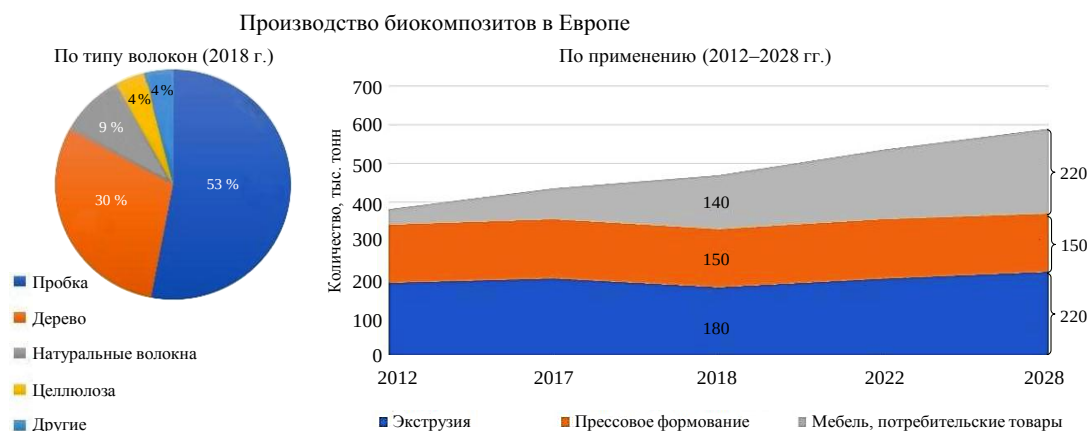


Рис. 2. Доля производимых в 2018 г. натуральных волокон (всего 9 %) от общего объема биокompозитов и прогноз роста объема производства до 2028 г. [10]

Краткая история создания и применения «зеленых» композитов

Полимерные композиционные материалы, полученные путем армирования биополимерами (натуральными волокнами), называются «зелеными» композитами. Кокосовая койра, лен, сизаль, конопля и т. д. являются источниками натуральных волокон, а крахмал и PLA (Polylactic Acid – полимолочная кислота) – примером биополимеров, используемых в качестве связующих для изготовления «зеленых» композитов [11]. Разработка первых «зеленых» композитов относится к концу 1980-х гг. Необходимо отметить, что они не только более экологичны по сравнению с традиционными материалами, но и имеют стоимость, сравнимую со стоимостью обычных ПКМ.

Если не принимать во внимание использование в древние времена при строительстве таких материалов, как ива, лоза, тростник и подобных материалов, для армирования стен и возведения глинобитных зданий [12], то первым реальным применением природных материалов в начале XX в. стало изготовление корпусов радиоприемников и динамиков из древесной муки с бакелитовой фенольной формовочной смолой [13].

В 1920-х гг. ПКМ из натуральной ткани использовали уже для производства такого ответственного изделия, как воздушные винты самолетов. Синтетический материал под названием Gordon Aerolite, изготовленный путем горячего прессования небеленой льняной пряжи, пропитанной фенольной смолой, использовали для изготовления лонжерона главного крыла легкого бомбардировщика Bristol Blenheim (рис. 3) и фюзеляжа истребителя Supermarine Spitfire [14].

Изготовление осуществляли путем укладки полосок ткани, пропитанных смолой, после выкладки производили нагрев и прессование материала. В готовом пластике 75 % по объему составляло волокно, доля связующего – оставшиеся 25 %. Материал имел при растяжении предел прочности и модуль упругости около 480 МПа и 48 ГПа соответственно.



Рис. 3. Наполнитель для ПКМ (а) и самолет Bristol Blenheim (б) [15]

После Второй мировой войны использование композитов из натуральных волокон было значительно сокращено, поскольку синтетические полимеры синтезировали из дешевых полимеров на нефтяной основе. В конце 1990-х гг. поиск легких и прочных материалов для аэрокосмической промышленности вновь был сосредоточен на композитах, армированных натуральными волокнами [16]. Так появились современные биокомпозиты, в которых используются смолы и армирующие наполнители, полученные из возобновляемых ресурсов.

Натуральные волокна

Натуральные волокна – это волокна, полученные из растительных возобновляемых ресурсов. Экологичность и низкая стоимость таких волокон, по

сравнению с синтетическими, сделали их потенциально альтернативными материалами для производства ПКМ [17].

Большинство натуральных волокон состоят из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и нескольких водорастворимых соединений. Прочность и жесткость натурального волокна зависят от количества в нем целлюлозы. Механические свойства также зависят от углов ориентации микрофибрилл и степени полимеризации целлюлозы [18]. Кроме того, на свойства натуральных волокон влияют экотип, уровень зрелости и место произрастания растения, а также процесс выделения волокна [19]. Выбор волокна в основном зависит от требований к прочности при эксплуатации. Важными параметрами, которые могут определять свойства волокон, являются плотность, угол ориентации микрофибрилл, модуль упругости и удлинение волокна. Благодаря удачному сочетанию экологических и экономических преимуществ, становится возможным применение натуральных волокон для армирования композитов в качестве альтернативы синтетическим волокнам [20].

Механические свойства натуральных волокон меньше по сравнению с синтетическими стеклянными и углеродными волокнами, тем не менее свойства натуральных волокон можно улучшить и сделать сопоставимыми со свойствами синтетических волокон за счет надлежащей обработки поверхности. Значение удельного модуля упругости для некоторых натуральных волокон (в том числе и льняного) того же порядка, что и для стеклянных волокон. Низкая плотность и сопоставимый удельный модуль упругости натуральных волокон привлекли разработчиков перспективных материалов, поэтому такие волокна стали потенциальными кандидатами на применение в экологически чистых композитах (рис. 4) [21].

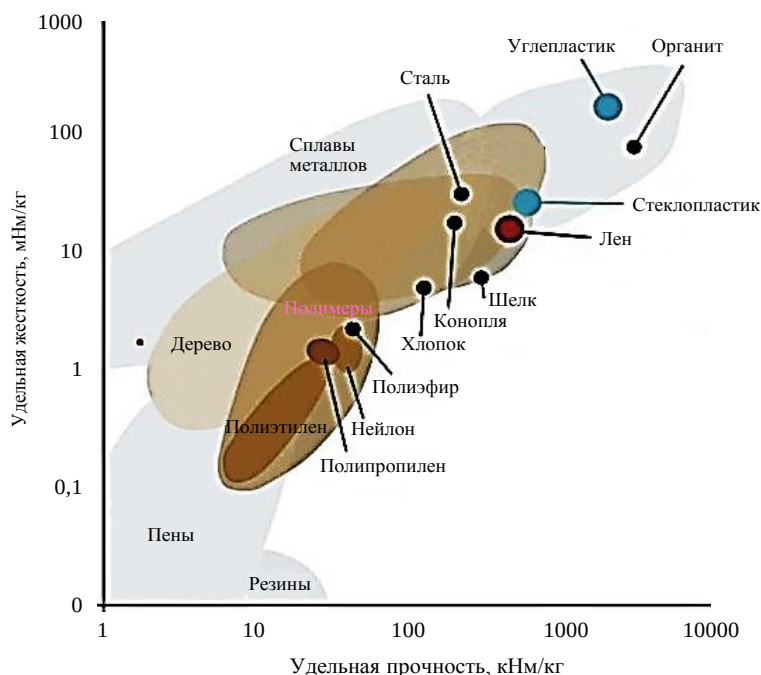


Рис. 4. Сравнительные показатели удельных свойств некоторых материалов [21]

Преимуществами натуральных волокон являются их низкая плотность ($1,25\text{--}1,50\text{ г/см}^3$), хорошие удельные механические свойства, возможность вторичной переработки, биоразлагаемость, широкая доступность и т. д.

Другим существенным фактором является значительно более низкая цена натуральных волокон – в среднем ~600 долларов за 1 тонну. Стоимость стеклянного

волокна составляет ориентировочно от 1200 до 1800 долларов за 1 тонну [22]. Эти особенности позволяют рассмотреть возможность использования натуральных волокон в качестве армирующих материалов для производства ПКМ с полимерным связующим. Однако использование натуральных волокон в качестве армирующих материалов в этом случае имеет некоторые недостатки: плохая смачиваемость, несовместимость с некоторыми типами полимерных связующих и высокое влагопоглощение. Отметим основные преимущества и недостатки натуральных волокон:

Основные преимущества	Недостатки
Низкая плотность (1,25–1,50 г/см ³)	Отсутствие хорошей адгезии волокна к матрице
Низкая цена натуральных волокон	Гидрофильная природа
Низкая абразивность	Низкая термическая стабильность
Биоразлагаемость	Плохая огнестойкость

Наиболее распространенным недостатком композитов из натуральных волокон является отсутствие надлежащей адгезии волокна к матрице, что может привести к ухудшению механических свойств ПКМ. Для компенсации этого недостатка необходимо обеспечить хорошую адгезию между волокном и матрицей с помощью предварительной подготовки волокна.

Еще одним существенным недостатком, присущим натуральным волокнам, является их гидрофильная природа. Для уменьшения ее влияния доступен широкий спектр химических, физических и биологических обработок, например с помощью ацетона и щелочи. Такая обработка уменьшает количество загрязнений на поверхности волокон и их гидрофильность, что в свою очередь увеличивает совместимость волокна/матрицы и повышает механические свойства ПКМ [23].

Необходимо также отметить, что льняные волокна, конопля, джут и рами (китайская крапива) имеют высокое содержание целлюлозы и низкий угол ориентации микрофибрилл, что приводит к повышенным значениям прочности при растяжении в сравнении с другими натуральными волокнами. Например, хлопковые волокна имеют высокое содержание целлюлозы (82,7 %), но при этом их прочность при разрыве ниже, чем у вышеперечисленных, из-за большого угла ориентации микрофибрилл (20–30 градусов). Лен и джут сочетают в себе высокое содержание целлюлозы и низкий угол ориентации микрофибрилл, что привлекает внимание разработчиков к изучению этих волокон в качестве армирующих материалов. Однако для российских реалий именно льняное волокно имеет наибольшую ценность.

Обработка натуральных волокон

Плохая совместимость натуральных волокон с полимерными матрицами обусловлена наличием остатков некоторого количества воды и гидроксильных групп. Поскольку материалы имеют высокое содержание целлюлозы, обработка их направлена на изменение ее структуры путем замены гидроксильных групп на другие, обеспечивающие большее сродство к полимерным смолам [24].

Физические же методы обработки – такие как растяжение, каландрование, плазменная обработка – модифицируют волокна и улучшают механические характеристики ПКМ. Химический состав волокон при этом не сильно изменяется, поэтому улучшение поверхности раздела в этом случае обусловлено усилением механической связи между волокном и матрицей.

Обработка плазмой – один из наиболее часто используемых методов модификации поверхности волокон. Плазма представляет собой частично ионизированный газ с высоковозбужденными атомарными, молекулярными, ионными и радикальными частицами со свободными электронами и фотонами. При обработке

газом происходит увеличение адгезии волокна к матрице, а также повышается шероховатость поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению механического взаимодействия между связующим и волокном [25].

Для улучшения поверхности волокна используются также химические методы подготовки поверхности, такие как подщелачивание, ацетилирование, бензоилирование, отбеливание и обработка кремнийорганической жидкостью. При химической обработке из волокон удаляются гемицеллюлоза и лигнин, а из-за удаления примесей достигается увеличение площади поверхности и, следовательно, улучшается адгезия волокна к матрице. При использовании химических методов концентрация и продолжительность обработки также влияют на качество и состав поверхности волокон и свойства ПКМ на их основе [26].

Необходимо отметить, что обработка щелочью и кремнийорганической жидкостью является наиболее часто используемой химической обработкой натуральных волокон. Щелочная обработка также известна как мерсеризация и включает обработку волокон водным раствором гидроксида натрия, что приводит к частичному удалению лигнина и гемицеллюлозы и полному удалению пектина, воска, масел и других органических соединений [27].

Особенности формирования ПКМ на основе натуральных волокон

Полимерные композиционные материалы на основе натуральных волокон со свойствами, близкими к свойствам материалов на основе стекловолокна, можно получить, контролируя такие параметры производства, как вязкость связующего, давление, продолжительность выдержки и температуру, значения которых выбирают в первую очередь в зависимости от типа матрицы. При изготовлении пластиков с использованием натурального волокна важным является соблюдение осторожности при выборе температуры изготовления, поскольку разница между температурой переработки связующего и температурой деструкции волокна относительно невелика. При температуре $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ будет происходить значительное снижение прочности волокна [28], соответственно, необходим компромисс между выбором температуры отверждения связующего и предотвращением разрушения волокна. Результаты исследования, в котором изучали производственный диапазон температур, показали, что температура $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ является оптимальной для получения требуемых значений прочности ПКМ на основе льна [29].

Тенденции применения «зеленых» композитов

Полимерные композиционные материалы следующего поколения будут разрабатывать с учетом особых функциональных характеристик, таких как требуемая прочность, жесткость или ударная вязкость; они должны быть автономно самовосстанавливающимися, огнестойкими, а также пригодными для биомедицинского применения. С использованием натуральных волокон будет возможно получение легких вспененных композитов и материалов с барьерными свойствами, которые будут обладать высокой прочностью и жесткостью. В настоящее время основной задачей является производство волокон, обладающих такими характеристиками. Так, результаты исследований, проведенные в Университете Гронингена, позволили организовать производство высокопрочных целлюлозных волокон по технологии растворения чистой целлюлозы в высококонцентрированной фосфорной кислоте с образованием жидкокристаллической фазы с последующим изготовлением волокна. В результате показано, что волокна обеспечивают при растяжении прочность $1500\text{--}1700\text{ МПа}$ и модуль упругости $\sim 40\text{ ГПа}$ [30], что сопоставимо со свойствами ПКМ на основе стекловолокна.

Некоторые исследователи также сосредоточились на синтезе и производстве огнестойких «зеленых» композитов. Например, протеины, в химическом составе которых содержится большое количество азота, плохо горят – эти виды протеинов можно использовать при производстве огнезащитных композитов [31].

Натуральные волокна могут применяться в самовосстанавливающихся [32] и функционально-градиентных материалах, свойства которых постепенно изменяются в зависимости от их размеров. Эти материалы привлекли большое внимание из-за их изменяемых свойств по толщине и месту положения в конструкции [33–36].

Как указано ранее, натуральные волокна появились в качестве новой альтернативы искусственным волокнам, таким как стекловолокно, арамидное волокно и т. д. К этим волокнам относятся и волокна льна, поскольку они обладают сравнимой прочностью при растяжении и жесткостью, как у стекловолокна, и обладают низкой абразивностью и способностью демпфирования вибрации.

Натуральные волокна из льна легче минеральных волокон, а также обладают такими преимуществами, как низкая стоимость и способность к биодеструкции. В связи с общемировым ростом потребности в ПКМ и стремлением снизить экологические издержки при утилизации традиционных материалов, разработке полимеров из растительных возобновляемых ресурсов уделяется значительное внимание. Биополимеры и натуральные волокна вместе могут обеспечить возможность создания легких конструкций для интерьера и наружных структурных элементов. Более того, в будущем такие материалы смогут частично заменить используемые в настоящее время ПКМ и найти свою потребительскую нишу.

Некоторые примеры конструкций из ПКМ, изготовленных с использованием волокон льна

На европейской конференции ECCM15 в июне 2012 г. в рамках проекта ECOSHELL была представлена разработка полностью возобновляемых ПКМ для изготовления высоконагруженных автомобильных деталей. Цель проекта была направлена на внедрение инновационных биоматериалов в производство сверхлегкого кузова электромобиля Citi-Zen, разработанного компанией Citi Technologies (Италия). В качестве наполнителей применены нетканый толстый мат из льна, а также равнопрочная и однонаправленная ткань из того же материала, которые пропитаны смолой биологического происхождения [37].

На рис. 5 представлены фотографии автомобиля и корпуса из ПКМ на основе льна. Детали корпуса электромобиля отформованы на гидравлическом 100-тонном прессе, позволяющем точно контролировать давление уплотнения [37].

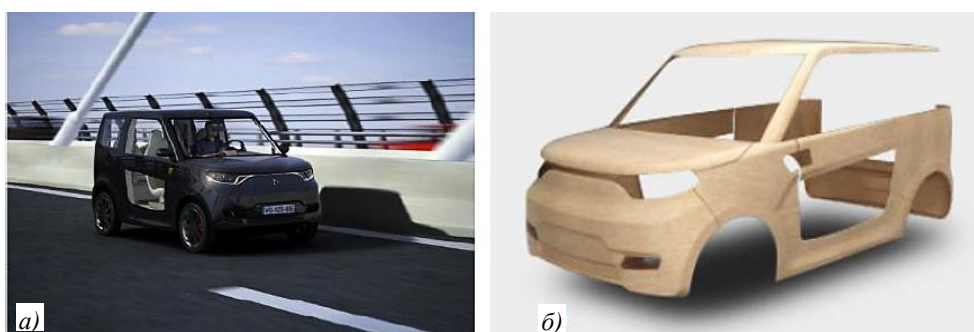


Рис. 5. Электромобиль Citi-Zen (а) и корпус из 100%-ного биокompозита (б) [37]

В 2013 г. фирма Kaïros Environnement использовала льняное волокно вместо стекловолокна при строительстве небольшого семиметрового тримарана Gwalaz (рис. 6) [38]. Это первый пример серийного производства, когда в яхтенной индустрии детали интерьера были изготовлены из ПКМ с применением наполнителей из льна. При этом технические характеристики отвечают требованиям стандартов, предъявляемым к этому типу лодок.



Рис. 6. Корпус (а) и интерьер (б) тримарана Gwalaz [38]

В Нидерландах для пешеходов и велосипедистов спроектирован и построен композитный мост (рис. 7) с использованием наполнителя в виде льняного волокна, а в качестве несъемной оснастки, которая встраивается в конструкцию, применены пенополиуретановые блоки [39]. Длина моста составляет 15 метров, он рассчитан на нагрузку, соответствующую общей массе 275 человек.

Процесс изготовления конструкции моста состоит из укладки льняного полотна поверх блоков из полиуретана и последующей вакуумной инфузии, при которой смола пропитывает льняной наполнитель, после чего происходит отверждение связующего (рис. 8).



Рис. 7. Мост из льна и биосмолы в Нидерландах [39]



Рис. 8. Подготовленная к процессу вакуумной инфузии заготовка моста из льна и биосмолы [39]

Перила моста также изготовлены с использованием льняного волокна (рис. 9).



Рис. 9. Декоративные перила моста из полимерного композита на основе льна [39]

При изготовлении моста использовано 3,2 тонны льняного волокна. В качестве связующего использовалась полиэфирная смола, 25 % которой изготовлено с добавлением природных возобновляемых биокomпонентов. По заявлениям разработчиков для будущих проектов мостов необходимо увеличить эту долю до ~60 %.

Для постоянного контроля деформаций в процессе эксплуатации в конструкцию установили ~100 датчиков. Следует отметить, что схожий метод контроля эксплуатационных характеристик использован при строительстве углепластикового моста в Ульяновской области [40].

Швейцарская фирма Vcomr разработала армирующий наполнитель Amplitex, состоящий из ткани на основе льняных волокон, который можно пропитывать обычной эпоксидной смолой. Из льняного волокна, также как и из углеродного, можно ткать ткани различными способами с требуемой массой с учетом различных областей применения. Например, для использования в таких изделиях, как кузовные панели, наполнитель Amplitex приклеивается к внутренним поверхностям силовыми накладками, также изготовленными из льна, но напоминающими своего рода 3D-сетку, для придания жесткости готовому компоненту [41].

Эти материалы использованы при изготовлении деталей автомобиля Cayman 718 GT4 CS MR фирмы Porsche Motorspor (рис. 10).

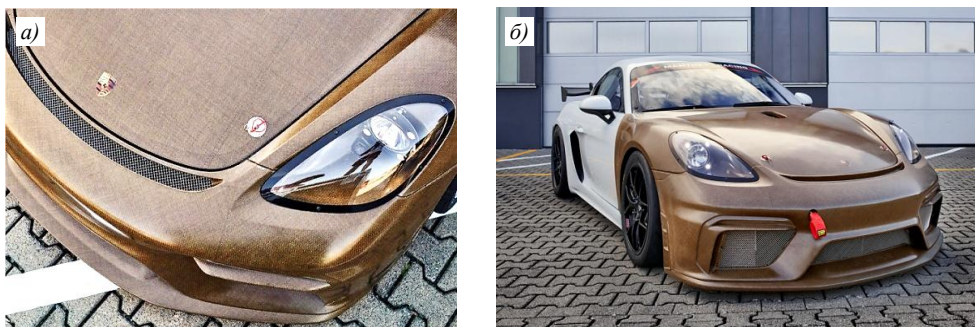


Рис. 10. Автомобиль Cayman 718 GT4 CS MR с деталями из полимерного композита на основе волокон льна [41]

Работы, связанные с использованием льняного волокна при изготовлении изделий из ПКМ, проводятся и в Российской Федерации. Так, на предприятии Татнефть-Пресскомполит изготавливают профили на основе льняных волокон методом экструзии серии Есо (рис. 11) для использования в уличных скамейках, осветительных столбах и других изделиях [42, 43].

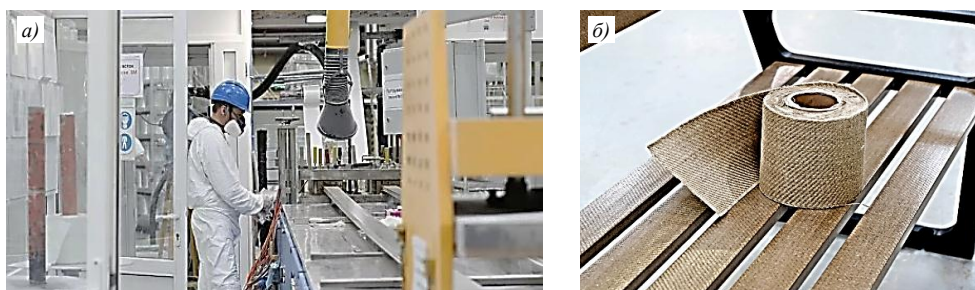


Рис. 11. Изготовление профиля серии Есо (а) и уличная скамейка (б) из полимерного композита на основе льняных волокон [42, 43]

Заключения

Рост объема использования натуральных волокон при изготовлении конструкций из ПКМ объясняется рядом их преимуществ:

- возобновляемые источники растительного происхождения, из которых изготавливают натуральные волокна, например лен, выращиваемый в различных странах, в том числе и в Российской Федерации;
- энергия, потребляемая при переработке натуральных волокон, намного меньше, чем у стекловолокна. Например, энергия, необходимая для производства натуральных волокон из льна, составляет ~17 % от энергии, необходимой для производства того же количества стекловолокна, при этом при производстве изделий на 85 % сокращаются выбросы углекислого газа;

– удельные прочностные свойства ПКМ на основе льняных волокон близки к свойствам стеклопластиков. Кроме того, применение волокон из льна придает ПКМ на их основе хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства, наблюдается меньший износ инструмента при механической обработке;

– волокна из льна поддаются биологическому разложению и вторичной переработке, что делает их экологически чистыми и подходящими для экономики замкнутого цикла, поэтому «зеленая» химия и экологическая инженерия рассматриваются как основные возможности для расширения применения следующего поколения материалов и процессов при использовании ПКМ на основе льняных волокон.

В то же время имеются серьезные недостатки, которые сдерживают быстрое и широкое внедрение натуральных волокон:

– высокое влагопоглощение, что ограничивает использование натуральных волокон в полимерах и требует подготовки поверхности перед их применением для совместимости с полимерными связующими;

– низкая (до 150 °С) допустимая температура обработки, что сужает выбор полимерной матрицы до связующих, которые имеют низкие температуры плавления;

– неравномерность формы, так как волокна не имеют одинакового поперечного сечения по длине. Это затрудняет прогнозирование механических свойств из-за большого разброса величин прочности.

В настоящее время льняные волокна применяют при изготовлении из ПКМ деталей автомобилей, строительных конструкций, корпусов лодок, деталей интерьера и спортивных товаров.

В перспективе применение натуральных волокон, в том числе льняных, будет расти, вытесняя синтетические волокна из тех областей, где их свойства отвечают требованиям по прочности, теплостойкости, жесткости и другим потребительским свойствам.

Дальнейшее использование льняных волокон в изделиях из ПКМ потребует дополнительных исследований и научно-исследовательских работ по выбору способов обработки поверхности исходных волокон с целью их совместимости с применяемыми связующими, выбору технологий изготовления.

Данное направление является перспективным, в том числе и для НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, при разработке новых типов связующих и ПКМ на основе льняных волокон.

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

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. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Dergunova A.V., Deraeva E.V., Svetlov D.A. Influence of environmental factors on the processes of biodegradation of vinylester composites // Journal of Physics: Conference Series. «International Conference on Engineering Systems 2020». 2020. P. 012029.
4. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2015. № 2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-9-9.
5. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гусев Ю.А. Влияние эксплуатационных факторов на основные физико-механические свойства изделий из стеклопластика ВПС-31 // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.

6. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
7. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-82-93.
9. Gonzalo M., Figueiro R. PLA Composites Reinforced with Flax and JuteFibers—A Review of Recent Trends, Processing Parameters and Mechanical Properties // *Polymers*. 2020. No. 12 (2373). P. 1–29.
10. Mohamad Midani M., Elseify L.A. Natural Fiber Composites: Practical Guide for Industrial Utilization // *International Fiber Journal*. 2022. No. 2. P. 26–29.
11. Shekar H.S., Ramachandra M. Green Composites: A Review // *Materials Today Proceedings*. 2018. No. 5. P. 2518–2526.
12. Mulhaupt R. The Use of Renewable Resources—Possibilities and Limitations // *Energies*. 1996. No. 50. P. 191–198.
13. Siakeng R., Jawaid M., Ariffin H. et al. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40. Is. 2. P. 446–463. DOI: 10.1002/pc.24747.
14. McMullen P. Fiber/resin composites for aircraft primary structures: A short history // *Composites*. 1984. No. 15. P. 222–230.
15. Bristol Blenheim. URL: http://www.pilotfriend.com/photo_albums/timeline/ww2/Bristol%20Blenheim.htm (дата обращения: 24.08.2023).
16. Middleton D.H. Composite Developments in Aircraft Structures – Part 1 // *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. 1992. Vol. 64. No. 5. P. 2–8. DOI: 10.1108/eb037234.
17. Sáez A. Industrial Applications of Natural Gas // *InTech Open*. 2010. No. 9. P. 11–28.
18. Bos H.L. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. Technische Universiteit Eindhoven. 2004. DOI: 10.6100/IR575360.
19. Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review // *Polymer Composites*. 2010. No. 41. P. 806–819.
20. Pacheco-Torgal F., Jalali S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibers: A review // *Polymer Composites*. 2011. No. 25. P. 575–581.
21. Сидорина А.И. Натуральные армирующие наполнители для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Химические волокна*. 2023. № 1. С. 56–65.
22. Jawaid M., Khalil H.A. Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review // *Polymer Composites*. 2011. No. 86. P. 1–18.
23. Hart A., Summerscales J. Effect of time at temperature for natural fibers // *Procedia Engineering*. 2017. No. 200. P. 269–275.
24. Mohanty A.K., Misra M., Dreal L.T. Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposite // *Composite Interfaces*. 2001. No. 8. P. 313–343.
25. Cruz J., Figueiro R. Surface Modification of Natural Fibers: A Review // *Procedia Engineering*. 2016. No. 155. P. 285–288.
26. Cho D., Lee H.S., Han S.O. Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial and Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Polymer Composites // *Composite Interfaces*. 2009. No. 16. P. 711–729.
27. Ferreira D.P., Cruz J., Figueiro R. Surface Modification of Natural Fibers in Polymer Composites // *Composite Interfaces*. 2019. No. 6. P. 30–41.
28. Herrmann A., Nickel J., Riedel U. Construction materials based upon biologically renewable resources—From components to finished parts // *Procedia Engineering*. 1998. No. 59. P. 251–261.
29. Pickering K.L., Efendy M.A., Le T.M. A review of recent developments in natural fiber composites and their mechanical performance // *Composite Interfaces*. 2016. No. 83. P. 98–112.

30. Netravali A.N. Advanced green composites: New directions // *Advanced Composite Materials*. 2019. No. 8. P. 32–38.
31. Netravali A.N., Huang X., Mizuta K. Advanced «Green» Composites // *Advanced Composite Materials*. 2018. No. 7. P. 12–24.
32. Chow W.S., Ishak Z.A.M. Smart polymer nanocomposites: A review // *Procedia Engineering*. 2020. No. 14. P. 16–35.
33. Zhang N., Khan T., Guo H., Shi S., Zhong W., Zhang W. Functionally Graded Materials: An Overview of Stability, Buckling and Free Vibration Analysis // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. No. 5. P. 1–18.
34. Singh R., Bhavar V., Kattire P., Thakare S., Patil S., Singh R.K.P. A Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications // *Procedia Engineering*. 2017. No. 229. P. 22–36.
35. Pereira J.F., Ferreira D.P., Pinho E., Figueiro R. Chemical and Biological Warfare Protection and Self-Decontaminating Flax Fabrics Based on CaO Nanoparticles // *Key Engineering Materials*. 2019. No. 812. P. 75–83.
36. Costa S.M., Ferreira D.P., Ferreira A., Vaz F., Figueiro R. Multifunctional Flax Fibers Based on the Combined Effect of Silver and Zinc Oxide (Ag/ZnO) Nanostructures // *Nanomaterials*. 2018. No. 8. P. 10–30.
37. Njuguna J., Nassiopoulou E. Development of flax-reinforced bio-composites for high-load bearing automotive parts // *Composite Materials*. 2012. No. 4. P. 17–30.
38. Torterat C. Flax fiber, the material that will replace fiberglass in boat building? // *Boats news : International Boats magazine*. URL: <https://www.boatsnews.com/story/39468/flax-fiber-the-material-that-will-replace-fiberglass-in-boat-building> (дата обращения: 12.07.2023).
39. Гладунова О. Мост из льна и биосмолы в Нидерландах // *Compositeworld*. <https://compositeworld.ru/articles/app/id627b59b50e5c8f00199ab8d6> (дата обращения: 24.08.2023).
40. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2017. № 6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
41. Crosse J. Amplitex, which consists of woven fabric made of flax fibres, could be an alternative to carbon-fibre. URL: <https://www.autocarindia.com/auto-features/fun-flax-an-eco-friendly-alternative-to-carbon-fibre-419419> (дата обращения: 13.07.2023).
42. Игнатъева А. Татнефть вывела на рынок композитные профили с использованием эко-материала. URL: <https://neftegaz.ru/news/Oborudovanie/726857-tatneft-vyvela-na-rynok-kompozitnye-profil-s-ispolzovaniem-eko-materiala/> (дата обращения: 12.07.2023).
43. Достичь углеродной нейтральности: «Татнефть» начала выпуск композитов из льна. URL: <https://www.tatar-inform.ru/news/dostic-uglerodnoi-neitralnosti-tatneft-nacala-vypusk-kompozitov-iz-lina-5856880> (дата обращения: 12.07.2023).

References

1. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Dergunova A.V., Deraeva E.V., Svetlov D.A. Influence of environmental factors on the processes of biodegradation of vinylester composites. *Journal of Physics: Conference Series. «International Conference on Engineering Systems 2020»*, 2020, pp. 012029.
4. Donetskij K.I., Khrulkov A.V. Application of natural fibers for manufacturing of polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2015, no. 2, paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-9-9.
5. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Gromova A.A., Gusev Yu.A. Influence of operational factors on the main physical and mechanical properties of a fiberglass product VPS-31. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.

6. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: February 01, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
7. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Donetskiy K.I., Bystrikova D.V., Karavaev R.Yu., Timoshkov P.N. Application of polymeric composite materials for creation of elements of transmissions of aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-82-93.
9. Gonzalo M., Figueiro R. PLA Composites Reinforced with Flax and JuteFibers—A Review of Recent Trends, Processing Parameters and Mechanical Properties. *Polymers*, 2020, no. 12 (2373), pp. 1–29.
10. Mohamad Midani M., Elseify L.A. Natural Fiber Composites: Practical Guide for Industrial Utilization. *International Fiber Journal*, 2022, no. 2, pp. 26–29.
11. Shekar H.S., Ramachandra M. Green Composites: A Review. *Materials Today Proceedings*, 2018, no. 5, pp. 2518–2526.
12. Mulhaupt R. The Use of Renewable Resources—Possibilities and Limitations. *Energies*, 1996, no. 50, pp. 191–198.
13. Siakeng R., Jawaid M., Ariffin H. et al. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polymer Composites*, 2019, vol. 40, is. 2, pp. 446–463. DOI: 10.1002/pc.24747.
14. McMullen P. Fiber/resin composites for aircraft primary structures: A short history. *Composites*, 1984, no. 15, pp. 222–230.
15. Bristol Blenheim. Available at: http://www.pilotfriend.com/photo_albums/timeline/ww2/Bristol%20Blenheim.htm (accessed: August 24, 2023).
16. Middleton D.H. Composite Developments in Aircraft Structures – Part 1. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1992, vol. 64, no. 5, pp. 2–8. DOI: 10.1108/eb037234.
17. Sáez A. Industrial Applications of Natural Gas. *InTech Open*, 2010, no. 9, pp. 11–28.
18. Bos H.L. *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*. Technische Universiteit Eindhoven, 2004. DOI: 10.6100/IR575360.
19. Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Polymer Composites*, 2010, no. 41, pp. 806–819.
20. Pacheco-Torgal F., Jalali S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibers: A review. *Polymer Composites*, 2011, no. 25, pp. 575–581.
21. Sidorina A.I. Natural reinforcing fillers for polymer composite materials (review). *Khimicheskie volokna*, 2023, no. 1, pp. 56–65.
22. Jawaid M., Khalil H.A. Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review. *Polymer Composites*, 2011, no. 86, pp. 1–18.
23. Hart A., Summerscales J. Effect of time at temperature for natural fibers. *Procedia Engineering*, 2017, no. 200, pp. 269–275.
24. Mohanty A.K., Misra M., Dreal L.T. Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposite // *Composite Interfaces*, 2001, no. 8, pp. 313–343.
25. Cruz J., Figueiro R. Surface Modification of Natural Fibers: A Review. *Procedia Engineering*, 2016, no. 155, pp. 285–288.
26. Cho D., Lee H.S., Han S.O. Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial and Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Polymer Composites. *Composite Interfaces*, 2009, no. 16, pp. 711–729.
27. Ferreira D.P., Cruz J., Figueiro R. Surface Modification of Natural Fibers in Polymer Composites // *Composite Interfaces*, 2019, no. 6, pp. 30–41.
28. Herrmann A., Nickel J., Riedel U. Construction materials based upon biologically renewable resources—From components to finished parts. *Procedia Engineering*, 1998, no. 59, pp. 251–261.
29. Pickering K.L., Efendy M.A., Le T.M. A review of recent developments in natural fiber composites and their mechanical performance. *Composite Interfaces*, 2016, no. 83, pp. 98–112.
30. Netravali A.N. Advanced green composites: New directions. *Advanced Composite Materials*, 2019, no. 8, pp. 32–38.

31. Netravali A.N., Huang X., Mizuta K. Advanced «Green» Composites. *Advanced Composite Materials*, 2018, no. 7, pp. 12–24.
32. Chow W.S., Ishak Z.A.M. Smart polymer nanocomposites: A review. *Procedia Engineering*, 2020, no. 14, pp. 16–35.
33. Zhang N., Khan T., Guo H., Shi S., Zhong W., Zhang W. Functionally Graded Materials: An Overview of Stability, Buckling and Free Vibration Analysis. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, no. 5, pp. 1–18.
34. Singh R., Bhavar V., Kattire P., Thakare S., Patil S., Singh R.K.P. A Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications. *Procedia Engineering*, 2017, no. 229, pp. 22–36.
35. Pereira J.F., Ferreira D.P., Pinho E., Figueiro R. Chemical and Biological Warfare Protection and Self-Decontaminating Flax Fabrics Based on CaO Nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 2019, no. 812, pp. 75–83.
36. Costa S.M., Ferreira D.P., Ferreira A., Vaz F., Figueiro R. Multifunctional Flax Fibers Based on the Combined Effect of Silver and Zinc Oxide (Ag/ZnO) Nanostructures. *Nanomaterials*, 2018, no. 8, pp. 10–30.
37. Njuguna J., Nassiopoulou E. Development of flax-reinforced bio-composites for high-load bearing automotive parts. *Composite Materials*, 2012, no. 4, pp. 17–30.
38. Torterat C. Flax fiber, the material that will replace fiberglass in boat building? *Boats news: International Boats magazine*. Available at: <https://www.boatsnews.com/story/39468/flax-fiber-the-material-that-will-replace-fiberglass-in-boat-building> (accessed: July 12, 2023).
39. Gladunova O. *Bridge made of flax and bioresin in the Netherlands*. Available at: <https://compositeworld.ru/articles/app/id627b59b50e5c8f00199ab8d6> (дата обращения: 24.08.2023).
40. Mishkin S.I., Raskutin A.E., Evdokimov A.A., Gulyaev I.N. Technologies and the main stages of construction of the arch bridge first in Russia from composite materials. *Trudy VIAM*, 2017, no. 6 (54), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
41. Crosse J. *Amplitex, which consists of woven fabric made of flax fibres, could be an alternative to carbon-fibre*. Available at: <https://www.autocarindia.com/auto-features/fun-flax-an-eco-friendly-alternative-to-carbon-fibre-419419> (accessed: July 13, 2023).
42. Ignatieva A. *Tatneft brought to the market composite profiles using eco-material*. Available at: <https://neftegaz.ru/news/Oborudovanie/726857-tatneft-vyvela-na-rynok-kompozitnye-profil-i-s-ispolzovaniem-eko-materiala/> (accessed: July 12, 2023).
43. *Achieve carbon neutrality: Tatneft began production of flax composites*. Available at: <https://www.tatar-inform.ru/news/dostic-uglerodnoi-neitralnosti-tatneft-nacala-vypusk-kompozitov-iz-lna-5856880> (accessed: July 12, 2023).

Информация об авторах

Донецкий Кирилл Игоревич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Хрульков Александр Владимирович, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Городилова Наталья Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Мельников Денис Александрович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Kirill I. Donetskiy, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexander V. Hrulkov, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Natalia A. Gorodilova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Denis A. Melnikov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.09.2023.
 The article was submitted 04.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 19.09.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-96-104

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА 1163-АТ С ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ В КОНТАКТЕ С УГЛЕПЛАСТИКОМ ВКУ-39/ВТкУ-2.200

М.А. Фомина¹, С.В. Заварзин¹, С.А. Демин¹

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

Аннотация. Применение в конструкции летательных аппаратов деталей, изготовленных из полимерных композиционных материалов, ставит дополнительные задачи по предотвращению контактной коррозии. Полимерные композиционные материалы значительно отличаются по электрохимическим свойствам от металлических материалов, используемых в конструкции планера. Исследовано коррозионное поведение электропроводных металлических покрытий в контакте с углепластиком методом построения анодных и катодных поляризационных кривых. Приведены результаты коррозионных испытаний крепежных элементов с защитными покрытиями в камере солевого тумана и камере тепла и влаги.

Ключевые слова: ускоренные коррозионные испытания, контактная коррозия, композиционные материалы, защитные покрытия, алюминиевые сплавы, электрохимические исследования

Для цитирования: Фомина М.А., Заварзин С.В., Демин С.А. Исследование коррозионной стойкости алюминиевых образцов из сплава 1163-АТ с электропроводными гальваническими покрытиями в контакте с углепластиком ВКУ-39/ВТкУ-2.200 // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-96-104.

Scientific article

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM SPECIMENS FROM 1163-AT ALLOY WITH CONDUCTIVE ELECTROPLATED COATINGS IN CONTACT WITH VKU-39/VTkU-2.200 CARBON FIBER

M.A. Fomina¹, S.V. Zavarzin¹, S.A. Demin¹

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 use of parts made of polymer composite materials in the design of aircraft poses additional challenges to prevent contact corrosion. Polymer composite materials differ significantly in electrochemical properties from metal materials used in airframe construction. The article presents studies of the corrosion behavior of electrically conductive metal coatings in contact with carbon fibers by the method of constructing anodic and cathodic polarization curves, as well as the results of corrosion testing of fasteners with protective coatings in a salt fog chamber.

Keywords: accelerated corrosion tests, contact corrosion, composite materials, protective coatings, aluminum alloys, electrochemical studies

For citation: Fomina M.A., Zavarzin S.V., Demin S.A. Study of the corrosion resistance of aluminum specimens from 1163-AT alloy with conductive electroplated coatings in contact with VKU-39/VTkU-2.200 carbon fiber. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-96-104.

Введение

К качеству поверхности деталей современной авиационной техники предъявляют особые требования, в частности для защиты самолета от электростатического заряда и электрических разрядов, которые могут возникать во время полета [1–3]. Электростатический заряд может привести к накоплению зарядов на поверхности самолета, которые могут притягивать к себе пыль и другие частицы из воздуха. Кроме того, электрические разряды могут вызывать коррозию материалов и покрытий авиационной техники, что приводит к снижению работоспособности, уменьшению долговечности, возникновению разрушений, отказов, аварий и катастроф [4–7]. Интенсивное развитие коррозии в зонах соединения металлических и неметаллических деталей и сборочных единиц вызывает значительное сокращение межремонтных и календарных сроков эксплуатации авиационной техники, существенно увеличивает затраты на ремонт [8, 9]. Электрический заряд накапливается за счет переноса электронов между фюзеляжем и воздушными массами, особенно с примесями пылевидных частиц или песка, и может приводить к созданию помех радиоэлектронного оборудования, средств навигации и отказу электроники летательных аппаратов. В связи с этим системы защиты самолета от электричества важны для обеспечения безопасности полетов [10–12].

Применение специальных материалов и приемов при изготовлении конструкций летательных аппаратов (особенно элементов фюзеляжа) позволяет существенно снизить накопление электростатического заряда на поверхности, возникающего в момент движения при трении о воздух или при прохождении в электростатическом поле, например в грозовом облаке.

Существуют специальные требования по металлизации следующих элементов конструкции и агрегатов современных летательных аппаратов: металлические части площадью более 0,2 м² или длиной более 0,5 м, составные части, подвижные и складывающиеся конструкции, трубопроводы, электрооборудование. Наиболее часто металлизацию корпуса летального аппарата, изготовленного из композиционных материалов, проводят крепежными (заклепками, болтами), установочными деталями (хомутами, колodками) или гибкими (перемычками, лентами металлизации) соединениями. Материалы контактирующих поверхностей элементов, соединенных с целью металлизации, должны составлять допустимые по электрохимическому потенциалу контактные пары [13].

Для наиболее эффективной защиты самолета от электричества необходимо учитывать все факторы и условия эксплуатации воздушного судна, а также природу применяемых материалов. Защита самолета должна основываться на комплексном подходе, включающем установку антистатических полос, молниеотводов и системы разрядки статического электричества [14].

Одним из способов разрядки статического электричества с фюзеляжа летательных аппаратов является применение крепежных элементов, отводящих заряд на системы разрядки статического электричества. Для эффективной и продолжительной работы необходимо, чтобы крепежный элемент обладал высокими значениями электропроводности и сохранял их в течение длительного периода эксплуатации. Для обеспечения электропроводности и защиты от коррозии деталей и поверхностей конструкции планера используют 10 % от общего количества алюминиевого крепежа без защитного покрытия, что приводит к возникновению коррозии и частым ремонтам. Алюминиевые сплавы, применяемые для изготовления крепежных элементов, характеризуются высокими

значениями электропроводности, однако за время эксплуатации она снижается из-за образования плотных оксидных пленок или продуктов коррозии. Коррозия в этом процессе имеет основное значение и значительно ускоряется при контакте алюминия с неметаллическими материалами, в частности с углепластиками [15]. Одним из методов обеспечения защиты крепежных элементов, изготовленных из алюминиевых сплавов, может служить нанесение комбинированных многослойных гальванических покрытий. В связи с этим разработка технологии нанесения электропроводного защитного покрытия для крепежей из алюминиевых сплавов, эксплуатируемых в контакте с углепластиками, является актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в разработке способа повышения коррозионной стойкости крепежных элементов из алюминиевых сплавов путем нанесения систем многослойных гальванических покрытий, обладающих повышенной коррозионной стойкостью.

Материалы и методы

Электрическое сопротивление измеряли с помощью цифрового мультиметра. С учетом полученных значений рассчитывали электропроводность.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке объемом 350 см³. Рабочая площадь образца в ячейке составляла 1 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку; в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl, потенциал которого в этой среде относительно нормального водородного электрода (НВЭ) составляет 197 мВ; в качестве электролита – 3%-ный водный раствор NaCl.

Защитную способность покрытий оценивали в соответствии с ГОСТ 9.308–85 путем экспозиции образцов в течение 200 ч в камере солевого тумана с непрерывным распылением 5%-ного раствора хлористого натрия (метод 1) и в камере тепла и влаги при температуре 40±2 °С и относительной влажности 93±3 % (метод 6).

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

Результаты и обсуждение

Для определения влияния электростатического заряда и электрических разрядов на детали и поверхности летательных аппаратов измеряли электрическое сопротивление. Электропроводность G рассчитывали по формуле

$$G = 1/R,$$

где R – электрическое сопротивление, мкОм·м.

Электропроводность всех исследованных гальванических покрытий превышает электропроводность образца из алюминиевого сплава 1163-АТ без покрытия (табл. 1).

Проведены ускоренные коррозионные испытания для определения совместимости контактов разнородных в электрохимическом отношении материалов – образцов алюминиевого сплава 1163-АТ с гальваническими покрытиями (кадмиевое Кд20.хр, многослойное системы «никель–медь–никель» Н20.М20.Н20, гальванотермическое системы «цинк–олово–цинк» Ц4.О4.Ц2т) и углепластика ВКУ-39/ВТКУ-2.200. Внешний вид образцов из сплава 1163-АТ с нанесенными электропроводными гальваническими покрытиями после выдержки в камере солевого тумана и камере тепла и влаги в течение 200 ч представлен на рис. 1.

Таблица 1

Электропроводность поверхности алюминиевого сплава 1163-АТ
с гальваническими покрытиями

Покрытие	Электрическое сопротивление, мкОм·м	Электропроводность, (мкОм·м) ⁻¹
Сплав 1163-АТ без покрытия	$\frac{0,1-0,12}{0,11}$	$\frac{8,3-10,0}{9,2}$
Кадмиевое (Кд20.хр)	$\frac{0,06-0,08}{0,07}$	$\frac{12,5-16,7}{14,6}$
Многослойные системы «никель–медь–никель» (Н20.М20.Н20)	$\frac{0,04-0,06}{0,05}$	$\frac{16,7-25,0}{20,8}$
Гальванотермическое системы «цинк–олово–цинк» (Ц4.О4.Ц2т)	$\frac{0,04-0,06}{0,05}$	$\frac{16,7-25,0}{20,8}$

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

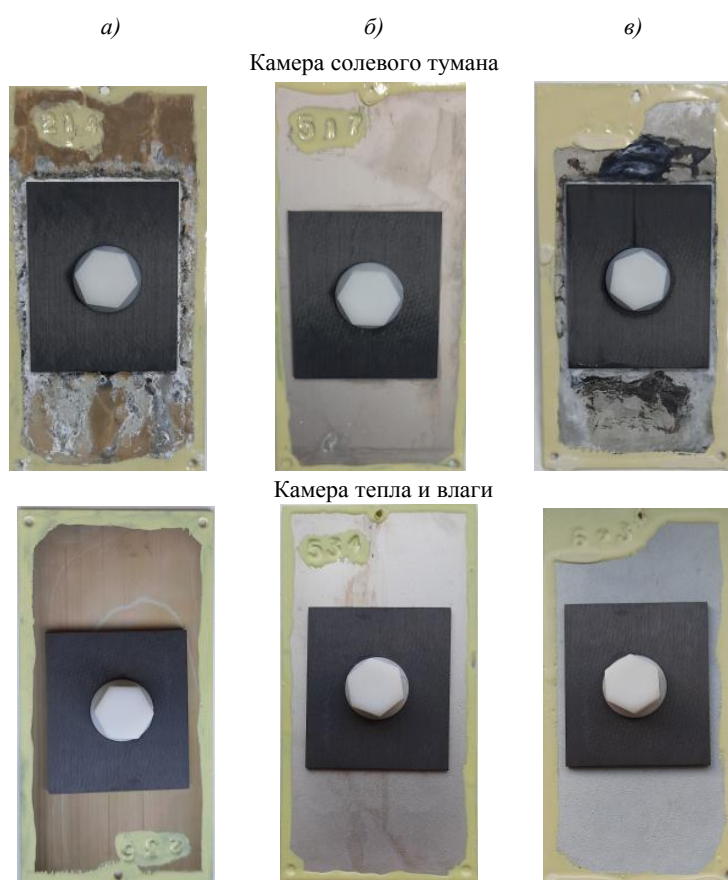


Рис. 1. Внешний вид конструктивно-подобных образцов из алюминия с различными гальваническими покрытиями после коррозионных испытаний в камере солевого тумана и камере тепла и влаги в течение 200 ч: а – кадмиевое покрытие; б – многослойное покрытие системы «никель–медь–никель»; в – гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово–цинк»

Подложки из сплава 1163-АТ с кадмиевым и гальванотермическим покрытием, контактирующие с углепластиком ВКУ-39/ВТКУ-2.200, подвержены коррозионному поражению. На образцах с многослойным покрытием системы «никель–медь–никель» (Н20.М20.Н20) за время экспозиции в камере солевого тумана никелевый слой частично растворился, защитив при этом более электроположительный медный подслои по анодному механизму, коррозионные поражения подложки из сплава 1163-АТ не выявлены.

Для изучения влияния контактной коррозии образцов из алюминиевого сплава 1163-АТ с гальваническими покрытиями в контакте с углепластиком ВКУ-39/ВТКУ-2.200 использовали графический метод анализа анодных (АПК) и катодных (КПК) поляризационных кривых. Кривые регистрировали после выдержки образцов в растворе в течение 4 ч с замером величины потенциала разомкнутой цепи $E_{р.ц}$, принимая за стационарный потенциал $E_{ст}$ конечное значение $E_{р.ц}$ при условии, что его изменение за последние 0,5 ч не превышает 30 мВ. Начальное значение потенциалов устанавливали для АПК на 100 мВ положительнее значения $E_{ст}$, для КПК – на 100 мВ отрицательнее. Скорость развертки потенциала составила 0,16 мВ/с. Регистрацию кривых останавливали при достижении плотности тока $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² либо потенциала 500 и 1000 мВ для АПК и КПК соответственно. С целью удаления продуктов коррозии перед измерением образцы без покрытия подвергали шлифовке, образцы с покрытием выдерживали при потенциале от –500 до –700 мВ относительно значения $E_{ст}$ в течение 2 мин.

На рис. 2, а представлены экспериментальные данные по измерению поляризационных кривых для образцов из сплава 1163-АТ с различными покрытиями (АПК) и углепластика (КПК). Значения потенциала $E_{к.к}$ и плотности тока $i_{к.к}$ контактной коррозии рассмотренных контактных пар представлены в табл. 2. Величины скорости контактной коррозии рассчитаны на основе уравнений (1)–(4) и предполагаемого соотношения площадей 1:1.

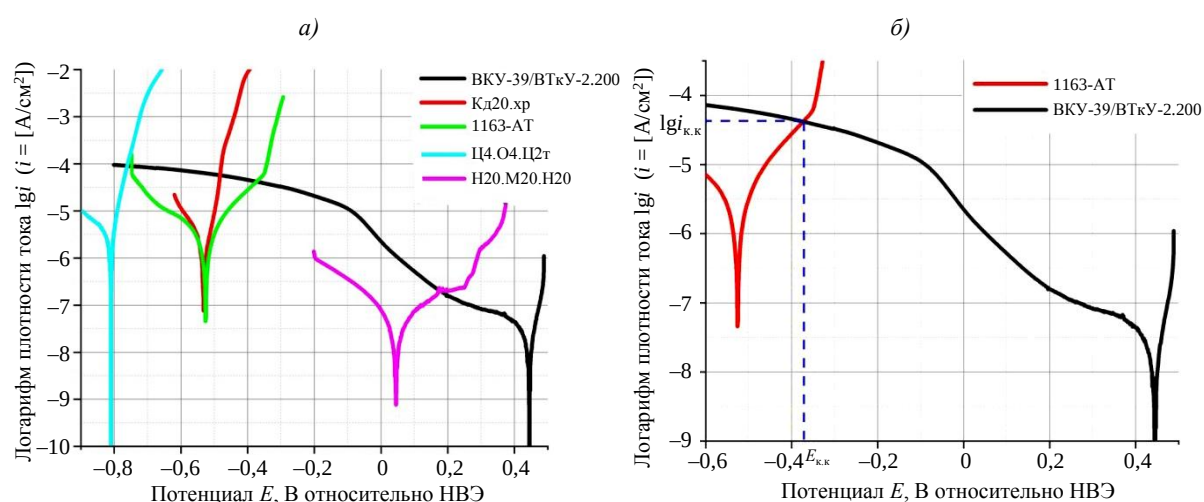
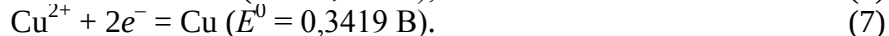
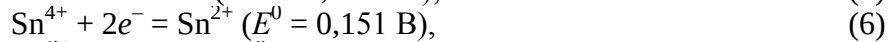
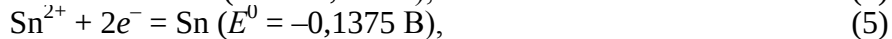
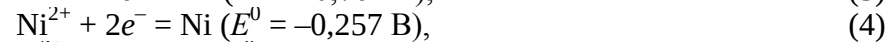
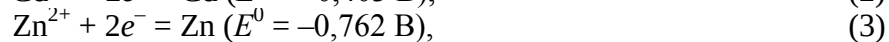
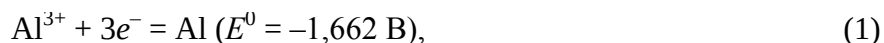


Рис. 2. Поляризационные кривые: а – образцы из сплава 1163-АТ с различными покрытиями (анодные) и углепластика (катодные); б – расчет потенциала $E_{к.к}$ и плотности тока $i_{к.к}$ контактной коррозии на примере системы «алюминий–углепластик». Синей пунктирной линией показано определение величин $E_{к.к}$ и $i_{к.к}$ (НВЭ – нормальный водородный электрод)

Таблица 2

Коррозионные характеристики контактных пар

Покровие, контактирующее с углепластиком ВКУ-39/ВТКУ-2.200	Потенциал контактной коррозии $E_{к.к}$, мВ	Плотность тока контактной коррозии $i_{к.к}$, А/см ²	Скорость контактной коррозии $v_{к.к}$, г/(м ² ·ч)
Сплав 1163-АТ без покрытия	-370 ± 20	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,14
Кадмиевое (Кд20.хр)	-480 ± 20	$(5,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	1,20
Гальванотермическое системы «цинк-олово-цинк» (Ц4.О4.Ц2т)	-760 ± 20	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	1,10
Многослойное системы «никель-медь-никель» (Н20.М20.Н20)	180 ± 30	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$



Все изученные системы подвержены контактной коррозии, разница между потенциалами коррозии ($E_{\text{кор}}$) АПК и КПК превышала 400 мВ. В наименьшей степени контактной коррозии подвержен образец с многослойным покрытием Н20.М20.Н20.

Детальное рассмотрение АПК в линейных координатах (рис. 3) свидетельствует о наличии на анодной части кривой либо области пассивности, при которой плотность тока не превышает 1 мА/см², либо пиков анодного окисления, заканчивающегося вторичной пассивацией поверхности. При достижении определенного потенциала плотность тока резко увеличивалась, что соответствует процессу полного анодного растворения покрытия/сплава. Значения потенциала перепассивации $E_{\text{пер}}$, полученные путем экстраполяции линейного участка увеличения плотности тока на нулевое значение, во всех случаях оказались более положительными, чем значение $E_{\text{к.к}}$, что объясняет относительно невысокие скорости контактной коррозии. Для образца сплава 1163-АТ с покрытием Кд20.хр значения $E_{\text{к.к}}$ и $E_{\text{пер}}$ оказались близки. Это свидетельствует о том, что контакт с углепластиком ВКУ-39/ВТКУ-2.200 будет приводить к его ускоренному окислению по механизму контактной коррозии. При этом скорость коррозии будет зависеть от соотношения контактных площадей. Увеличение площади катода по отношению к аноду в 3–5 раз приводит к практически пропорциональному росту величины $i_{\text{к.к}}$.

Следует отметить, что механизм окисления многослойных покрытий достаточно сложный, в результате чего характер контактной коррозии со временем может меняться. На рис. 3, в представлена АПК образцов с многослойным покрытием Ц4.О4.Ц2т в линейных координатах. На графике присутствуют серии пиков анодного окисления при потенциалах приблизительно –620, –430, –250 и –100 мВ относительно НВЭ. Природа данных пиков неясна: они могут соответствовать высшей степени окисления либо окислению фаз цинк–олово с различным обогащением цинком. Тем не менее вышеуказанные процессы заканчиваются вторичной пассивацией покрытия. В области потенциалов, положительнее 400 мВ относительно НВЭ, на кривой АПК наблюдается резкое увеличение плотности тока, соответствующее перепассивации поверхности. В данной области потенциалов происходят окисление олова по реакциям (5) и (6) и, как следствие, полное растворение покрытия. Полученное значение потенциала перепассивации $E_{\text{пер}}$ практически совпадает с потенциалом коррозии углепластика. Можно сделать вывод, что полное разрушение покрытия вследствие контактной коррозии маловероятно, однако будет происходить постепенное обезлегирование поверхности по цинку.

При измерении потенциала разомкнутой цепи образца с многослойным покрытием Н20.М20.Н20 в течение 1–2 ч кривые в нескольких точках выходили на плато в области потенциалов $E_{\text{ст}} = 130 \pm 10$ мВ. Однако при регистрации АПК по методике, описанной ранее, отсутствовал катодный участок кривой. Это может свидетельствовать о том, что за время регистрации (4 ч) система так и не перешла к истинному равновесию, либо о том, что в хлорсодержащих электролитах покрытие Н20.М20.Н20 находится в активном состоянии. В результате решено начинать регистрацию АПК с более отрицательных потенциалов. Полученное значение потенциала нулевого тока $E_{\text{кор}}$ оказалось почти на 100 мВ более отрицательным по сравнению со значением $E_{\text{ст}}$. В отличие от покрытия Ц4.О4.Ц2т для покрытия Н20.М20.Н20 ярко выраженные пики анодного окисления не характерны, но наблюдается достаточно широкая область пассивности (рис. 3, г), которая заканчивается перепассивацией при потенциалах >360 мВ относительно НВЭ. По-видимому, лимитирующей стадией является окисление меди по реакции (7).

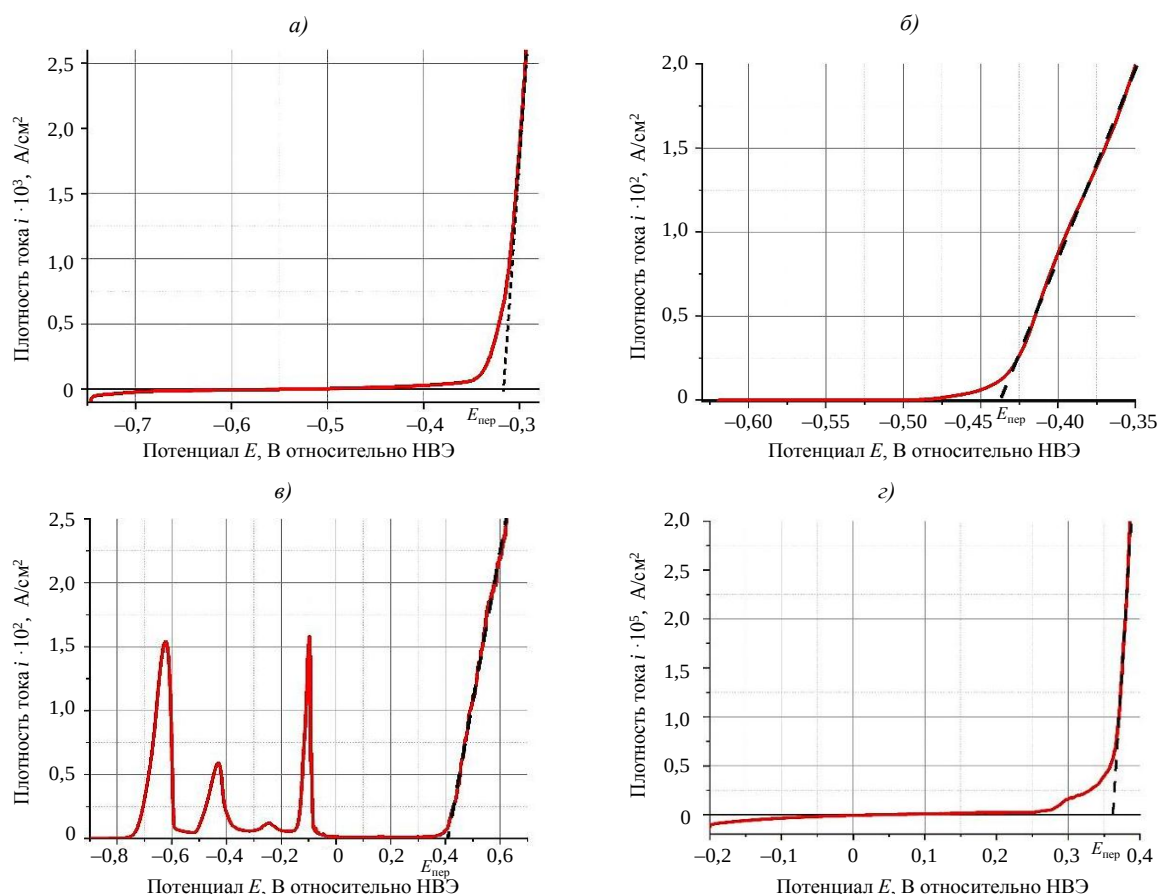


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов сплава 1163-АТ без покрытия (а) и с покрытиями Кд20.хр (б), Ц4.О4.Ц2т (в), Н20.М20.Н20 (г). Синей пунктирной линией показано определение потенциала перепассивации $E_{\text{пер}}$

Полученные данные могут свидетельствовать о наличии контактной пары никель–медь вследствие пористости верхнего слоя, что приводит к окислению никеля по механизму электрохимической коррозии. В таком случае электрохимические данные, полученные в области потенциала $E_{\text{к.к}}$, представляют собой суперпозицию катодных и анодных процессов, характерных для меди и никеля соответственно, в результате чего реальная величина скорости окисления верхнего никелевого слоя может быть больше рассчитанной графическим методом. Полученная величина $E_{\text{пер}}$ и потенциал пары Cu(II)/Cu , сравнимые со значением $E_{\text{кор}}$ для углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, свидетельствуют о том, что полное разрушение покрытия вследствие контактной коррозии маловероятно.

Заключения

Электропроводность всех исследованных гальванических покрытий превышает электропроводность образца из алюминиевого сплава 1163-АТ без покрытия, что можно объяснить образованием плотной пленки оксидов на поверхности алюминиевого сплава. Наибольшими значениями электропроводности обладают покрытия системы «цинк–олово–цинк» и «никель–медь–никель».

Исследования коррозионной стойкости образцов из сплава 1163-АТ с электропроводными гальваническими покрытиями показали, что за время ускоренных коррозионных испытаний подложка в контакте с углепластиком ВКУ-39/ВТкУ-2.200 подверглась коррозионному поражению на образцах с кадмиевым покрытием и гальванотермическим покрытием системы «цинк–олово–цинк». На образцах с многослойным

покрытием системы «никель–медь–никель» никелевый слой частично растворился, однако коррозионные поражения подложки не выявлены.

В наименьшей степени контактной коррозии подвержены образцы с многослойным покрытием системы «никель–медь–никель». Величина потенциала перепассивации свидетельствует о том, что разрушение данного покрытия вследствие контактной коррозии маловероятно.

Список источников

1. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. № 2. С. 6–11.
6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18.
7. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах ТУ // *Цветные металлы*. 2006. № 11. С. 73–76.
8. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов // *Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации*. 2013. № 187. С. 83–91.
9. Agarwala V.S. Aircraft corrosion and aging: problems and controls // *Proceedings of 15th ICC. Granada, Spain*. 2002. P. 3–12.
10. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учеб. пособие / Л.Г. Петрова, Г.Ю. Тимофеева, П.Е. Демин, А.В. Косачев. М.: МАДИ, 2016. С. 52–53.
11. Мишкин С.И., Клименко О.Н., Гуняева А.Г. Материалы для молниезащиты авиационной техники // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.
12. Кравченко Д.В., Козлов И.А., Никифоров А.А., Толмачев Я.В. Влияние способов подготовки поверхности алюминиевого сплава 1163-АТ на адгезию гальванических покрытий // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-74-88.
13. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влияние натурных и ускоренных климатических испытаний на прочность наномодифицированного углепластика // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-134-151.
14. Абрамова М.Г. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов при испытаниях на станциях континентального и морского типа // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-57-65.
15. Козлова А.А., Кузнецова В.А., Козлов И.А., Наприенко С.А., Силаева А.А. Влияние длительных нагревов на свойства защитных покрытий для алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80.

References

1. Zakirova L.I., Laptev A.B. Properties of protective electroplating coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 1. Morphology and corrosion resistance. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Kablov E.N., Startsev O.V. The basic and applied research in the field of corrosion and ageing of materials in natural environments (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 4 (37), pp. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Kablov E.N. Innovative development is the most important priority of the state. *Metally Evrazii*, 2010, no. 2, pp. 6–11.
6. Kablov E.N. What will the future be made of? New generation materials, technologies for their creation and processing - the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
7. Sadkov V.V., Mirkin I.I. Ensuring corrosion resistance of aluminum structures in TU aircraft. *Tsvetnye metally*, 2006, no. 11, pp. 73–76.
8. Feigenbaum Yu.M., Dubinsky S.V. The influence of accidental operational damage on the strength and service life of aircraft structures. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2013, no. 187, pp. 83–91.
9. Agarwala V.S. Aircraft corrosion and aging: problems and controls. *Proceedings of 15th ICC*. Granada, 2002, pp. 3–12.
10. *Fundamentals of electrochemical corrosion of metals and alloys*: textbook. allowance. Moscow: MADI, 2016, pp. 52–53.
11. Mishkin S.I., Klimenko O.N., Gunyaeva A.G. Materials for the lightnings protection of aviation engineering. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.
12. Kravchenko D.V., Kozlov I.A., Nikiforov A.A., Tolmachev Y.V. The influence of 1163-AT aluminium alloy surface preparation on the adhesion of electroplated coatings. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 29, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-74-88.
13. Startsev V.O., Nechaev A.A. The influence of natural and accelerated weathering on the nanomodified CFRP'S strength. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 28, 2023) DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-134-151.
14. Abramova M.G. Full-scale accelerated tests of aluminum alloys at continental and marine type stations. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-57-65.
15. Kozlova A.A., Kuznetsova V.A., Kozlov I.A., Naprienko S.A., Silaeva A.A. The effect of prolonged heating on the properties of protective coatings for aluminum alloy system Al–Si–Mg. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80.

Информация об авторах

Фомина Марина Александровна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Заварзин Семен Витальевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Демин Семен Анатольевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Marina A. Fomina, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Semyon V. Zavarzin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Semyon A. Demin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.09.2023.
 The article was submitted 13.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 15.09.2023.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА МЕТАНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ*Д.В. Сидоров¹, А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹*

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

Аннотация. Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной пиролизу метана, в результате которого происходит химическое осаждение углерода из газовой фазы. Обобщены результаты исследований процесса в зависимости от параметров осаждения и используемых подложек. Проанализированы составы продуктов пиролиза, механизмы и возможные химические реакции.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, пиролиз метана, пиролитический углерод, химическая реакция, реагент

Для цитирования: Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Формирование углеродных покрытий в процессе пиролиза метана методом химического газофазного осаждения // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118.

Scientific article

FORMATION OF CARBON COATINGS IN THE PROCESS OF METHANE PYROLYSIS BY THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*D.V. Sidorov¹, A.A. Grunin¹, A.A. Schavnev¹*

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

Abstract. The article presents a review of the scientific and technical literature in the field of methane pyrolysis in the process of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon, summarizes the results of studies of the process depending on the parameters of deposition and the substrates used, analyzes the compositions of pyrolysis products, mechanisms and pathways of chemical reactions.

Keywords: chemical vapor deposition, methane pyrolysis, pyrolytic carbon, chemical reaction, reagent

For citation: Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Formation of carbon coatings in the process of methane pyrolysis by the chemical vapor deposition. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118.

Введение

Постоянное развитие техники, технологий и совершенствование методов для изготовления новых материалов с уникальными характеристиками требуют глубокого понимания их структурных особенностей и морфологии как при получении, так и при эксплуатации и переработке, а также свойств веществ, из которых их получают, физических и химических процессов [1–4].

Получение пиролитического углерода методом химического газофазного осаждения (ХГО) является одной из важнейших технологий в производстве углеродных материалов, особенно композиционных. Такие материалы широко используются в различных отраслях промышленности, обладают низкой плотностью и стабильными механическими характеристиками при повышенных температурах, а также высокой теплопроводностью и удовлетворительной электропроводностью [5, 6]. Метод ХГО совместим со стандартной полупроводниковой технологией, что облегчает его коммерческое применение в интегральных схемах и солнечных батареях [7].

Химическое газофазное осаждение – достаточно сложный процесс, при котором компоненты реагируют вблизи горячей подложки или на ней. Подложку активируют путем нагревания, воздействия излучения или плазмы, в результате чего образуется твердый осадок. Процесс осаждения состоит либо из гомогенных реакций, происходящих в газовой фазе, либо из гетерогенных – на горячей поверхности или в непосредственной близости от нее, что приводит к образованию покрытий.

Метод ХГО позволяет получать углеродные материалы с необходимой структурой и однородностью путем изменения условий осаждения, таких как: температура, состав подложки и реакционной газовой смеси, скорость потока газовой смеси, продолжительность выдержки и т. д. Обычно в качестве источников углерода используют углеводороды, такие как метан, этилен и пропан. При нагревании до температуры пиролиза образуются разнообразные соединения и радикалы – от углеводородов с небольшим количеством атомов углерода до полициклических ароматических углеводородов, а также углерод, получаемый в результате гетерогенных реакций, при которых любая молекула или радикал в газовой фазе может осаждаться на твердой поверхности [7]. Поскольку при нагревании происходит множество сложных конкурентных реакций и их комбинаций, химический механизм пиролиза углеводородов до сих пор недостаточно исследован. Пиролиз метана по сравнению с пиролизом других углеводородов наиболее изучен благодаря высокой химической стабильности, простому механизму и быстрой интерпретации полученных результатов. Это связано с тем, что в процессе пиролиза метана задействовано меньше продуктов и промежуточных соединений.

В последнее время проведено много исследовательских работ по осаждению углерода методом ХГО, результаты которых являются противоречивыми. Такое различие объясняется применением различных технологических подходов, аппаратными и аналитическими возможностями, функциональными требованиями к углеродному покрытию. Цель данной работы – обобщение информации по осаждению углерода методом ХГО. Основное внимание будет уделено химическим реакциям при пиролизе метана и составу получаемых продуктов.

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

Морфология углеродных покрытий

В работе [8] исследовано влияние концентрации водорода на микроструктуру, морфологию и фазовый состав покрытий из углерода, осажденного в результате пиролиза метана методом ХГО. В качестве реактора использовали стандартный микроволновый источник плазмы мощностью 5 кВт, в качестве подложки – полированные монокристаллические кремниевые пластины. В работе применяли методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Температуру подложки измеряли оптическим датчиком через кварцевый колпак. Продолжительность пиролиза составила 5 ч. Концентрацию водорода варьировали от 5 до 20 %, а содержание метана поддерживали на постоянном

уровне. На рис. 1 представлены морфология и поперечное сечение покрытий из пиро-литического углерода, осажденного на кремниевую подложку. При увеличении концентрации водорода морфология покрытий изменялась – от зернистой структуры до игольчатых скоплений. Размер зерна увеличивался с повышением концентрации водорода. Толщина покрытий составляла 1,75; 1,8; 1,65 и 2,9 мкм при концентрации водорода 5, 10, 15 и 20 % соответственно. Признаки столбчатого роста кристаллов отсутствовали. Скорость роста кристаллов составила 0,35; 0,36; 0,32 и 0,56 мкм/ч при концентрации водорода 5, 10, 15 и 20 % соответственно. При концентрации водорода от 5 до 15 % скорость роста оставалась практически неизменной, от 15 до 20 % – быстро увеличивалась, чему соответствовали большой размер зерна и высокая кристалличность.

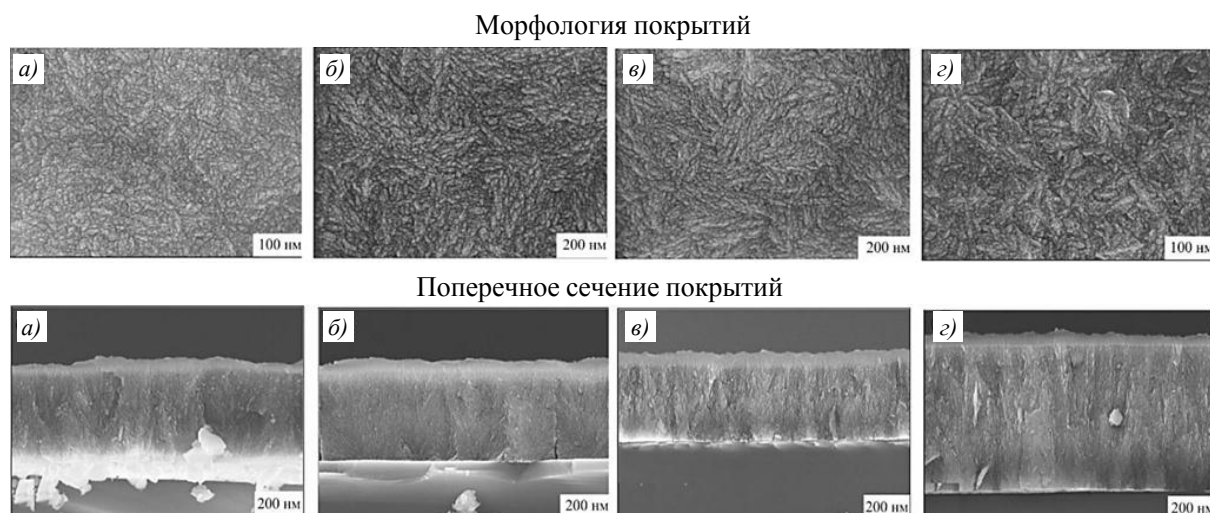


Рис. 1. Морфология и поперечное сечение покрытий из осажденного углерода при концентрации водорода 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 % (г) [8]

В работах [9–11] исследована температурная зависимость процесса осаждения углерода при пиролизе метана методом ХГО. В работе [9] использовали вертикальный кварцевый проточный реактор, разогреваемый до температуры 600 °С и охлаждаемый газообразным азотом. В качестве катализатора применяли цеолит марки ZSM-5, модифицированный никелем (Ni/ZSM-5). Метан подавали в течение 15 мин. Исследования проводили методом газовой хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 2 представлены углеродные покрытия, полученные при температурах 400 и 600 °С. При температуре 400 °С в основном формировались углеродные структуры типа «рыбья кость», диаметр нитей не зависел от концентрации никеля и составил 25 нм. При температурах >600 °С получены полые структуры. Внешний диаметр нитей увеличился с 29 до 60 нм при повышении содержания никеля с 2 до 8 %.

Однако диаметр нитей при использовании Ni/ZSM-5 в концентрации 2 и 11,4 % не изменялся и составил 29 нм. Таким образом, в работе [9] показана явная зависимость морфологии углеродных покрытий, полученных при каталитическом разложении метана с использованием Ni/ZSM-5, от температуры.

В работе [10] в качестве реактора использовали кварцевую трубку длиной 260 мм и внутренним диаметром 34 мм. Подложку нагревали с помощью прямого излучения вольфрамовой нити. Температура нити, которую измеряли оптическим пирометром, составила 1800–2300 °С. Газ-реагент, состоящий из метана и водорода, подавали в реактор через массовый расходомер. В качестве подложек использовали кремниевые

пластины. Плотность зародышеобразования структуры увеличивалась, достигала максимума при температуре 2100 °С, а затем уменьшалась (рис. 3). Морфология покрытия подложки также зависела от продолжительности обработки и температуры нити.

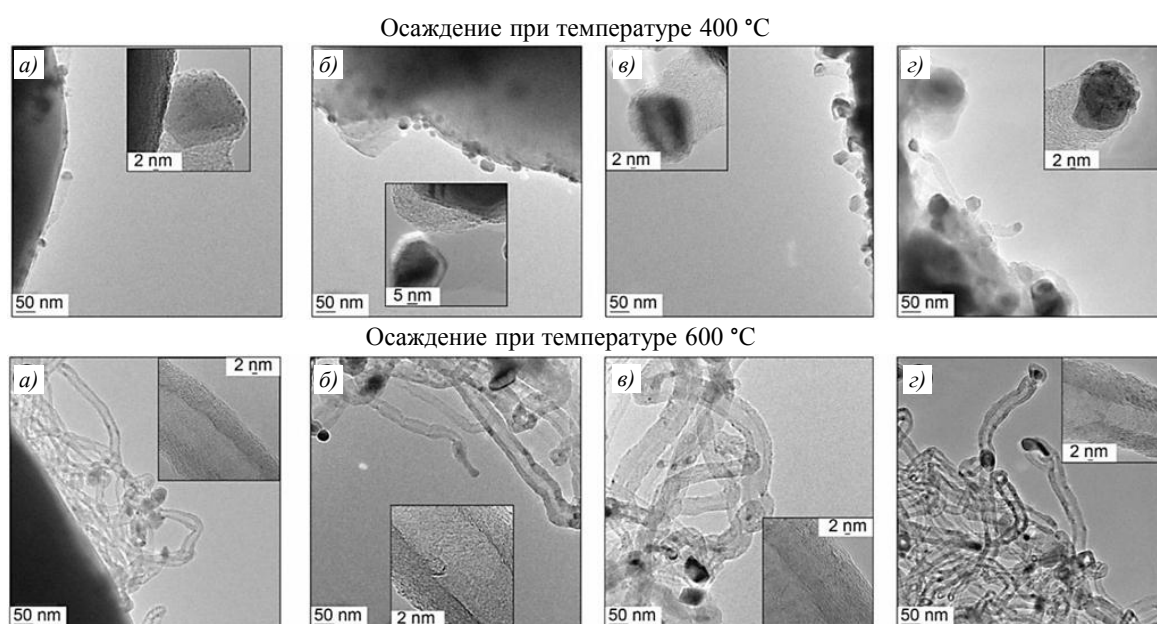


Рис. 2. Морфология покрытий из углерода, осажденного при температурах 400 и 600 °С в течение 15 мин с использованием в качестве катализатора Ni/ZSM-5 в концентрации 2 (а), 4 (б), 8 (в) и 11,4 % (г) [9]

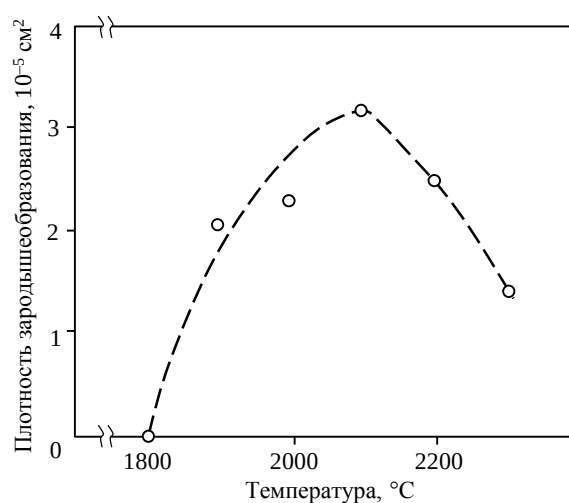


Рис. 3. Зависимость плотности зародышеобразования структуры от температуры нити [10]

В работе [11] изучено влияние температуры, скорости потока метана и парциального давления на морфологию покрытий из осажденного углерода, которую анализировали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. В качестве реактора ХГО использовали печь с разделенными трубками с зоной нагрева 150 мм и кварцевой трубкой с внешним диаметром 25 мм, в качестве подложки – медную фольгу толщиной 25 мкм. На рис. 4 представлены покрытия из углерода, осажденного при различных значениях температуры, скорости потока метана и парциального давления. Установлено, что плотность зародышеобразования структуры может уменьшаться при увеличении температуры

(рис. 4, а, б) или уменьшении скорости потока метана (рис. 4, б, в) и парциального давления (рис. 4, б, г). Высокая температура и низкие скорость метана и парциальное давление приводят к низкой плотности зародышеобразования структуры и, следовательно, к большему размеру домена. Рост структуры прекращается при полном покрытии поверхности (рис. 4, г).

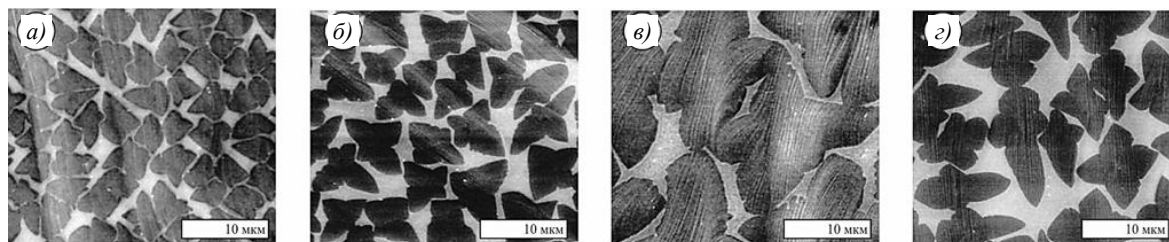


Рис. 4. Морфология углеродных покрытий, полученных в различных условиях (температура (°C)/скорость потока метана (см³/мин)/парциальное давление (мм рт. ст.)): 985/35/460 (а); 1035/35/460 (б); 1035/7/460 (в); 1035/7/160 (г) [11]

В работе [12] исследовано влияние состава газовой смеси на морфологию покрытия из осажденного пиролитического углерода. В исследовании, как и в работе [10], использовали осаждение методом «горячей нити». Для нагрева применяли три линейные вольфрамовые проволоки длиной 66 мм и диаметром 0,25 мм. Газ представлял собой смесь аргона, водорода и метана. В качестве подложки использовали нитрид кремния Si₃N₄. Расстояние между нитями и подложкой составляло 5 мм, давление газа: ~5 кПа.

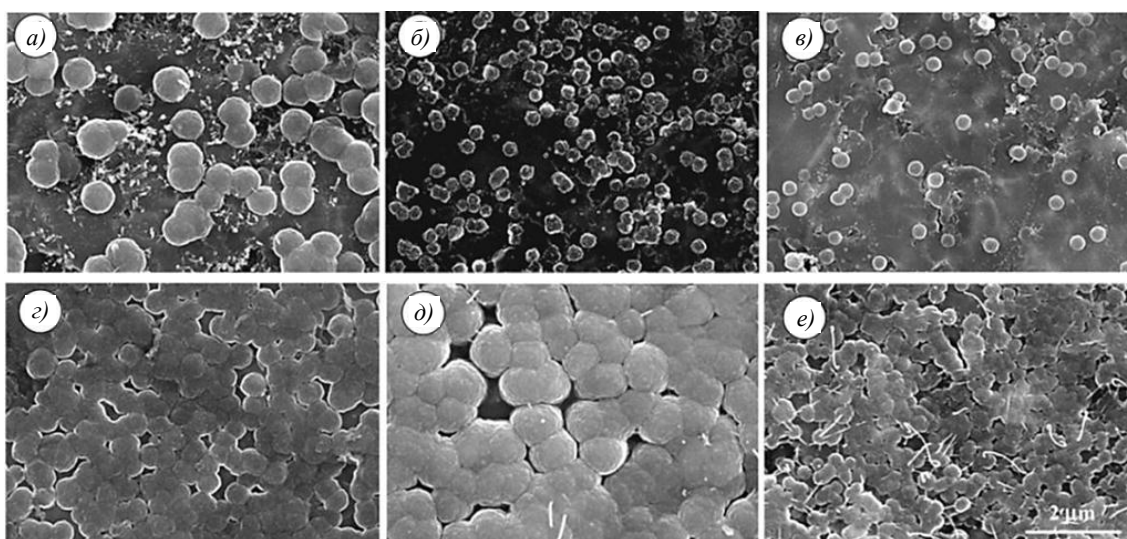


Рис. 5. Морфология углеродного покрытия, полученного из газовой смеси в различных условиях (отношение потоков газов Ar и H₂/газов CH₄ и H₂/скорость потока газовой смеси (мл/мин)): 2,5/0,04/50 (а); 2,5/0,04/100 (б); 2,5/0,14/100 (в); 1,2/0,04/50 (г); 1,2/0,04/100 (д); 7,2/0,04/100 (е) [11]

Сплошные структуры получены при следующих условиях осаждения: температура нити 2200 °C; температура подложки 650 °C; продолжительность осаждения 1 ч; отношение потоков газов: 1,2 – для Ar и H₂, 0,04 – для CH₄ и H₂; скорость потоков газа 50 и 100 мл/мин соответственно (рис. 5). При увеличении соотношения газов CH₄/H₂ количество графитовых фаз также увеличивалось. Зародышеобразование происходило при отношении потоков газов Ar и H₂, равном 2,5; при отношении 7,2 процесс осаждения нестабилен.

Химические реакции при пиролизе метана

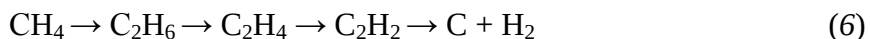
При пиролизе метана протекает множество химических реакций с образованием различных радикалов и молекулярных структур, идентификация наиболее важных из которых имеет решающее значение для формирования заданной структуры пиролитического углерода.

Пиролитическому разложению метана посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования. В ранних работах в качестве реактора использовали проточную камеру. Камера в работе [13] представляла собой кварцевую трубку объемом 478 см³, длиной 20,4 см и диаметром 6,0 см, в работе [14] – фарфоровую трубку с внутренним диаметром 5 мм. В качестве нагревательного элемента использовали автоклавную высокотемпературную цилиндрическую печь. В работе [13] температура пиролиза составила 995–1100 К, в работе [14]: 1323–1523 К. Продукты реакции анализировали методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Разложение молекулы метана описывается следующими химическими уравнениями:



Рассмотренный механизм основан на следующих предпосылках: только радикал CH_3 является значимым, а углеводородные продукты быстро вступают в цепную реакцию с метильными радикалами. Атомарный водород всегда участвует в реакции 2 с образованием молекулярного водорода. Результаты исследования устанавливают общий характер изменения скорости разложения метана в проточной камере: реакция ускоряется, затем замедляется, постоянная скорость появляется только на мгновение, как пик. При низких температурах наблюдается только ускорение, при высоких – короткий индукционный период. Общая энергия активации находится в пределах от 422 до 430 кДж/моль.

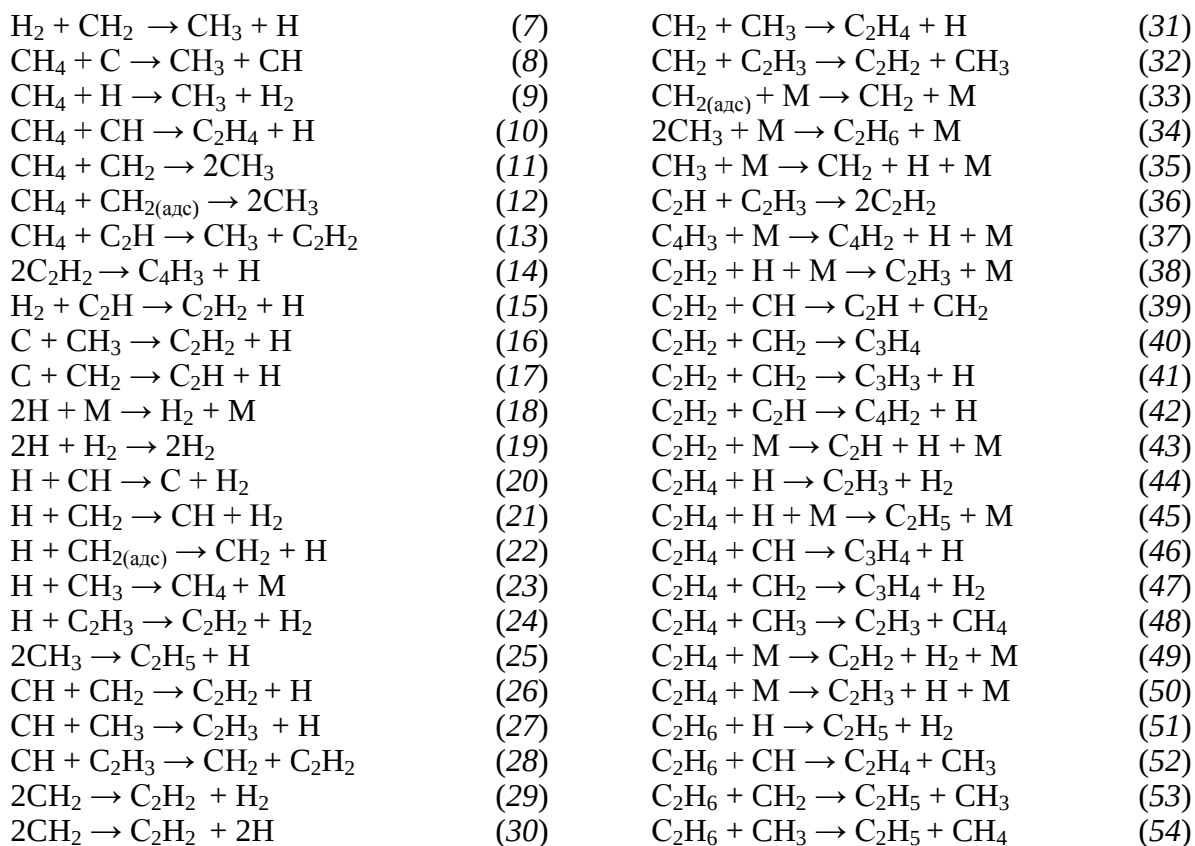
В работе [15] предложена следующая модель пиролиза метана:



В качестве реактора использовали импульсную трубку из нержавеющей стали длиной 3,3 м. Продукты реакции анализировали с помощью хроматографии, а также методом масс-спектрометрии. Пиролиз осуществляли в диапазоне температур 1200–2400 °С. Общие кинетические уравнения позволили сделать выводы относительно выхода стабильных промежуточных продуктов. При пиролизе метана концентрация этана всегда чрезвычайно мала. При высоких температурах среди продуктов реакции этан отсутствует, поскольку константа скорости его разложения на 2–3 порядка больше, чем константа скорости разложения метана. Выводы данной работы согласуются с результатами работ [16, 17]. Аналогичные результаты получены для этилена и ацетилена. Ацетилен образуется при температурах >1500 К. Температура >2000 К способствует максимальной конверсии метана в ацетилен, а в области температур от 1000 до 2500 К в продуктах реакции присутствуют водород и углерод.

В работе [18] приведены результаты моделирования пиролиза метана при воздействии плазмы. Для исследования использовали стандартный микроволновый источник плазмы, работающий при атмосферном давлении с частотой 2,45 ГГц. Разряд пропускали через кварцевую трубку, помещенную в металлическую трубу. Внутренний диаметр разрядной трубки составил 26 мм, диаметр плазменного столба: ~20 мм,

скорость подачи метана: 50 дм³/мин, мощность плазмы: 2, 3 и 4 кВт. Для расчетов использовали модели 0D и 1D, при реализации которых применяли бомбовый калориметр и реактор вытеснения соответственно. Температура пиролиза метана составила 1500–2000 К, температура плазмы: 4000–5700 К. Механизм пиролиза описан теоретическим методом, который не учитывает второстепенных реакций. В результате авторы отметили 48 наиболее важных химических реакций, где М – катализатор, адс – адсорбированные молекулы:



Образование водородсодержащих радикалов начинается с разложения CH_4 и заканчивается при появлении C_3H_4 и C_4H_3 . Несмотря на то что конечная концентрация этих продуктов очень низкая, они имеют важное значение для образования углерода. Большинство атомов водорода в химических реакциях переходит в молекулярный водород. Другие продукты пиролиза являются промежуточными и короткоживущими. Показана аналогичная последовательность образования радикалов для атомов углерода. Радикал C_2H является основным, а радикал C не имеет прямого отношения к образованию углерода. Соединение C_2 обнаружено спектроскопическим методом в продуктах пиролиза. Однако образование и вклад C_2 в предложенной модели были настолько незначительными, что данное соединение было исключено из механизма пиролиза. Конверсия метана и образование водорода происходят в основном в реакциях 7, 9, 15, 18, 20–22, 44, 49, 51. В реакции 9 атомы водорода атакуют молекулу метана, в результате чего выделяется 74,6 % H_2 . В реакциях 44, 49 и 51 образуется 6,8; 7,1 и 10,8 % H_2 соответственно. В реакции 9 разлагается 71,5 % метана. В реакциях 48 и 54 большая часть метана (~31 %) образуется вновь. Ацетилен участвует во многих реакциях, но в основном образуется при дегидрировании C_2H_4 в прямой реакции 49 и опосредованно – через радикал C_2H_3 в реакции 38. Механизм пиролиза метана, предложенный в работе [18], объясняет экспериментальные результаты и позволяет выявить

основные реакции, ответственные за конверсию метана и образование соединений, обнаруженных в эксперименте. С помощью модели удалось спрогнозировать основные продукты пиролиза метана: H_2 , C_2H_2 и C_2H_4 .

В работе [19] проведено моделирование процесса пиролиза метана при химическом осаждении из газовой фазы. Модель включает 909 реакций. Достигнута высокая сходимость результатов моделирования и экспериментальных данных. Для осаждения использовали вертикальный проточный реактор диаметром 22 мм и длиной 20 мм, в качестве газа-разбавителя – аргон. Температура пиролиза метана составила 1373 К, продолжительность выдержки в реакторе при атмосферном давлении: 0,045; 0,495 и 0,972 с. Для анализа газообразных продуктов применяли газовый хроматограф, оснащенный газоразделительной системой.

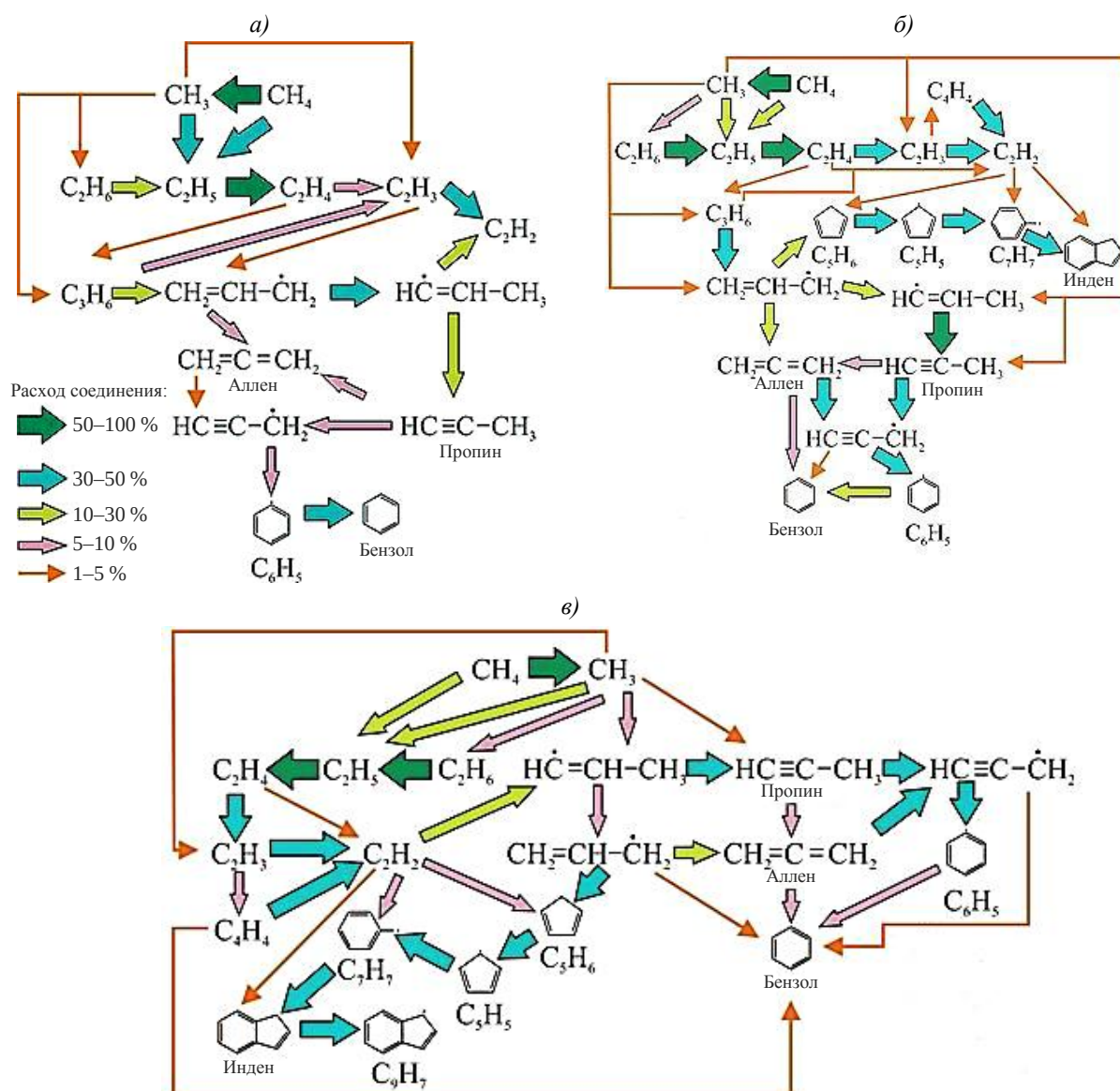


Рис. 6. Схемы пиролиза метана при продолжительности выдержки в реакторе 0,045 (а), 0,495 (б) и 0,972 с (в) [19]

При любой продолжительности выдержки в реакторе бензол образуется из соединений, содержащих три атома углерода (рис. 6), что совпадает с результатами пиро-

лиза этилена, пропилена и пропана, описанными в работе [20]. В данной работе использовали реактор с вертикальным потоком, работающий при температуре 900 °С, продолжительность выдержки не превышала 1,6 с. На рис. 6, а представлены начальная стадия пиролиза метана и образование бензола. Метан участвует в реакциях дегидрирования с образованием метила и метилирования с образованием этильного радикала. Этильный радикал подвергается дегидрированию, этилен взаимодействует с метильными радикалами и углеводородами. Второй путь разложения метана – дегидрирование с образованием аллена, а затем пропина. Аллен и пропин являются основными источниками радикала C_3H_3 , из которого в конечном итоге образуется бензол. При увеличении продолжительности выдержки в реакторе до 0,495 с образуются крупные углеводороды, такие как цикlopentadiен и инден (рис. 6, б). Атака ацетилен радикалами C_3H_5 или C_7H_7 является основным путем образования цикlopentadiена и индена. Такие реакции не происходят при пиролизе ацетилен и пропилен. Источником бензола также выступают аллены (5,6 %) и радикалы C_3H_3 (2,2 %). Дегидрирование и рекомбинация C_3H_3 ускоряются, когда продолжительность выдержки в реакторе увеличивается с 0,045 до 0,495 с. Это свидетельствует о более активном протекании элементарных реакций.

Ацетилен является ключевым промежуточным продуктом пиролиза метана при продолжительности выдержки в реакторе 0,972 с. Источниками образования ацетилена являются этилен, винил и винилацетилен, при этом из 14,9 % ацетилена образуется радикал C_3H_5 . При атаках ацетилена радикалами C_5H_5 , C_3H_5 и C_7H_7 образуются C_7H_7 , цикlopentadiен и инден. Показаны также вероятные пути образования бензола при взаимодействии C_3H_5 и C_3H_3 , а также винилацетилена и C_2H_2 .

В работе [21] для изучения механизма пиролиза метана использовали метод расчета электронной структуры по теории функционала плотности (DFT). Оптимизация геометрии и анализ частоты колебаний всех химических соединений и переходных состояний выполнены с помощью функционала плотности (B3Lyp) с базисным набором 6-311+G (d, p). Константы скорости рассчитаны с помощью программы KiSThelP в соответствии с теорией переходного состояния, для получения поправочных коэффициентов туннелирования использовали метод Вигнера. Константы скорости подобраны для модифицированного выражения Аррениуса в интервале температур 800–2000 К. В результате термодинамических и кинетических расчетов выявлен наиболее вероятный путь пиролиза метана (рис. 7). Определены профили реакций и константы скоростей каждого пути перехода соединений C_1 к C_6 , предложены наиболее вероятные пути протекания химических реакций. Выдвинуто предположение, что переход от соединений C_4 к C_6 сопровождается образованием бензола.

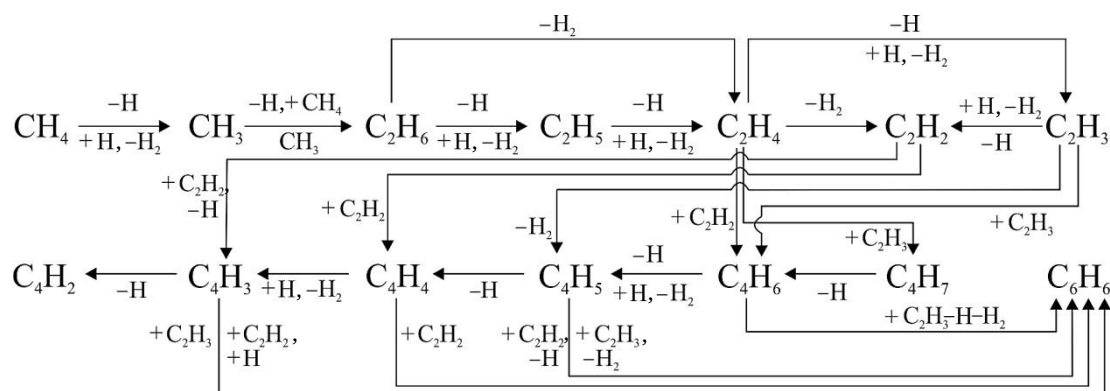
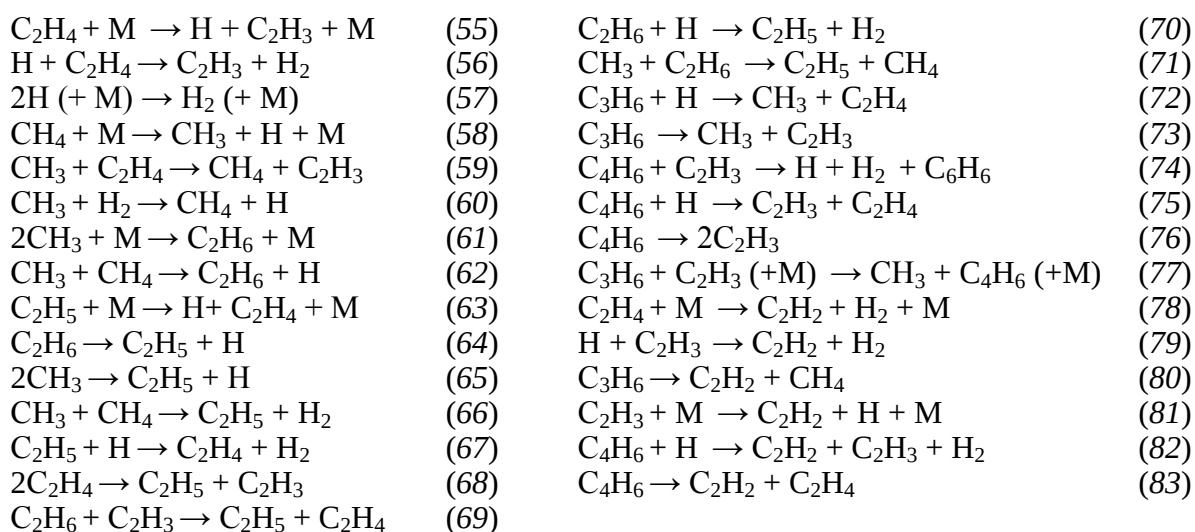


Рис. 7. Схема превращения бензола из метана [21]

В работе [22] описана подробная газофазная кинетическая модель пиролиза метана, состоящая из 37 компонентов и 318 реакций. Для разработки подробного механизма использовали программное обеспечение RMG. Температура пиролиза составила 1373 К, давление: 75 кПа. Условия работы реактора, использованные в экспериментах, воспроизведены при моделировании. Полученные концентрации основных продуктов соответствуют экспериментальным результатам. Кинетическое выражение и термодинамические характеристики соединений получены из механизма, генерируемого RMG. Анализ чувствительности и диаграммы потока реакционного пути показал, что пиролиз метана протекает без индукционного периода. Соединения C_2 являются первичными промежуточными продуктами для образования ацетилена, этилена и бензола. Детальная кинетическая модель систематически сведена к механизму, включающему 29 реакций:



Теоретические результаты, полученные в работе [22], подтверждены экспериментально в работах [23, 24] с использованием реактора ХГО. Реактор представлял собой камеру для осаждения из алюмокерамической трубки диаметром 22 мм и длиной 40 мм, внутри которой установлены трубки из кордиерита. Подложка состоит из 10 участков канальной структуры длиной ~4 мм. Поверхность покрытия из осажденного углерода исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Состав газовой фазы анализировали на газовом хроматографе, оснащенный специальной системой вакуумного дозирования. Охлажденные газы разделяли и анализировали с помощью детектора теплопроводности. Продукты конденсации определяли по углеродному балансу. Сравнили данную модель с предложенными в работах [19, 25]. Упрощенная модель (рис. 8), представленная в работе [25], отражает пути пиролиза метана в условиях ХГО при давлении $5,3 \cdot 10^3$ Па и температуре 1273–1373 К.

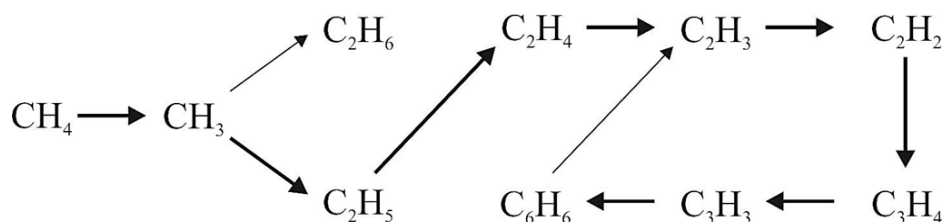


Рис. 8. Упрощенная модель пиролиза метана по основному ($\rightarrow$) и второстепенному ($\dashrightarrow$) пути [25]

Модель, предложенная в работе [19], описывает подробный механизм пиролиза метана без регулируемых параметров. Сравнительный анализ работ показывает, что при использовании модели из работы [25] содержание почти всех соединений было занижено. Модель, представленная в работе [19], обеспечивает совпадение рассчитанных данных с экспериментальными, при этом занижено содержание таких соединений, как C_2H_2 и C_2H_4 . Отклонения в содержании метана возрастали с увеличением продолжительности выдержки в реакторе. Модель расчета в работе [22] наиболее полно фиксирует все значимые продукты реакций и позволяет определить их содержание. Как показано в работе [22], при пиролизе метана происходит только реакция 80, при которой C_3H_6 разлагается на C_2H_2 и CH_4 и тем самым ингибируется превращение CH_4 . Этот вывод согласуется с научно-техническими литературными данными о том, что определенное количество метана образуется при пиролизе высших углеводородов [20, 26, 27]. К основным промежуточным соединениям при пиролизе метана относятся C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 . Образование C_2H_2 с наибольшей вероятностью происходит по реакции 81. Концентрация промежуточного соединения C_2H_5 определяет относительное количество C_2H_2 и C_2H_4 в газовой смеси. Отмечены девять наиболее вероятных реакций синтеза C_6H_6 , в большинстве из которых участвуют соединения C_2 . Таким образом, соединения C_2 являются необходимыми промежуточными продуктами для синтеза C_6H_6 . Альтернативный путь образования C_6H_6 включает разложение метана с участием соединений C_3 и C_4 . Образование C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 в основном происходит с участием соединения C_2 , а промежуточные соединения, такие как C_3 и C_4 , влияют на образование C_6H_6 в меньшей степени. Отмечено, что соединения C_3 участвуют в образовании радикала CH_3 и не вносят вклад в образование C_6H_6 .

Заключения

Показано, что метод ХГО позволяет получить углеродные покрытия с заданной структурой и однородностью. Синтез углеродных покрытий методом ХГО является достаточно сложным процессом, а их качество зависит от различных условий. Основное внимание уделено механизму химических реакций, составу получаемых продуктов, их влиянию на ход процесса, роли технологических факторов (давление, температура), конструкции камер для осаждения и используемым подложкам. Для получения углеродных покрытий применяют в основном предельные углеводороды начального ряда, при нагревании которых до температуры пиролиза образуются разнообразные соединения и радикалы. Среди наиболее вероятных механизмов пиролиза метана следует отметить образование метильного радикала на начальной стадии разложения и химические реакции, связанные с последующим образованием ацетилена, этилена и бензола.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. 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: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
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: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

4. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Мелентьев А.А. Формирование карбидокремниевых покрытий методом химического газофазного осаждения (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2021. № 6 (100). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-100-111.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
6. Николаев А.И. Получение углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродных нановолокон газофазным способом // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. С. 61–66.
7. Jia K., Zhang J., Zhu Y. et al. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films // *Applied Physics Reviews*. 2021. Vol. 8. P. 400–401.
8. Liu J., Hei L., Chen G. et al. Growth of ultrananocrystalline diamond films in an Ar-rich CH₄/H₂/Ar atmosphere with varying H₂ concentrations // *New Carbon Materials*. 2013. Vol. 28. P. 134–138.
9. Majewska J., Michalkiewicz B. Carbon nanomaterials produced by the catalytic decomposition of methane over Ni/ZSM-5: Significance of Ni content and temperature // *New Carbon Materials*. 2014. Vol. 29. P. 102–108.
10. Park S.-S., Lee J.-Y. Nucleation behavior of diamond particles on silicon substrates in a hot-filament chemical vapour deposition // *Journal of Materials Science*. 1993. Vol. 28. P. 1799–1804.
11. Li X., Magnuson C.W., Venugopal A. et al. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10. P. 4328–4334.
12. Amaral M., Oliveira F.J., Belmonte M. et al. Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13. P. 643–647.
13. Chen C.-J., Back M.H., Back R.A. The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behavior in the reaction of CH₃ with ethane // *Canadian Journal of Chemistry*. 1976. Vol. 54. P. 3175–3184.
14. Palmer H.B., Lahaye J., Hou K.C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system // *The Journal of Physical Chemistry*. 1968. Vol. 72. P. 348–353.
15. Knorre V.G., Kozlov G.I. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane // *Combustion and Flame*. 1962. Vol. 6. P. 253–263.
16. Kevorkian B.V., Heath C.E., Boudart M. The decomposition of methane in shock waves // *The journal of physical chemistry*. 1960. Vol. 64. P. 964.
17. Hartig R., Troe J., Wagner H.G.G. Thermal decomposition of methane behind reflected shock waves // *Symposium (International) on Combustion*. 1971. Vol. 13. P. 147–154.
18. Dors M., Nowakowska H., Jasin'ski J., Mizeraczyk J. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013. Vol. 34. P. 313–326.
19. Hu C., Li H., Zhang S., Li W. A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 3897–3906.
20. Norinaga K., Deutschmann O. Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 3547–3557.
21. Li K., Li H., Yan N. et al. Conversion of methane to benzene in CVI by density functional theory study // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 6. P. 19496.
22. Shinde V.M., Pradeep P. Detailed Gas-Phase Kinetics and Reduced Reaction Mechanism for Methane Pyrolysis involved in CVD/CVI Processes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. Vol. 154. P. 104998.
23. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low-temperature regime // *Carbon*. 1998. Vol. 36. P. 213–224.
24. Brüggert M., Hu Z., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VI. Influence of temperature using methane as a carbon source // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 2021–2030.

25. Birakayala N., Evans A. A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 675–683.
26. Li H., Li A., Bai R., Li K. Numerical simulation of chemical vapour infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 2937–2950.
27. Xu W., Zhang Z.-W., Bai R.-C. et al. Kinetic model of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of propane // *Carbon*. 2014. Vol. 71. P. 345.

References

1. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. 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: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmelniyskiy 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: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Sidorov D.V., Schavnev A.A., Melentev A.A. Formation of silicon carbide coatings by chemical vapor deposition (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 6 (100), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-100-111.
5. Fialkov A.S. *Carbon, interlayer compounds and composites based on it*. Moscow: Aspect Press, 1997, 718 p.
6. Nikolaev A.I. Preparation of carbon-carbon composite materials based on carbon nanofibers by gas-phase method. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2015, vol. 10, pp. 61–66.
7. Jia K., Zhang J., Zhu Y. et al. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films. *Applied Physics Reviews*, 2021, vol. 8, pp. 400–401.
8. Liu J., Hei L., Chen G. et al. Growth of ultrananocrystalline diamond films in an Ar-rich CH₄/H₂/Ar atmosphere with varying H₂ concentrations. *New Carbon Materials*, 2013, vol. 28, pp. 134–138.
9. Majewska J., Michalkiewicz B. Carbon nanomaterials produced by the catalytic decomposition of methane over Ni/ZSM-5: Significance of Ni content and temperature. *New Carbon Materials*, 2014, vol. 29, pp. 102–108.
10. Park S.-S., Lee J.-Y. Nucleation behavior of diamond particles on silicon substrates in a hot-filament chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 1993, vol. 28, pp. 1799–1804.
11. Li X., Magnuson C.W., Venugopal A. et al. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 4328–4334.
12. Amaral M., Oliveira F.J., Belmonte M. et al. Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, pp. 643–647.
13. Chen C.-J., Back M.H., Back R.A. The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behavior in the reaction of CH₃ with ethane. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, vol. 54, pp. 3175–3184.
14. Palmer H.B., Lahaye J., Hou K.C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, vol. 72, pp. 348–353.
15. Knorre V.G., Kozlov G.I. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane. *Combustion and Flame*, 1962, vol. 6, pp. 253–263.
16. Kevorkian B.V., Heath C.E., Boudart M. The decomposition of methane in shock waves. *The Journal of physical chemistry*, 1960, vol. 64, p. 964.
17. Hartig R., Troe J., Wagner H.G.G. Thermal decomposition of methane behind reflected shock waves. *Symposium (International) on Combustion*, 1971, vol. 13, pp. 147–154.

18. Dors M., Nowakowska H., Jasiński J., Mizeraczyk J. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, vol. 34, pp. 313–326.
19. Hu C., Li H., Zhang S., Li W. A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, pp. 3897–3906.
20. Norinaga K., Deutschmann O. Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, pp. 3547–3557.
21. Li K., Li H., Yan N. et al. Conversion of methane to benzene in CVI by density functional theory study. *Scientific Reports*, 2019, vol. 6, p. 19496.
22. Shinde V.M., Pradeep P. Detailed Gas-Phase Kinetics and Reduced Reaction Mechanism for Methane Pyrolysis involved in CVD/CVI Processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, vol. 154, p. 104998.
23. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low-temperature regime. *Carbon*, 1998, vol. 36, pp. 213–224.
24. Brüggert M., Hu Z., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VI. Influence of temperature using methane as a carbon source. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 2021–2030.
25. Birakayala N., Evans A. A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 675–683.
26. Li H., Li A., Bai R., Li K. Numerical simulation of chemical vapour infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 2937–2950.
27. Xu W., Zhang Z.-W., Bai R.-C. et al. Kinetic model of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of propane. *Carbon*, 2014, vol. 71, p. 345.

Информация об авторах

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

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

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника НИО, к.т.н., 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

Aleksey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; получена после доработки 17.08.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.08.2023.
The article was submitted 25.07.2023; received in revised form 17.08.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.08.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131

ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННОГО СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА СИСТЕМ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БЕСХРОМАТНОЙ ГРУНТОВКИ ВГ-44 С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭПОКСИДНЫХ, ПОЛИУРЕТАНОВЫХ, АКРИЛУРЕТАНОВЫХ И ФТОРПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ*В.А. Кузнецова¹, В.В. Емельянов¹, С.А. Марченко¹, Н.А. Коврижкина¹*

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

Аннотация. Исследованы адгезия и прочность при ударе систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 после искусственного старения по методике ЛИ-14 (при $-60 \div +80$ °С) в течение 16 циклов, а также после термостарения при температурах 80 °С в течение 1000 ч и 100 °С в течение 500 ч. Определены декоративные свойства покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 после искусственного старения. Показано, что искусственное старение вышеуказанных систем ЛКП не оказывает существенного влияния на прочность покрытий при ударе, но приводит к снижению прочности при растяжении и блеска покрытий.

Ключевые слова: бесхроматная грунтовка, системы лакокрасочных покрытий, адгезия, прочность при растяжении, прочность при ударе, водопоглощение, блеск, искусственное старение

Для цитирования: Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Коврижкина Н.А. Влияние искусственного старения на свойства систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131.

Scientific article

THE INFLUENCE OF ARTIFICIAL AGING ON THE PROPERTIES OF COATING SYSTEMS BASED ONCHROMATE-FREE PRIMER VG-44 USING EPOXY, POLYURETHANE, ACRYLIC URETHANE AND FLUOROPOLYURETHANE ENAMELS*V.A. Kuznetsova¹, V.V. Yemelyanov¹, S.A. Marchenko¹, N.A. Kovrizhkina¹*

Abstract. The adhesion and impact strength of paint coating systems based on the chromate-free primer VG-44 with enamels VE-69, AK-1206, UR-1161 and EP-140 after artificial aging using the LI-14 method ($-60 \div +80$) °C during 16 cycles, as well as after thermal aging at temperatures of 80 °C – 1000 hours and 100 °C – 500 hours. The decorative properties of coatings based on the chromate-free primer VG-44 with enamels VE-69, AK-1206, UR-1161 and EP-140 after artificial aging were determined. It has been shown that artificial aging of the above paintwork systems does not have a significant effect on the strength of coatings upon impact, but leads to a decrease in tensile strength, as well as a decrease in the gloss of the coatings.

Keywords: chromate-free primer, paint coating systems, adhesion, tensile strength, impact strength, water absorption, gloss, artificial aging

For citation: Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Marchenko S.A., Kovrizhkina N.A. The influence of artificial aging on the properties of coating systems based onchromate-free primer VG-44 using epoxy, polyurethane, acrylic urethane and fluoropolyurethane enamels. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131.

Введение

Современный летательный аппарат представляет собой сложную конструкцию, выполненную из разнородных металлов и неметаллических материалов.

Самолеты и вертолеты эксплуатируются в различных климатических условиях, вследствие чего они подвергаются воздействию атмосферных факторов, резкому перепаду температур при взлете и посадке, а также испытывают механические нагрузки [1–3].

Эти условия способствуют возникновению коррозии металлических деталей, ухудшающей их механические свойства, а также разрушению или изменению первоначальных свойств деталей из неметаллических материалов. Сложные условия эксплуатации авиационной техники обуславливают необходимость постоянного повышения надежности лакокрасочных покрытий (ЛКП), грунтовок и эмалей, обладающих улучшенными адгезионными и защитными свойствами, экологически безопасных и быстросохнущих. Лакокрасочные покрытия должны сохранять свои свойства в условиях полета на больших скоростях при переменных нагрузках и вибрации, повышенной солнечной радиации, а также при воздействии пыли и песка при взлете и посадке. Жесткие условия эксплуатации потребовали разработки ряда лакокрасочных материалов специально для самолетостроения [4–8].

Для защиты и декоративной отделки самолетов и вертолетов применяются различные системы ЛКП, основной задачей которых является защита деталей и узлов конструкции летательных аппаратов от разрушающего воздействия окружающей среды. Применение той или иной системы ЛКП зависит от назначения конструкции, условий эксплуатации, режима работы, а также требований, предъявляемых к декоративности покрытия [9–13].

Системой покрытий принято считать сочетание последовательно наносимых слоев лакокрасочных материалов различного назначения. В основе комплексной системы ЛКП заложен принцип функциональности каждого наносимого слоя. Грунтовочный слой выполняет функцию антикоррозионной защиты и обеспечивает адгезию к окрашиваемой поверхности, а также к последующему слою покрытия. Изолирующие слои эмали обеспечивают защиту от внешних воздействующих факторов и атмосферостойкость, устойчивость к воздействию перепада температур, эрозионную и химическую стойкость, а также декоративные и другие свойства, необходимые для конкретных условий эксплуатации [14–16].

Грунтовочное покрытие на металлической поверхности является преградой от воздействия внешних факторов. Действие грунтовки на поверхность металла включает сложный процесс изменения состояния поверхности алюминиевого сплава при контакте с электролитом в устойчивое пассивное состояние. Необходимо отметить особое значение грунтовочного покрытия для обеспечения адгезии системы покрытий, которая испытывает также динамические нагрузки в процессе эксплуатации изделий авиационной техники [17–24].

В связи с этим разработка перспективных лакокрасочных материалов, обеспечивающих высокий уровень защиты и отвечающих современным требованиям (в том числе экологическим), является в настоящее время актуальной задачей. Так, для защиты внешней поверхности изделий авиационной техники в основном используются атмосферостойкие системы покрытий на основе полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей. Для защиты внутренних поверхностей используются системы покрытий на основе эпоксидных грунтовок и эмалей. Следует отметить, что в ведущих странах мира среди разработчиков антикоррозионных грунтовок наблюдается тенденция снижения их токсичности путем замены хроматных пигментов на нетоксичные ингибиторы коррозии [25–34].

Данная работа посвящена изучению влияния искусственного старения на свойства систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [35].

Материалы и методы

Для изучения свойств систем покрытий на основе бесхроматной быстросохнущей защитной грунтовки ВГ-44 выбраны следующие лакокрасочные материалы:

- эпоксидно-полиамидная эмаль ЭП-140 (ТУ 1-595-15-1855–2020);
- полиуретановая эмаль УР-1161 (ТУ 6-10-1758–80);
- акрилуретановая эмаль АК-1206 (ТУ 6-10-ВИАМ-100–88);
- фторполиуретановая эмаль ВЭ-69 (ТУ 1-595-15-1057–2008).

Определение свойств систем лакокрасочных материалов с применением бесхроматной грунтовки ВГ-44 проводили в сравнении с аналогичными системами ЛКП с серийной хроматной грунтовкой ЭП-0215.

В процессе исследований основное внимание уделено изменению свойств изучаемых систем покрытий после воздействия факторов, вызывающих старение ЛКП: перепад температур по циклу ЛИ-14 ($-60 \div +80$ °С) и термическое старение (непрерывный нагрев) при температуре 80 °С в течение 1000 ч, а также при температуре 100 °С в течение 500 ч.

Искусственное старение систем ЛКП проводили по циклу ЛИ-14 в диапазоне температур $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов. Один цикл испытаний соответствует воздействию: камеры влажности при $\phi = 98 \pm 2$ % и температуре 23 ± 2 °С в течение 16–16,5 ч; охлаждению при температуре -60 °С в течение 1 ч; нагреву при температуре 100 °С в течение 2,5 ч; охлаждению при температуре -60 °С в течение 1 ч, затем нагреву при температуре 80 °С в течение 2,5 ч и охлаждению образцов в течение 15 мин.

В качестве основных критериев оценки свойств систем ЛКП с применением бесхроматной грунтовки ВГ-44 и хроматной грунтовки ЭП-0215 выбраны: адгезия покрытий – по ГОСТ 15140–78; прочность при растяжении (эластичность) – по ГОСТ 29309–92; прочность покрытия при ударе – по ГОСТ 4765–73; водопоглощение – по ГОСТ 21513–76. Водопоглощение определяли на алюминиевой фольге толщиной 150 мкм после испытаний в дистиллированной воде в течение 30 сут.

После проведения ускоренных испытаний оценивали изменение цветовых характеристик (блеск – ΔE).

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований на лабораторном оборудовании изготовлены грунтовки ВГ-44 и ЭП-0215, определены технологические свойства грунтовок (табл. 1).

Как видно из полученных результатов, по содержанию нелетучих веществ грунтовка ВГ-44 практически не отличается от грунтовки ЭП-0215, при этом грунтовка ВГ-44 не содержит токсичных хроматных ингибирующих пигментов, имеет более высокую вязкость (39 с) по сравнению с грунтовкой ЭП-0215 (21 с). Время высыхания

грунтовок ВГ-44 до степени 3 составляет 3 ч, а грунтовки ЭП-0215 – 6 ч, что позволяет сократить технологический цикл окраски изделий авиационной техники.

Таблица 1

Технологические свойства полуфабрикатов грунтовок ВГ-44 и ЭП-0215

Показатель	Значения показателя для грунтовок	
	ВГ-44	ЭП-0215
Массовая доля нелетучих веществ, %	56,5	57,1
Условная вязкость, с	39	21
Степень перетира, мкм	30	40
Время высыхания грунтовки до степени 3, ч	3	6

Для определения свойств покрытий изготовлены образцы из алюминиевого сплава Д16-АТ (Ан.Окс.нхр) с покрытиями ВГ-44 и ЭП-0215.

В табл. 2 приведены результаты определения свойств покрытий на основе грунтовок ВГ-44 и ЭП-0215.

Таблица 2

Свойства покрытий на основе грунтовок ВГ-44 и ЭП-0215

Показатель	Значения показателя для грунтовок	
	ВГ-44	ЭП-0215
Адгезия к алюминиевому сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), балл:		
– в исходном состоянии	1	1
– после 10 сут увлажнения	1	1
Прочность при ударе, Дж	5	5
Эластичность пленки при изгибе, мм	2	2
Прочность при растяжении, мм	5,6	5,7
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ, отн. ед.	0,43	0,4
Водопоглощение за 30 сут, %	1,4	1,56

Из полученных результатов следует, что покрытие на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 по адгезии, прочности при ударе и растяжении (эластичность) при изгибе не уступает покрытию на основе хроматной грунтовки ЭП-0215. Следует отметить, что водопоглощение покрытия ВГ-44 на ~10 % меньше, чем у покрытия ЭП-0215.

Системы покрытий на основе грунтовок ВГ-44 и ЭП-0215 с применением эмалей ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 наносили на образцы из сплава Д16-АТ (Ан.Окс.нхр) методом пневматического распыления в соответствии с нормативной документацией.

Исследованы адгезия и физико-механические свойства систем ЛКП на основе бесхроматной быстросохнущей грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 в сравнении с аналогичными системами ЛКП на основе серийной хроматной грунтовки ЭП-0215.

В табл. 3 представлены результаты определения адгезии и физико-механических свойств вышеуказанных систем ЛКП в исходном состоянии.

Видно, что системы покрытий на основе бесхроматной быстросохнущей защитной грунтовки ВГ-44 по адгезии и физико-механическим свойствам практически не отличаются от систем покрытий на основе хроматной грунтовки ЭП-0215. Адгезия всех исследуемых систем ЛКП как в исходном состоянии, так и после 10 сут увлажнения составляет 1 балл, прочность при ударе 5 Дж, прочность при растяжении (эластичность) систем покрытий на основе грунтовки ВГ-44 соответствует прочности при растяжении систем покрытий на основе грунтовки ЭП-0215.

Таблица 3

Адгезия и физико-механические свойства систем покрытий
в исходном состоянии

Система покрытий	Адгезия к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), балл		Физико-механические свойства	
	в исходном состоянии	после 10 сут увлажнения	Прочность при ударе, Дж	Прочность при растяжении, мм
ВГ-44 + ВЭ-69	1	1	5	5,9
ВГ-44 + АК-1206	1	1	5	5,6
ВГ-44 + УР-1161	1	1	5	5,3
ВГ-44 + ЭП-140	1	1	5	4,5
ЭП-0215 + ВЭ-69	1	1	5	5,9
ЭП-0215 + АК-1206	1	1	5	5,7
ЭП-0215 + УР-1161	1	1	5	5,2
ЭП-0215 + ЭП-140	1	1	5	4,6

Определено водопоглощение систем ЛКП на основе грунтовки ВГ-44 с применением эмалей ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 в сравнении с грунтовкой ВГ-44 (без покрытия) после 30 сут испытаний в дистиллированной воде (рис. 1).

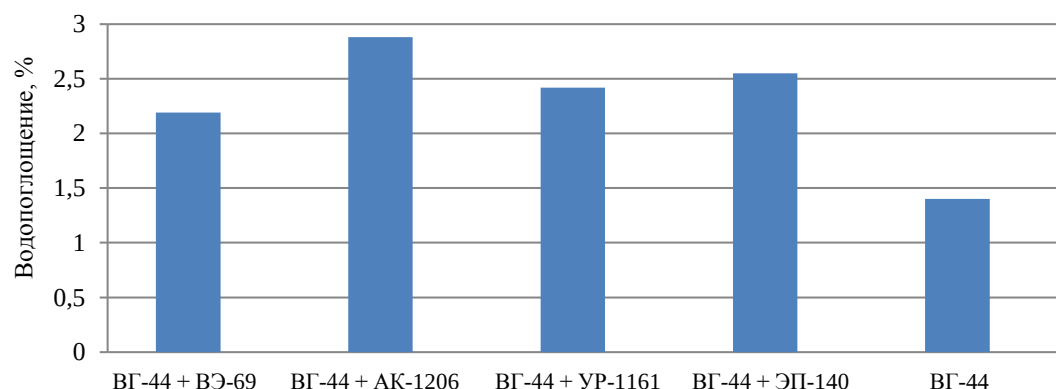


Рис. 1. Водопоглощение грунтовки ВГ-44 и систем покрытий после экспозиции в дистиллированной воде в течение 30 сут при температуре 20 °С

Из полученных результатов следует, что наиболее высокие значения водостойкости исследуемых систем ЛКП получены с применением фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (2,19 %), что свидетельствует о ее достаточно высокой водостойкости. Наименьшие значения водостойкости получены с применением эмали АК-1206.

Исследованы адгезия и прочность при ударе систем ЛКП на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 после искусственного старения по методике ЛИ-14 (при $-60 \div +80$ °С) в течение 16 циклов, а также после термостарения при температуре 80 °С в течение 1000 ч, а также при температуре 100 °С в течение 500 ч (табл. 4).

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что адгезия всех исследуемых систем покрытий после термоциклирования, а также после термостарения сохранилась на исходном уровне и составляет 1 балл. Прочность при ударе системы покрытий ВГ-44 + УР-1161 снизилась до 4 Дж, что составляет 25 % от исходного значения. Прочность при ударе остальных систем покрытий после термоциклирования и термостарения сохранилась на исходном уровне.

Таблица 4

**Адгезия и прочность при ударе систем покрытий
после термоциклирования и термостарения**

Показатель	Значения показателя после испытаний для системы покрытий			
	ВГ-44 + ВЭ-69	ВГ-44 + УР-1161	ВГ-44 + АК-1206	ВГ-44 + ЭП-140
После термоциклирования по циклу ЛИ-14 (при $-60 \div +80$ °С) в течение 16 циклов				
Адгезия к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), балл:				
– в исходном состоянии	1	1	1	1
– после 10 сут увлажнения	1	1	1	1
Прочность при ударе, Дж	5	4	5	5
После термостарения при температуре 80 °С в течение 1000 ч				
Адгезия к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), балл:				
– в исходном состоянии	1	1	1	1
– после 10 сут увлажнения	1	1	1	1
Прочность при ударе, Дж	5	4	5	5
После термостарения при температуре 100 °С в течение 500 ч				
Адгезия к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), балл:				
– в исходном состоянии	1	1	1	1
– после 10 сут увлажнения	1	1	1	1
Прочность при ударе, Дж	5	4	5	5

На рис. 2 приведены результаты определения прочности при растяжении систем ЛКП в исходном состоянии и после искусственного старения.

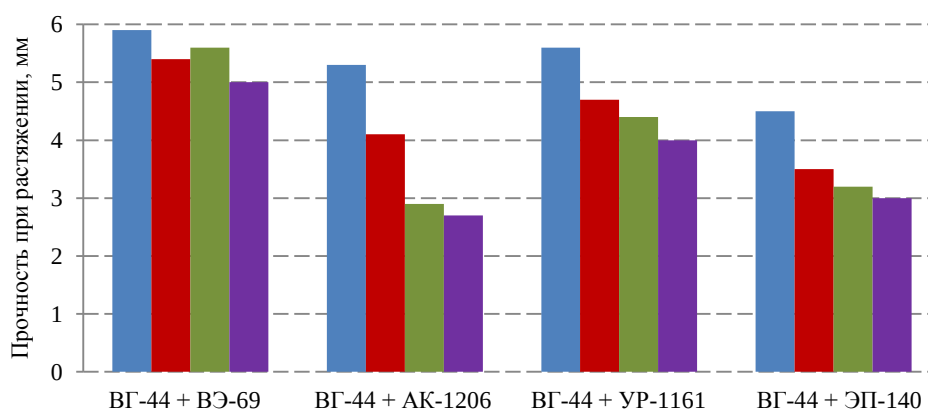


Рис. 2. Прочность при растяжении систем лакокрасочных покрытий в исходном состоянии (■), после термоциклирования по циклу ЛИ-14 (при $-60 \div +80$ °С) в течение 16 циклов (■) и термостарения после нагрева при 80 °С в течение 1000 ч (■) и при 100 °С в течение 500 ч (■)

Видно, что в зависимости от условий, температуры и длительности испытаний изменяется и прочность при растяжении. В табл. 5 приведены результаты, полученные при определении снижения прочности при растяжении систем покрытий после искусственного старения.

Следует отметить, что наиболее интенсивное снижение прочности при растяжении (~49 %) наблюдается на образцах, окрашенных системой ЛКП: ВГ-44 + УР-1161.

Снижение прочности систем ЛКП при старении обусловлено изменением структуры полимерного пленкообразующего, которое связано с длительным воздействием температуры на полимерную пленку в присутствии кислорода воздуха.

При непрерывном воздействии температуры могут протекать необратимые процессы термоокислительной деструкции, которые приводят к необратимым изменениям структуры и, соответственно, к изменению свойств полимерного покрытия. Из полученных результатов также видно, что наиболее устойчивой является система покрытий ВГ-44 + ВЭ-69. Снижение прочности при растяжении для этой системы покрытий не превышает 24 %.

Таблица 5

**Снижение прочности при растяжении систем покрытий
после искусственного старения**

Система покрытий	Снижение прочности при растяжении, %, после воздействия		
	ЛИ-14 ($-60 \div +80$ °С)	80 °С в течение 1000 ч	100 °С в течение 500 ч
ВГ-44 + ВЭ-69	16,9	13,5	24,0
ВГ-44 + УР-1161	22,6	42,8	49,0
ВГ-44 + АК-1206	16,1	19,6	28,5
ВГ-44 + ЭП-140	22,1	23,2	33,0

Исследованы декоративные свойства покрытий после искусственного старения по методике ЛИ-14 при $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов, а также после термостарения при температурах 80 °С в течение 1000 ч и 100 °С в течение 500 ч.

На рис. 3 представлены результаты определения блеска систем ЛКП после искусственного старения, а также изменение блеска этих систем ЛКП относительно исходных значений.

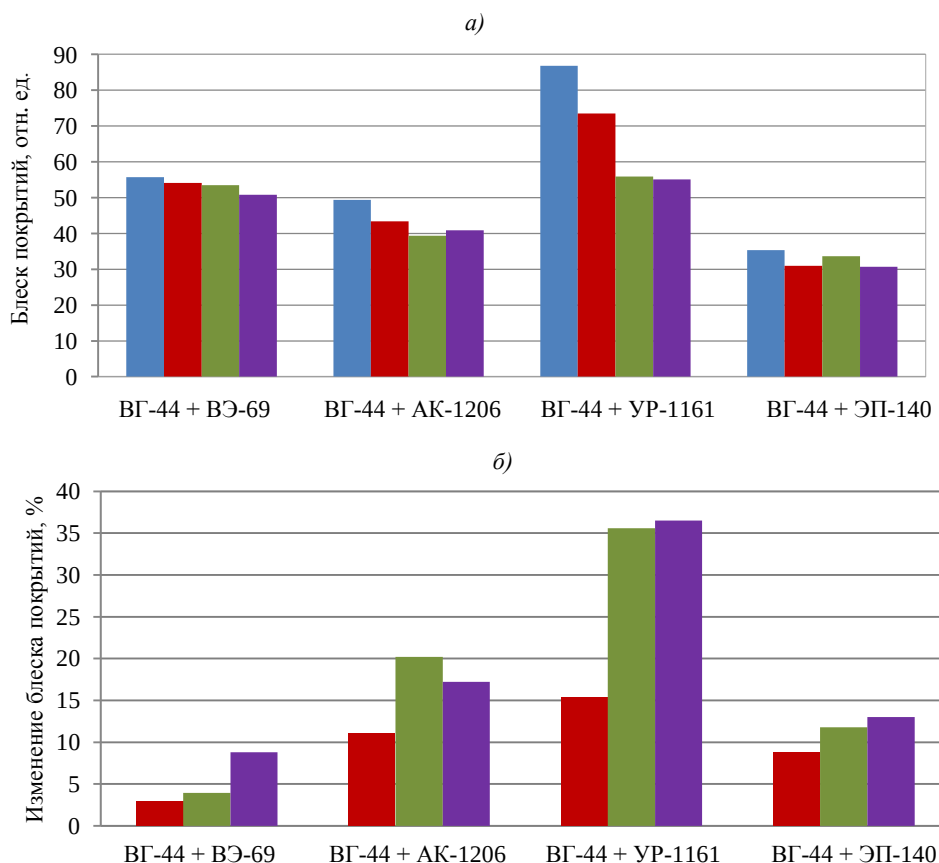


Рис. 3. Результаты определения блеска (а) и его изменения (б) систем лакокрасочных покрытий в исходном состоянии (■) и после искусственного старения по циклу ЛИ-14 при $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов (■), термостарения после нагрева при 80 °С в течение 1000 ч (■) и при 100 °С в течение 500 ч (■)

Видно, что искусственное старение исследуемых систем покрытий по методике ЛИ-14 при $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов, а также после термостарения при температурах 80 °С в течение 1000 ч и 100 °С в течение 500 ч приводит к изменению блеска всех систем покрытий. Наиболее интенсивно происходит снижение блеска (до 36,5 %) на образцах, окрашенных лакокрасочной системой ВГ-44 + УР-1161, при температуре 100 °С в течение 500 ч. Следует отметить, что наименьшее значение (8,79 %) потери блеска при искусственном старении получено для системы покрытий ВГ-44 + ВЭ-69 после термического старения при температуре 100 °С в течение 500 ч.

В табл. 6 приведены результаты определения цветовых характеристик исследуемых систем ЛКП после искусственного старения.

Таблица 6

**Изменение цветовых характеристик (ΔE) систем покрытий
после искусственного старения**

Система покрытий	Изменение ΔE , %, после воздействия		
	ЛИ-14 ($-60 \div +80$ °С)	80 °С в течение 1000 ч	100 °С в течение 500 ч
ВГ-44 + ВЭ-69	0,13	0,44	0,63
ВГ-44 + УР-1161	0,23	0,32	0,35
ВГ-44 + АК-1206	0,31	0,75	0,94
ВГ-44 + ЭП-140	0,38	0,45	0,81

Полученные результаты свидетельствуют о том, что искусственное старение систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей по методике ЛИ-14 при $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов, а также после термостарения при температурах 80 °С в течение 1000 ч и 100 °С в течение 500 ч не приводит к изменению цвета покрытий. Для всех исследуемых систем ЛКП цветовое различие <1 , что свидетельствует об отсутствии видимых изменений цветовых характеристик ЛКП в соответствии с ГОСТ 9.407–2015.

Заключения

Исследованы адгезия и физико-механические свойства систем ЛКП на основе бесхроматной быстросохнущей грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 в сравнении с аналогичными системами ЛКП на основе серийной хроматной грунтовки ЭП-0215. Показано, что системы покрытий на основе бесхроматной быстросохнущей защитной грунтовки ВГ-44 по адгезии и физико-механическим свойствам практически не отличаются от систем покрытий на основе хроматной грунтовки ЭП-0215.

Определено водопоглощение систем ЛКП на основе грунтовки ВГ-44 с применением эмалей ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 в сравнении с грунтовкой ВГ-44 (без покрытия) после 30 сут испытаний в дистиллированной воде. Установлено, что наиболее высокие значения водостойкости исследуемых систем ЛКП (водопоглощение 2,19 %) получены с применением фторполиуретановой эмали ВЭ-69.

Исследованы адгезия и прочность при ударе систем ЛКП на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с эмалями ВЭ-69, АК-1206, УР-1161 и ЭП-140 после искусственного старения по методике ЛИ-14 при $-60 \div +80$ °С в течение 16 циклов, а также после термостарения при температурах 80 °С в течение 1000 ч и 100 °С в течение 500 ч. Показано, что адгезия всех исследуемых систем покрытий после термоциклирования, а также после термостарения сохранилась на исходном уровне:

1 балл. Прочность при ударе систем покрытий, за исключением системы ВГ-44 + УР-1161, также сохранилась на исходном уровне: 5 Дж.

Искусственное старение приводит к снижению прочности систем покрытий при растяжении. Для всех исследуемых систем ЛКП наиболее существенное снижение прочности при растяжении происходит после термического старения при температуре 100 °С в течение 500 ч, что обусловлено изменением структуры полимерного пленкообразующего.

Исследованы декоративные свойства покрытий после искусственного старения в аналогичных условиях. Установлено, что искусственное старение систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей после искусственного старения приводит к изменению блеска всех исследуемых систем покрытий. Наиболее интенсивно происходит снижение блеска на образцах, окрашенных системой ВГ-44 + УР-1161, при температуре 100 °С в течение 500 ч, наименьшие значения (8,79 %) потери блеска при искусственном старении получены на образцах, окрашенных системой покрытий ВГ-44 + ВЭ-69.

Определены цветовые характеристики исследуемых систем ЛКП после искусственного старения. Показано, что искусственное старение систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей не приводит к изменению цвета покрытий – для всех исследуемых систем ЛКП цветовое различие <1, что свидетельствует об отсутствии видимых изменений цветовых характеристик ЛКП.

Список источников

1. Житомирский Г.И. Конструкция самолетов. М.: Машиностроение, 1991. 400 с.
2. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 27–36.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
5. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 96–102.
7. Фомина М.А., Каримова С.А. Анализ коррозионного состояния материалов планера самолетов типа «Су» после длительных сроков эксплуатации // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 9. С. 20–24.
8. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
9. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.
10. Птицын А.С. Толщина лакокрасочного покрытия как один из факторов его качества и долговечности // Аллея науки. 2018. Т. 5. № 10. С. 896–901.
11. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. 232 с.

12. 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.
13. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скирко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
14. Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Загора А.Г., Куршев Е.В. Исследование параметров отверждения и защитной способности системы покрытия типа «база/лак» для окраски внешней поверхности авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
15. Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натуральных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
16. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
17. Кузнецова В.А., Марченко С.А., Емельянов В.В., Железняк В.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидных олигомеров и отвердителей на эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-1-71-79.
18. Протасов В.Н. Прогнозирование длительности сохранения прочности полимерных покрытий в эксплуатационных средах // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1989. № 2. С. 77–80.
19. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. М.: Мир, 1988. 446 с.
20. Ламбурн Р., Машляковский Л.Н., Фрост А.М. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. СПб.: Химия, 1991. 512 с.
21. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Кодаченко Е.Н., Железняк В.Г. Исследование влияния химической природы грунтовочного слоя на свойства системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
22. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
23. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Новые разработки в области защитных ЛКМ // *Лакокрасочная промышленность*. 2017. № 5. С. 14.
24. Дринберг А.С., Ицко Э.Ф., Калинин Т.В. Антикоррозионные грунтовки. СПб.: НИПРОИНС ЛКМ и ПСОП, 2006. 168 с.
25. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
26. Антикоррозионный пигмент: пат. 2330054 Рос. Федерация; заявл. 04.05.07; опубл. 27.07.08.
27. Ашуйко В.А., Иванова Н.П., Салыщев О.И. Свойства антикоррозионных фосфатсодержащих пигментов для лакокрасочных покрытий металлов // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. X Междунар. конф. Гродно*, 2013. С. 117–118.

28. Эмирова И.В., Алексеев А.А. Новые антикоррозионные пигменты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. С. 113–114.
29. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
30. Кириллов А.Н., Софьина С.Ю., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Модификация эпоксиаминных композиций эпоксиуретановыми олигомерами // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 4. С. 25–28.
31. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Влияние эпоксиуретановых модификаторов на свойства эпоксидных лаковых покрытий // Сб. тр. IX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 2002. С. 236–239.
32. Паршина М.С., Солдатов М.А., Макарова В.А., Серенко О.А., Музафаров А.М. Влияние химической структуры фторорганических сополимерных модификаторов на влагостойкость эпоксидной смолы аминного отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 3. С. 15–19.
33. Проблемы защитных ЛКМ: Обзор материалов европейской конференции «Защитные покрытия» («Protective coating»). Дюссельдорф (Германия) // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 9. С. 33–35.
34. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Силаева А.А. Влияние механических характеристик грунтовочных покрытий на устойчивость систем эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий к циклическим механическим нагрузкам // Труды ВИАМ. 2018. № 6 (66). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-59-67.
35. 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.

References

1. Zhitomirsky G.I. *Aircraft design*. Moscow: Mashinostroyenie, 1991, 400 p.
2. Kablov E.N. Main directions of development of materials for aerospace technology of the 21st century. *Perspektivnyye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
3. Kablov E.N. Aviation materials science in the 21st century. Prospects and objectives. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS–VIAM, 2002, pp. 23–47.
4. Kablov E.N. New generation materials are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
5. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: August 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
6. Kondrashov E.K., Kuznetsova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A. Main directions for improving the operational, technological and environmental characteristics of paint and varnish coatings for aircraft. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 96–102.
7. Fomina M.A., Karimova S.A. Analysis of the corrosion state of airframe materials of Su type aircraft after long periods of operation. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2014, no. 9, pp. 20–24.
8. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
9. Kozlova A.A., Kondrashov E.K. Systems of paint coatings for anticorrosive protection of magnesium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 2, pp. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.
10. Ptitsyn A.S. The thickness of the paint coating as one of the factors of its quality and durability. *Alleya nauki*, 2018, vol. 5, no. 10, pp. 896–901.
11. Popov A.A., Rapoport N.Ya., Zaikov G.E. *Oxidation of oriented and strained polymers*. Moscow: Khimiya, 1987, 232 p.

12. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
13. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 24, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
14. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
15. Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
16. Semenova L.V., Nefedov N.I., Belova M.V., Laptev A.B. Systems of paint coatings for helicopter equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
17. Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Emelyanov V.V., Zheleznyak V.G. Study of the influence of molecular mass of epoxy oligomers and hardeners on the operational properties of paint coatings. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
18. Protasov V.N. Prediction of the duration of preservation of the strength of polymer coatings in operating environments. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 1989, no. 2, pp. 77–80.
19. Grassi N., Scott J. *Destruction and stabilization of polymers*: trans. from Engl. Moscow: Mir, 1988, 446 p.
20. Lambourn R., Mashlyakovskiy L.N., Frost A.M. *Paints and varnishes and coatings. Theory and practice*. St. Petersburg: Khimiya, 1991, 512 p.
21. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Kodachenko E.N., Zheleznyak V.G. Study of the influence of the primer layer's chemical nature on the properties of the coating system based on fluoropolyurethane enamel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
22. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Novikova T.A. Investigation of properties of coating system based on fluorine polyurethane enamel and primer with low toxical pigment content. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: August 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
23. Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. New developments in the field of protective coatings. *Lakokrasochnaya promyshlennost*, 2017, no. 5, p. 14.
24. Drinberg A.S., Itsko E.F., Kalinskaya T.V. *Anti-corrosion primers*. St. Petersburg: NIPROINS LKM i PSOP, 2006, 168 p.
25. Rosenfeld I.L., Rubinshtein F.I. *Anti-corrosion primers and inhibited paint and varnish coatings*. Moscow: Khimiya, 1980, 200 p.
26. *Anti-corrosion pigment*: pat. 2330054 Rus. Federation; appl. 04.05.07; publ. 27.07.08.
27. Ashuiko V.A., Ivanova N.P., Salychits O.I. Properties of anti-corrosion phosphate-containing pigments for paint and varnish coatings of metals. *Energy- and material-saving environmentally friendly technologies*: abstracts of the Xth Int. Conf. Grodno, 2013, pp. 117–118.
28. Emirova I.V., Alekseev A.A. New anti-corrosion pigments. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 52, pp. 113–114.

29. Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu. Current trends in the modification of epoxy oligomers. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2008, no. 4, pp. 102–104.
30. Kirillov A.N., Sofina S.Yu., Garipov R.M., Deberdeev R.Ya. Modification of epoxyamine compositions with epoxyurethane oligomers. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2003, no. 4, pp. 25–28.
31. Kirillov A.N., Garipov R.M., Deberdeev R.Ya. The influence of epoxyurethane modifiers on the properties of epoxy varnish coatings. *Articles IX All-Rus. conf. "Structure and dynamics of molecular systems"*. Yalchik, 2002, pp. 236–239.
32. Parshina M.S., Soldatov M.A., Makarova V.A., Serenko O.A., Muzafarov A.M. The influence of the chemical structure of organofluorine copolymer modifiers on the moisture resistance of amine-curing epoxy resin. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2018, no. 3, pp. 15–19.
33. Problems of protective coatings: Review of materials of the European conference "Protective coating". Dusseldorf (Germany). *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2013, no. 9, pp. 33–35.
34. Kuznetsova V.A., Zheleznyak V.G., Silaeva A.A. Influence of mechanical characteristics of priming coverings on stability to cyclic mechanical loads of systems of the erosion resistant disperse reinforced coatings. *Trudy VIAM*, 2018, no. 6 (66), paper no. 07. (accessed: August 13, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-59-67.
35. 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.

Информация об авторах

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

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

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

Коврижкина Наталья Анатольевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Natalia A. Kovrizhkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.09.2023.
The article was submitted 25.09.2023; approved and accepted for publication after reviewing 25.09.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-132-144

ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ МАТОВЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.А. Кузнецова¹, Е.А. Тимошина¹, Г.Г. Шаповалов¹, В.Г. Железняк¹

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

Аннотация. Рассмотрены основные тенденции развития в области создания матовых износостойких лакокрасочных покрытий для окраски панелей приборов и элементов кабины пилота авиационной техники. Выявлены основные принципы, которыми следует руководствоваться при создании матовых износостойких лакокрасочных покрытий. Рассмотрены основные требования, обуславливающие выбор основных компонентов для получения матового износостойкого покрытия. Выявлены полимерные пленкообразующие и наполнители для разработки составов покрытий в соответствии с проведенным анализом. Определены лидеры в области разработок матовых износостойких покрытий.

Ключевые слова: полимерное пленкообразующее, наполнители, адгезия, физико-механические свойства, износостойкость, декоративные свойства

Для цитирования: Кузнецова В.А., Тимошина Е.А., Шаповалов Г.Г., Железняк В.Г. Тенденции в области разработки матовых износостойких лакокрасочных покрытий // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-132-144.

Scientific article

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF MATTE WEAR-RESISTANT PAINT COATINGS

V.A. Kuznetsova¹, E.A. Timoshina¹, G.G. Shapovalov¹, V.G. Zheleznyak¹

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 main development trends in the field of creating matte, wear-resistant paint and varnish coatings for painting instrument panels and aircraft cockpit elements are considered. The basic principles that should be followed when creating matte, wear-resistant paint and varnish coatings have been identified. The basic requirements that determine the selection of the main components for obtaining a matte wear-resistant coating are considered. Polymer film-forming agents and fillers have been identified for the development of coating compositions in accordance with the analysis. Leaders in the development of matte wear-resistant coatings have been identified.

Keywords: polymer film-forming agent, fillers, adhesion, physical and mechanical properties, wear resistance, decorative properties

For citation: Kuznetsova V.A., Timoshina E.A., Shapovalov G.G., Zheleznyak V.G. Trends in the development of matte wear-resistant paint coatings. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-132-144.

Введение

В настоящее время развитие науки и техники требует решения целого ряда задач, связанных с разработкой лакокрасочных материалов, обладающих высоким уровнем эксплуатационных и технологических свойств, а также экологической безопасностью. К качеству и внешнему виду лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты авиационной техники, в том числе для декоративной отделки элементов кабины и панелей приборов, предъявляются особые требования [1–7].

К покрытиям, используемым для окраски кабины пилотов, а также бортового оборудования, размещенного в кабине, предъявляются следующие требования: цвет покрытия должен обеспечивать высокий уровень зрительной и общей работоспособности пилота как при естественном, так и при искусственном освещении. На панелях облицовки в кабинах самолетов и вертолетов расположены показывающие части приборов – циферблаты, шкалы и др. В светлое время суток приборы освещаются дневным светом и в глаза пилотов попадают лучи, отраженные от поверхностей шкал и циферблатов; в ночное время приборы освещаются заливающим светом – в этом случае в глаза попадает свет, отраженный от покрытия [8].

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют цвета средней части спектра и малой насыщенности. К ним относятся холодные цвета: зеленый, серо-голубой, темно-серый и др. Для исключения бликов от источников внешнего освещения все покрытия внутри кабины должны быть матовыми. Следует отметить, что в современном авиастроении матовые покрытия различного назначения находят все более широкое применение [9–15].

С целью определения тенденций в области разработки матовых износостойких покрытий проведен анализ научно-технической литературы.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16].

Основные способы получения матовых покрытий

Существует много различных способов получения матовых покрытий, которые основаны на создании в них микронеоднородностей с целью увеличения диффузного отражения. Наиболее распространенный способ – создание микрошероховатости путем введения больших концентраций мелкодисперсного наполнителя. Таким образом, неоднородность покрытия способствует увеличению диффузионного отражения света. Недостатком такого способа является ухудшение физико-механических свойств лакокрасочных покрытий. Матирующие добавки могут быть всплывающими (стеараты металлов) и наполняющими – например, различные модификации кремневой кислоты, кремнеземы и др. В качестве матирующих добавок в покрытиях применяют также органические соединения – например, пигментированные шарики на основе мочевино- и фенолформальдегидного олигомера. В обзорной статье [17] проведен анализ получения матовых покрытий, в частности описан способ достижения матовости лаковых покрытий при введении восковых добавок – стеаратов металлов и др.

Простейший способ получения матового покрытия – изменение объемной концентрации пигментов, однако при этом могут ухудшаться физико-механические свойства покрытий. Специалистами РХТУ им. Д.И. Менделеева проведено исследование влияния степени наполнения диоксидом титана алкидно-уретанового

лака на блеск сформированных покрытий. Показано, что с увеличением степени наполнения пигментом снижается блеск, а также эластичность при изгибе [18].

Наличие структурных преобразований в пленках, полученных из растворов полимеров в термодинамически плохо совместимых растворителях, также вызывает сильное рассеяние света и, следовательно, снижает блеск покрытий.

Одним из способов получения матовых покрытий является применение смесей несовместимых растворов полимеров – например, смесей растворов полимеров и сополимеров винилхлорида, полиакрилатов и др. При этом образуется двухфазная полимерная матрица. Каждая фаза в данной матрице характеризуется различными показателями преломления. В результате пучок попадающего света подвергается диффузионному рассеиванию за счет преград в виде микронеоднородностей полимерной структуры. Специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ исследовано влияние содержания наполнителя на адгезию, физико-механические свойства, а также блеск покрытий, полученных на основе эпоксидно-акрилового пленкообразующего [8]. Разработан состав покрытия, отверждаемого низкомолекулярным полиамидом, для декоративной окраски элементов кабины пилотов, а также приборов из алюминиевых сплавов и полимерных композиционных материалов, в том числе для окраски панелей светопроводов и других деталей [8, 19, 20].

За рубежом широко используется введение в полимерную композицию матирующих добавок. В качестве таких добавок, как правило, используются наполнители с высокой удельной поверхностью. В работе [21] приведены марки различных матирующих добавок, которые применяются для изготовления лакокрасочных материалов. Матирующие добавки торговой марки АСЕМАТТ® – высокоэффективные сорта диоксида кремния, разработанные специально для лакокрасочной промышленности. Применение матирующих добавок позволяет получить матовые покрытия с высокими декоративными свойствами.

В статье [22] представлена альтернатива диоксиду кремния и воску – органический матирующий агент Deuteron, который позволяет получать микронизированные термореактивные полиметилкарбамидные смолы, используемые при создании лакокрасочных материалов.

Одним из способов получения матовых покрытий является создание в пленках микропустот, соизмеримых с длиной волны падающего света, что способствует его диффузионному рассеиванию. В результате снижается интенсивность отраженного света, а следовательно – блеск покрытия [23]. Для получения таких покрытий необходимо использовать различные технологические приемы – например, применять специальные диспергирующие добавки.

Авторами статьи [24] разработаны новые смешивающие и диспергирующие добавки на основе специальных гиперразветвленных полимеров, не содержащих растворители, а также лакокрасочные материалы, отверждаемые ультрафиолетовым светом. В качестве матирующей добавки использован диоксид кремния. Благодаря пигмент-аффинным группам гиперразветвленный полимер адсорбируется на поверхности матирующей добавки, удерживает частицы разделенными и предотвращает флокуляцию частиц матирующей добавки.

Следует отметить, что применение различных наполнителей, уменьшающих блеск покрытия, может приводить к снижению адгезии, прочности при ударе, эластичности и других характеристик. Поэтому для достижения необходимых оптических характеристик особое внимание следует уделять выбору полимерной матрицы, позволяющей получать матовое покрытие при относительно невысокой степени наполнения, при которой формируется покрытие с высокими адгезией, твердостью и физико-механическими свойствами.

Способы повышения износостойкости и прогнозирования свойств матовых покрытий

Проведенный анализ публикаций научно-технической литературы и опубликованных в открытой печати охранных документов в области разработки матовых износостойких лакокрасочных покрытий показал, что основные направления разработок направлены на повышение декоративных и эксплуатационных свойств покрытий – адгезии, твердости, эластичности, износостойкости, устойчивости к механическим повреждениям и др.

В настоящее время для получения матовых износостойких лакокрасочных покрытий используются органорастворимые и водоразбавляемые полимерные пленкообразующие.

В охранных документах, принадлежащих российским исследователям, которые занимаются разработкой износостойких матовых покрытий, рассмотрены композиции на основе модифицированных эпоксидных, а также алкидных и полиуретановых пленкообразующих.

Лидирующее место в области разработки износостойких лакокрасочных материалов, используемых при изготовлении авиационной техники, принадлежит НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, в котором на протяжении многих лет проводятся работы по созданию декоративных и износостойких лакокрасочных композиций. Разработаны эмали с определенными декоративными и цветовыми характеристиками марок МС-249, ХС-5245 и ВЭ-65М, которые используются для декоративной окраски элементов конструкций, приборов из алюминиевых сплавов и полимерных композитов, в том числе для окраски элементов кабины пилотов, панелей светопроводов и других деталей [25].

Следует отметить, что для получения износостойких покрытий используются также фторопластовые пленкообразующие. Так, специалистами ЗАО «НПК «ЯрЛИ» разработан состав на основе такого пленкообразующего. Компоненты, входящие в состав покрытия, способствуют уменьшению продолжительности высыхания, повышению физико-механических и декоративных свойств, увеличению износостойкости [26]. Российскими специалистами разработан состав барьерного покрытия на основе фторполимера с высокой износостойкостью, прочностью и водостойкостью [27].

Определенный интерес представляют также способы получения алкидно-уретановых эмалей различной цветовой гаммы, разработанные авторами патентов [28, 29]. Такие составы обеспечивают высокие декоративные характеристики, износостойкость, а также устойчивость к механическим нагрузкам.

Учеными РХТУ им. Д.И. Менделеева получена полиуретановая композиция, покрытие на основе которой обладает высокими цветовыми и декоративными характеристиками, объемной микротвердостью и износостойкостью [30].

Имеется достаточное количество отечественных разработок лакокрасочных износостойких составов с применением эпоксидных и полиуретановых составов. Представляет определенный интерес эпоксидно-каучуковая композиция для защитного покрытия, разработанная специалистами ФГУП «НИИСК», включающая эпокси-каучуковый аддукт, олигоэфирэпоксид, пигменты, наполнители, отвердитель. Состав обеспечивает получение покрытия с высокими износостойкостью, прочностью при разрыве, твердостью и улучшенными электроизоляционными свойствами [31].

Следует отметить, что российские ученые при разработке износостойких покрытий большое внимание уделяют выбору наполнителей, входящих в состав лакокрасочного материала. Разработчики НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для получения износостойких и эрозионностойких покрытий используют волокнистые или игольчатые наполнители, которые в процессе структурообразования способствуют

повышению механической прочности и стойкости к механическим воздействиям. Показано, что применение армирующих и волокнистых наполнителей способствует повышению прочностных характеристик покрытий, износостойкости и эрозионной стойкости [32–34].

Большое внимание российскими учеными уделяется изучению наноразмерных наполнителей в полимерных лакокрасочных системах. В работе [35] исследовано влияние наночастиц диоксида кремния на свойства лакокрасочного покрытия на основе перхлорвиниловой эмали. Изучены механические свойства, текстура и структура лакокрасочного покрытия на основе перхлорвиниловой и глифталевой смол. Обнаружено увеличение прочности на истирание, твердости, модуля упругости разработанного покрытия по сравнению с исходным покрытием.

В работе [36] исследовано влияние добавок диоксида кремния различных концентраций и способов их введения в краску на структуру и механические свойства полученного лакокрасочного материала. В результате проведенных исследований получено износостойкое лакокрасочное покрытие на основе перхлорвиниловой и глифталевой смол путем модификации краски нанодисперсным порошком диоксида кремния. Исследовано влияние добавок диоксида кремния различных концентраций и способов их введения в лакокрасочный материал на структуру и механические свойства полученного покрытия.

Учеными Гродненского университета им. Янки Купалы также проведены работы по повышению декоративных и физико-механических свойств покрытий. Исследована структура и свойства лакокрасочных материалов, модифицированных полыми стеклянными микросферами. Показано, что введение микросфер приводит к уменьшению размеров и количества микротрещин в лакокрасочном покрытии, а также к увеличению его матовости [37].

В работе [38] изучены стойкость и долговечность лакокрасочных покрытий, проведены систематизация и обобщение факторов, определяющих долговечность покрытий. Рассмотрены роль внутренних напряжений, возникающих в защитных покрытиях, и способы оценки их связи с механизмом процесса старения.

Весьма перспективными являются работы, проводимые китайскими учеными [39–42], направленные на разработку износостойких лакокрасочных материалов с повышенными декоративными свойствами, а также с высоким содержанием твердых веществ на основе двухкомпонентных пленкообразующих. Следует отметить, что китайские разработчики лакокрасочных материалов уделяют большое внимание наночастицам, в частности наноксиду алюминия. Применение наноксида алюминия повышает твердость и износостойкость покрытия. В составе композиций для износостойких матовых покрытий также используется сферический матирующий органический порошок, повышающий устойчивость к царапинам и снижающий сопротивление трению.

Хорошо известно, что введение в структуру полимеров фторсодержащих фрагментов способствует повышению гидрофобности, водостойкости, а также матовости покрытий.

В связи с этим большой интерес представляет работа китайских специалистов [43], которые для модификации поверхности диоксида кремния синтезировали водные дисперсии фторполимера, а также использовали в качестве модификатора раствор (β -аминоэтил)- γ -аминопропилтриэтоксисилана в воде. Затем полученный водный раствор добавляли непосредственно в форполимер полиуретана также на водной основе для эмульгирования. Активные аминогруппы участвуют в изоцианатной реакции и удлинении цепи макромолекул. Покрытие показало высокие механические характеристики и стабильность свойств матового покрытия.

В статье [44] представлена работа китайских авторов, синтезировавших из полиметилметакрилата микросферы различных размеров. Использование их в покрытиях из полиуретана на водной основе придает покрытию матовый эффект благодаря увеличению шероховатости поверхности.

Большой интерес в области создания декоративных матовых и износостойких покрытий представляют разработки американских ученых.

Особое внимание американские специалисты уделяют разработке покрытий на основе фторсодержащих пленкообразующих. В фирме Cytonix Corporation разработан состав износостойкого покрытия на основе фторированного компонента. В состав такого покрытия входит также промотор адгезии, который может содержать алкоксильную группу, циклосодержащую структуру и реактивную группу. При его нанесении на поверхность образуется долговечное износостойкое покрытие, устойчивое к атмосферным воздействиям и царапанью. Специалистами фирмы Hontek Corp. запатентованы составы матовых полиуретановых, силиконовых и фторэластомерных композиций. Покрытия на основе этих композиций устойчивы к ультрафиолету, воздействию песка, обладают высокими адгезией, твердостью и механической прочностью [45–49].

Специалистами фирмы Columbia Insurance разработана водная композиция, устойчивая к истиранию и/или сколам, которая содержит латекс с восковыми затравками, гидрофобное восковое соединение, заключенное в полимерную матрицу, с добавлением воска. Декоративное покрытие обладает высокими стойкостью к истиранию и механической прочностью [50].

Следует отметить совместную работу канадских и американских ученых [51], которые исследовали составы и характеристики покрытий, отверждаемых ультрафиолетом, с низким блеском. Такие покрытия созданы с использованием акриловых олигомеров и мономеров с модификацией поверхности диоксидом кремния в качестве матирующего агента.

Определенный интерес представляет статья китайских и американских специалистов [52], которыми разработан и изготовлен модифицированный наполнитель для улучшения износостойкости и антикоррозионных свойств лакокрасочных покрытий. Стекланные чешуйки модифицированы триэтоксисилилпропиламином, затем на поверхность модифицированных наполнителей привита фитиновая кислота и ионы цинка.

Как выяснилось из анализа научно-технических литературных источников и патентной документации, в европейских странах лидерами в области разработки матовых износостойких лакокрасочных материалов являются в основном специалисты Германии и Нидерландов. Следует отметить известные европейские фирмы: Akzo Nobel Coatings International, Mankiewicz Gebr & Co и BASF Coatings, которые на протяжении многих лет занимаются разработкой лакокрасочных покрытий. Специалистами этих фирм разработаны составы лакокрасочных композиций с повышенной атмосферостойкостью, устойчивостью к царапанью, загрязнениям и агрессивным жидкостям [53–55].

В совместной статье итальянских и американских специалистов [56] приведена оценка долговечности прозрачных автомобильных покрытий, содержащих нанокремнезем. В работе изучалось влияние частиц нанокремнезема на износостойкость и стойкость к царапанью лаковых покрытий.

Среди работ европейских ученых представляет интерес совместная публикация специалистов Франции и Люксембурга – ими разработана модель на основании микрограней, с помощью которой прогнозируют двулучевую функцию отражательной способности по трехмерной функции распределения наклона шероховатости. Расчеты по этой модели основаны на измеренной шероховатости, что выгодно отличает ее от

других известных моделей. Показано, что такой подход позволяет хорошо прогнозировать оптические свойства полиуретановых покрытий [57].

Испанские ученые внесли большой вклад в моделирование матирующего эффекта водных полиуретановых дисперсий. Для прогнозирования блеска представлен полуэмпирический подход к моделированию блеска и реологии покрытий. Исследован матовый гибридный полиуретан на водной основе с самоматирующим агентом и традиционным матирующим агентом на основе диоксида кремния. Полученный блеск сопоставлен со значениями блеска чистых компонентов и динамической вязкостью [58].

В работе [59] испанские специалисты исследовали включения дисперсий фторполимеров на водной основе в рецептурах лакокрасочных материалов, которые действуют как пленкообразующие для матирующих целей. Применение фторполимеров на водной основе в рецептурах лакокрасочных покрытий дает возможность проводить частичную замену матирующих агентов.

При анализе изученной научно-технической литературы и патентно-технической документации выявлены следующие тенденции в области разработки матовых износостойких лакокрасочных покрытий для окраски панелей приборов и элементов кабины пилота:

- повышение адгезии покрытия к различным подложкам путем введения в матрицу модифицирующих составов, а также использования в качестве сшивающего агента полиизоцианатного компонента;
- повышение износостойкости за счет применения полиуретанового пленкообразующего, а также структурообразующих и упрочняющих наполнителей;
- повышение декоративных характеристик покрытий с помощью матирующих добавок;
- снижение токсичности при использовании водоразбавляемых лакокрасочных материалов;
- сокращение технологического цикла формирования покрытия за счет применения катализатора отверждения, ультрафиолетового и электромагнитного излучения.

Повышение вышеуказанных характеристик при создании износостойких лакокрасочных покрытий может быть достигнуто:

- оптимизацией состава полимерного пленкообразующего, отвечающего заданным требованиям по адгезионным и физико-механическим характеристикам;
- применением упрочняющих волокнистых, а также структурообразующих наполнителей для повышения прочностных характеристик и износостойкости;
- оптимизацией соотношения связующее/наполнитель и технологического цикла формирования покрытий;
- при использовании в качестве полимерной матрицы полиуретановых и акриуретановых связующих, а также модифицированных эпоксидных пленкообразующих при разработке матовых износостойких лакокрасочных покрытий для окраски панелей приборов и элементов кабины пилота.

Заключения

Проведенный анализ показал, что при разработке матовых износостойких покрытий существенным является как выбор связующего (полимерной матрицы) так и входящих в состав покрытия пигментов и наполнителей.

Основными принципами создания матовых износостойких покрытий являются:

- выбор полимерного пленкообразующего, в том числе модифицирующего компонента, обеспечивающего высокую адгезию к защищаемой поверхности, прочность при растяжении, эластичность при изгибе, твердость покрытия;
- использование волокнистых и структурообразующих наполнителей, способствующих формированию более прочной структуры и, соответственно,

достижению более высоких эксплуатационных характеристик (механическая прочность, износостойкость, устойчивость к механическим повреждениям);

– использование матирующих агентов для достижения требуемых декоративных свойств;

Для повышения характеристик разрабатываемых матовых износостойких покрытий необходимо оптимизировать: состав полимерного пленкообразователя, отвечающего заданным требованиям по декоративным, адгезионным, физико-механическим характеристикам и износостойкости; соотношение связующее/наполнитель и технологический цикл формирования покрытий.

Список источников

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
4. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных свойств, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 96–102.
5. Проблемы защитных ЛКМ: Обзор материалов европейской конференции «Защитные покрытия» («Protective coating»). Дюссельдорф (Германия) // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 9. С. 33–35.
6. Кузнецова В.А., Марченко С.А., Емельянов В.В., Железняк В.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидных олигомеров и отвердителей на эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 07. URL: <http://www.jornal.ru> (дата обращения: 17.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
7. 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.
8. Кузнецова В.А., Шаповалов Г.Г., Марченко С.А., Коврижкина Н.А., Силаева А.А. Матовые покрытия на основе двухфазной эпоксидно-акриловой композиции для окраски элементов кабины пилотов и панелей приборов // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94) Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-87-95.
9. Евтюхов Н.З., Дубнова А.Б., Машляковский Л.Н. Матовые покрытия из эпоксидных порошковых ЛКМ низкотемпературного отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 10. С. 20–23.
10. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Кодаченко Е.Н., Железняк В.Г. Исследование влияния химической природы грунтовочного слоя на свойства системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 09. URL: <http://www.jornal.viam.ru> (дата обращения: 14.09.2023) DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
11. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
12. Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Шаповалов Г.Г., Коврижкина Н.А. Применение модификаторов для повышения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных пленкообразующих (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-63-72.

13. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных олигомеров // *Фундаментальные исследования*. 2008. № 4. С. 102–104.
14. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // *Перспективные материалы*. 2000. № 3. С. 27–36.
15. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // *Металлург*. 2013. № 12. С. 4–8.
16. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
17. Шитова Т.А., Евтюхов Н.З., Яковлев А.Д., Шибалович В.С. Способы получения матовых покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1982. № 3. С. 44–46.
18. Фортунин В.И., Овчинникова Н.Г. Получение и свойства микропористых перхлорвиниловых покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1980. № 3. С. 21–22.
19. Федякова Н.В., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Щербина А.А. Влияние степени пигментирования на блеск алкидно-уретановых эмалей // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2023. № 4. С. 28–32.
20. Осовская И.И., Зверева В.А. Порошковая полиэфирная краска для полимерных покрытий // *Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Химия*. 2018. № 2. С. 111–117.
21. Горбунов Д.Ф. Высокоэффективные матирующие добавки компании Дегусса // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2006. № 2–3. С. 18–19.
22. Титова И.Е. Органический матирующий агент Deuteron – новый подход к созданию покрытий с заданными свойствами // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2008. № 12. С. 32–34.
23. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
24. Йорю Сю, Гибелхас И. Утопия или реальность? Более высокая дозировка матирующей добавки с выдающимся снижением вязкости в 100%-ных УФ-системах // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2020. № 10. С. 18–24.
25. Состав для покрытий: пат. 2335521 Рос. Федерация; заявл. 04.07.07; опубл. 10.10.08.
26. Фторопластовый лакокрасочный материал для покрытий: пат. 2532192 Рос. Федерация; заявл. 07.05.13; опубл. 27.10.14.
27. Состав для барьерного покрытия: пат. 462493 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 27.10.14.
28. Лакокрасочная композиция алкидно-уретановой эмали: пат. 2351625 Рос. Федерация; заявл. 28.11.07; опубл. 10.04.09.
29. Способ получения алкидно-уретановой эмали: пат. 2346967 Рос. Федерация; заявл. 28.11.07; опубл. 20.02.09.
30. Полиуретановая композиция для покрытий: пат. 2298573 Рос. Федерация; заявл. 11.05.05; опубл. 27.06.05.
31. Эпоксидно-каучуковая композиция для защитных покрытий: пат. 2550864 Рос. Федерация; заявл. 06.08.13; опубл. 20.05.15.
32. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // *Труды ВИАМ*. 2018. № 3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
33. Кузнецова В.А., Марченко С.А., Железняк В.Г., Емельянов В.В. Влияние пространственной структуры армирующего наполнителя на свойства лакокрасочных покрытий // *Труды ВИАМ*. 2020. № 9 (91). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-96-104.
34. Силаева А.А., Кузнецова В.А., Куршев Е.В., Тимошина Е.А. Влияние размеров армирующего наполнителя на технологические и функциональные свойства ЛКМ // *Материаловедение*. 2022. № 2. С. 32–38.

35. Лыгденов В.Ц., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. и др. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на свойства лакокрасочного покрытия из перхлорвиниловой эмали // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. № 5. С. 246–254.
36. Номоев А.В., Лыгденов В.Ц., Бардаханов С.П. Влияние нанопорошка диоксида кремния на износостойкость лакокрасочного покрытия // Нанотехнологии в строительстве. 2010. Т. 2. № 3. С. 19–24. URL: <http://www.sciup.org> (дата обращения: 28.08.2023).
37. Валько Н.Г., Глоба А.И., Касперович А.В., Духович Ю.В. Структура и свойства лакокрасочных покрытий, модифицированных полыми стеклянными микросферами // Вестник ГГУ им. Янки Купалы. 2020. Т. 10. № 2. С. 95–102.
38. Мжачих Е.И., Сухарева Л.В., Яковлев В.С. Факторы, определяющие долговечность полимерных покрытий // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 2. С. 108–109.
39. Nitro-wear resistant matte black paint: pat. CN 102746747; appl. 28.06.12; publ. 05.12.12.
40. Polyurethane transparent matt topcoat, preparation method and use method thereof: pat. CN 101381581; appl. 27.10.08; publ. 11.03.09.
41. Scratch-resistant soft full-matt finishing paint as well as preparation method and application thereof: pat. CN 114702890; appl. 12.04.22; publ. 05.07.22.
42. Polyurethane matte finishing coat for automatically coating wood ware and preparing method thereof: pat. CN 105131824; appl. 01.09.15; publ. 09.12.15.
43. High solid anti-scratching unsaturated polyester matte top-coat for coating wooden products: pat. CN 103173109; appl. 23.12.11; publ. 26.03.13.
44. Ma Hui, Liu Yucun, Guo Jiahu et al. Synthesis of a novel silica modified environmentally friendly waterborne polyurethane matting coating // Progress in Organic Coatings. 2020. Vol. 139. P. 231–242.
45. Tionyou Wang, Zhe Sun, Feifei Liang et al. Poly(methylmethacrylate) microspheres with matting characteristic prepared by dispersion polymerization // International Journal of polymer Analysis and Characterization. 2019. Vol. 24. P. 731–740.
46. Anti wear coatings: pat. US 7268179; appl. 30.09.03; publ. 11.09.07.
47. Abrasion resistant coatings: pat. US 7736745; appl. 24.05.05; publ. 15.01.10.
48. Method of making matte airfoil coatings: pat. US 8124235 B2; appl. 11.01.10; publ. 28.02.12.
49. Scuff resistant and chip resistant architectural compositions: pat. US 11230645; appl. 05.05.17; publ. 25.01.22.
50. Calvez I., Szczepanski C.R., Landry V. Preparation and characterization of low gloss UV-curable coating based on silica surface modification using an acrylate monomer // Progress in Organic Coatings. 2021. Vol. 158. P. 476–483.
51. Fluorinate polyacrylate coating composition, the preparation method therefore and use thereof: pat. EP 3732221; appl. 21.12.18; publ. 23.02.22.
52. Jian Zhang, Wen-Guang Lu, Hui Yan et al. Improvement of wear-resistance and anti-corrosion of waterborne epoxy coating by synergistic modification of glass flake with phytic acid and Zn^{2+} // Ceramics International. 2023. Vol. 49. No. 11. P. 17910–17920.
53. Two-component composition for producing flexible polyurethane gel coats: pat. WO 2005030893; appl. 23.09.03; publ. 16.09.04.
54. Aqueous base paint for producing a coating: pat. WO 2016188655; appl. 22.05.15; publ. 01.12.16.
55. Fluorinate polyacrylate coating composition, the preparation method therefore and use thereof: pat. EP 3732221; appl. 21.12.18; publ. 23.02.22.
56. Scrinzi E., Rossi S., Kamarchik P., Deflorian F. Evaluation of durability of nano-silica containing clear coats for automotive applications // Progress in Organic Coatings. 2011. Vol. 71. No. 4. P. 384–390.
57. Wittmann B., Montmitonnet P., Burr A. et al. BRDF and gloss computation of polyurethane coatings from roughness measurements: Modelling and experimental validation // Progress in Organic Coatings. 2021. Vol. 156. P. 365–373.
58. Julio Uribe-Padilla, Moises Graells-Sobre, Juan Salgado-Valle. A novel contribution to the modeling of the matting efficiency of aqueous polyurethane dispersions // Progress in Organic Coatings. 2017. Vol. 109. P. 179–185.
59. Lopez A.B., Bohyrquez S.J., Meeuwisse M. et al. Self-matting waterborne fluoropolymers // Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 116. P. 57–69.

References

1. Kablov E.N. Aviation materials science in the 21st century. Prospects and objectives. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS–VIAM, 2002, pp. 23–47.
2. Kablov E.N. New generation materials – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellect i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: August 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
4. Kondrashov E.K., Kuznetsova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A. The main directions for increasing the performance properties, technological and environmental characteristics of paint and varnish coatings for aviation equipment. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1. pp. 96–102.
5. Problems of protective coatings: Review of materials of the European conference “Protective coating”. Dusseldorf (Germany). *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2013, no. 9. pp. 33–35.
6. Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Emelyanov V.V., Zheleznyak V.G. Study of the influence of molecular mass of epoxy oligomers and hardeners on the operational properties of paint coatings. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
7. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnyye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
8. Kuznetsova V.A., Shapovalov G.G., Marchenko S.A., Kovrizhkina N.A., Silaeva A.A. Paint coatings on the basis of epoxy and acrylic diphasic polymeric system for coloring of elements of cabin of pilots and dashboards. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-87-95.
9. Evtukhov N.Z., Dubnova L.N. Mashlyakovsky Matte coatings made of epoxy powder coatings with low-temperature curing. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2008, no. 10, pp. 20–23.
10. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Kodachenko E.N., Zheleznyak V.G. Study of the influence of the primer layer’s chemical nature on the properties of the coating system based on fluoropolyurethane enamel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 14, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
11. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Novikova T.A. Investigation of properties of coating system based on fluorine polyurethane enamel and primer with low toxical pigment content. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: August 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
12. Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Shapovalov G.G., Kovrizhkina N.A. Use of modifiers for increase of operational properties of paint coatings on the basis of the epoxy film-forming (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-63-72.
13. Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu. Current trends in the modification of epoxy oligomers. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2008, no. 4, pp. 102–104.
14. Kablov E.N. Main directions of development of materials for aerospace technology of the 21st century. *Perspektivnyye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
15. Kablov E.N. Without new materials – there is no future // *Metallurg*, 2013, no. 12, pp. 23–47.
16. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnyye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
17. Shitova T.A., Evtukhov N.Z., Yakovlev A.D., Shibalovich V.S. Methods for obtaining matte coatings. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 1982, no. 3, pp. 44–46.
18. Fortunin V.I., Ovchinnikova N.G. Preparation and properties of microporous perchlorovinyl coatings. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 1980, no. 3, pp. 21–22.
19. Fedyakova N.V., Pavlov A.V., Zelenskaya A.D., Shcherbina A.A. Influence of degree of a pigmentirovaniye on shine of alkidno-uretanovy enamels. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2023, no. 14, pp. 28–32.
20. Osovskaya I.I., Zvereva V.A. Powder polyester paint for polymer coatings. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser.: Khimiya*, 2018, no. 2, pp. 111–117.

21. Gorbunov D.F. Highly effective matting additives from Degussa. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2006, no. 2–3, pp. 18–19.
22. Titova I.E. Organic matting agent Deuteron – a new approach to creating coatings with specified properties. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2008, no. 12, pp. 32–34.
23. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
24. Yoryu Xu, Gibelhas I. Utopia or reality? Higher dosage of matting additive with outstanding viscosity reduction in 100% UV systems. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2020, no. 10, pp. 18–24.
25. *Composition for coatings*: pat. 2335521 Rus. Federation; appl. 04.07.07; publ. 10.10.08.
26. *Fluoroplastic paint and varnish material for coatings*: pat. 2532192 Rus. Federation; appl. 07.05.13; publ. 27.10.14.
27. *Composition for barrier coating*: pat. 462493 Rus. Federation; appl. 05.04.11; publ. 27.10.14.
28. *Paint and varnish composition of alkyd-urethane enamel*: pat. 2351625 Rus. Federation; appl. 28.11.07; publ. 10.04.09.
29. *Method for producing alkyd-urethane enamel*: pat. 2346967 Rus. Federation; appl. 28.11.07; publ. 20.02.09.
30. *Polyurethane composition for coatings*: pat. 2298573 Rus. Federation; appl. 11.05.05; publ. 27.06.05.
31. *Epoxy-rubber composition for protective coatings*: pat. 2550864 Rus. Federation; appl. 06.08.13; publ. 20.05.15.
32. Kuznetsova V.A., Deev I.S., Zheleznyak V.G., Silaeva A.A. Anti wear coating with quasicrystal filler. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
33. Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Emelyanov V.V. Influence of the spatial structure of reinforcing fillers on the properties of the paint coatings. *Trudy VIAM*, 2020, no. 9 (91), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-96-104.
34. Silaeva A.A., Kuznetsova V.A., Kurshev E.V., Timoshina E.A. Influence of the dimensions of the reinforcing filler on the technological and functional properties of paints and varnishes. *Materialovedenie*, 2022, no. 2, pp. 32–38.
35. Lygdenov V.Ts., Syzrantsev V.V., Bardakhanov S.P. et al. Study of the influence of silicon dioxide nanoparticles on the properties of paint and varnish coating made of perchlorovinyl enamel. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2020, vol. 61, no. 5, pp. 246–254.
36. Nomoev A.V., Lygdenov V.Ts., Bardakhanov S.P. The influence of silicon dioxide nanopowder on the wear resistance of paint and varnish coatings. *Nanotekhnologii v stroitelstve: nauchnyy internet-zhurnal*, 2010, vol. 2, no. 3, pp. 19–24. URL: <http://www.sciup.org> (accessed: August 28, 2023).
37. Valko N.G., Globa A.I. Kasperovich A.V., Dukhovich Yu.V. Structure and properties of paint and varnish coatings modified with hollow glass microspheres. *Vestnik GGU im. Yanki Kupaly*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 95–102.
38. Mzhachikh E.I., Sukhareva L.V., Yakovlev V.S. Factors that determine the durability of polymer coatings. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, vol. 49, no. 2, pp. 108–109.
39. *Nitro-wear resistant matte black paint*: pat. CN 102746747; appl. 28.06.12; publ. 05.12.12.
40. *Polyurethane transparent matt topcoat, preparation method and use method thereof*: pat. CN 101381581; appl. 27.10.08; publ. 11.03.09.
41. *Scratch-resistant soft full-matt finishing paint as well as preparation method and application thereof*: pat. CN 114702890; appl. 12.04.22; publ. 05.07.22.
42. *Polyurethane matte finishing coat for automatically coating wood ware and preparing method thereof*: pat. CN 105131824; appl. 01.09.15; publ. 09.12.15.
43. *High solid anti-scratching unsaturated polyester matte top-coat for coating wooden products*: pat. CN 103173109; appl. 23.12.11; publ. 26.03.13.

44. Ma Hui, Liu Yucun, Guo Jiahu et al. Synthesis of a novel silica modified environmentally friendly waterborne polyurethane matting coating. *Progress in Organic Coatings*, 2020, vol. 139, pp. 231–242.
45. Tionyou Wang, Zhe Sun, Feifei Liang et al. Poly(methylmethacrylate) microspheres with matting characteristic prepared by dispersion polymerization. *International Journal of polymer Analysis and Characterization*, 2019, vol. 24, pp. 731–740.
46. *Anti wear coatings*: pat. US 7268179; appl. 30.09.03; publ. 11.09.07.
47. *Abrasion resistant coatings*: pat. US 7736745; appl. 24.05.05; publ. 15.01.10.
48. *Method of making matte airfoil coatings*: pat. US 8124235 B2; appl. 11.01.10; publ. 28.02.12.
49. *Scuff resistant and chip resistant architectural compositions*: pat. US 11230645; appl. 05.05.17; publ. 25.01.22.
50. Calvez I., Szczepanski C.R., Landry V. Preparation and characterization of low gloss UV-curable coating based on silica surface modification using an acrylate monomer. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 158, pp. 476–483.
51. *Fluorinate polyacrylate coating composition, the preparation method therefore and use thereof*: pat. EP 3732221; appl. 21.12.18; publ. 23.02.22.
52. Jian Zhang, Wen-Guang Lu, Hui Yan et al. Improvement of wear-resistance and anti-corrosion of waterborne epoxy coating by synergistic modification of glass flake with phytic acid and Zn²⁺. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 11, pp. 17910–17920.
53. *Two-component composition for producing flexible polyurethane gel coats*: pat. WO 2005030893; appl. 23.09.03; publ. 16.09.04.
54. *Aqueous base paint for producing a coating*: pat. WO 2016188655; appl. 22.05.15; publ. 01.12.16.
55. *Fluorinate polyacrylate coating composition, the preparation method therefore and use thereof*: pat. EP 3732221; appl. 21.12.18; publ. 23.02.22.
56. Scrinzi E., Rossi S., Kamarchik P., Deflorian F. Evaluation of durability of nano-silica containing clear coats for automotive applications. *Progress in Organic Coatings*, 2011, vol. 71, no. 4, pp. 384–390.
57. Wittmann B., Montmitonnet P., Burr A. et al. BRDF and gloss computation of polyurethane coatings from roughness measurements: Modelling and experimental validation. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 156, pp. 365–373.
58. Uribe-Padilla J., Graells-Sobre M., Salgado-Valle J. A novel contribution to the modeling of the matting efficiency of aqueous polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coatings*, 2017, vol. 109, pp. 179–185.
59. Lopez A.B., Bohyrquez S.J., Meeuwisse M. et al. Self-matting waterborne fluoropolymers. *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 116, pp. 57–69.

Информация об авторах

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

Екатерина Александровна Тимошина, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Вячеслав Геннадьевич Железняк, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Ekaterina A. Timoshina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Georgy G. Shapovalov, Leading 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

Статья поступила в редакцию 29.09.2023; получена после доработки 04.10.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.10.2023.
The article was submitted 29.09.2023; received in revised form 04.10.2023; approved and accepted for publication after reviewing 04.10.2023.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ, РАКЕТНО- КОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ПЕРВЫЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА



Производство ответственных деталей авиационной, ракетно-космической и энергетической техники по технологиям селективного лазерного сплавления, селективного электронно-лучевого сплавления, прямого лазерного выращивания, электродуговой наплавки проволоки, а также лазерной стереолитографии керамических паст

до **10 000** шт. в год

Серийное производство металлопорошковых композиций (МПК) на основе реактивных и неактивных металлов и сплавов

до **190 000** кг в год

Решение научных и технических задач в области порошковой металлургии и аддитивного производства, разработка полного цикла изготовления заготовок с применением передовых аддитивных технологий и перспективных методов проектирования.

ПРЕИМУЩЕСТВА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

- возможность изготовления сложнопрофильных деталей с внутренними каналами, в том числе бионического дизайна, за один технологический цикл;
- увеличение коэффициента использования металла – до 0,9;
- сокращение цикла производства деталей методом СЛС в 7–10 раз по сравнению с традиционными технологиями изготовления.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий изготовления деталей методами СЛС, СЭЛС, ПЛВ, ЭДНП и лазерной стереолитографии;
- масштабирование и трансфер технологий на промышленные предприятия;
- общую квалификацию (паспортизацию) синтезированных материалов;
- серийную поставку МПК на основе никеля, титана, кобальта, железа, меди, алюминия и др.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ФРЕТТИНГОСТОЙКИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАП-2, ВАП-4, ВФП-5

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ
СКОЛЬЖЕНИЯ, УЗЛОВ С ВОЗВРАТНО-
ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ, ШАРНИРНЫХ
ПОДШИПНИКОВ, ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ, СИСТЕМ
ТРОСОВОЙ ПРОВОДКИ, СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕГКОСТИ СБОРКИ И РАЗБОРКИ
УЗЛОВ, В НОМИНАЛЬНО НЕПОДВИЖНЫХ
СОЧЛЕНЕНИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ
ОТНОСИТЕЛЬНЫХ МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Производственные мощности

до **800** кг покрытий
в год

ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- работоспособны при температурах от -130 до +250°C, на воздухе, в вакууме, в средах минеральных масел, керосиновых топлив, смазок на минеральной основе, гидрожидкостей, синтетических масел;



- покрытия не вызывают коррозии сплавов и не защищают от нее;
- способ нанесения — окунанием, кистью, наливом, краскопультом;
- обеспечивают коэффициент трения всухую $\leq 0,1$;
- оптимальная толщина покрытия 25–30 мкм;
- покрытия способны к шлифованию чугунами притирами или твердо-анодированными алюминиевыми сплавами.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- покрытия для деталей из стальных, алюминиевых, титановых сплавов, бронзы и латуни, применяемые в автомобильной, сельскохозяйственной, авиационной и космической промышленности, работающие в экстремальных условиях, при которых неэффективно применение масел и пластичных смазок.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ,
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ
ОБРАЗЦОВ И ЭЛЕМЕНТОВ
КОНСТРУКЦИЙ



Производственные мощности

до **2500** кг паст
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- пасты: для удаления продуктов коррозии с деталей из алюминиевых сплавов (ВИП-А), сталей, в том числе коррозионностойких (ВПРГ-1, ВПТ-1, ВПТ-1И, ВПС-К), для местного химического оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (ВПО-А), для подготовки поверхности деталей из титановых сплавов под нанесение лакокрасочных покрытий (ВПФ-Т, ВФС-3), для локального фосфатирования цинкового или кадмиевого металлического покрытия (ВФС-2);
- коррозионные испытания: легких сплавов и сталей (ускоренные и натурные), на стойкость к воздействию различных климатических факторов и агрессивных газовых сред, на стойкость к высокотемпературной коррозии, агрессивности бензинов, топлив, масел.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

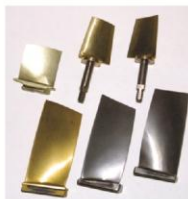


ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНОГО И ПОСТАВКА
СЕРИЙНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ: АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
УСТАНОВКИ ТИПА МАП (МАП-2, МАП-2М,
МАП-3, МАП-5), УОКС-3.

ПРОИЗВОДСТВО РАСХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ: КАТОДЫ И МИШЕНИ.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ располагает опытно-серийным комплексом оборудования для реализации полного цикла нанесения защитных (в том числе теплозащитных) покрытий на охлаждаемые и неохлаждаемые лопатки ГТД, ГТУ, ГПА.



Цилиндрический
металлический катод



Вакуумная ионно-плазменная установка
МАП-3



Установка среднечастотного магнетронного
напыления УОКС-3

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- защитные жаростойкие и теплозащитные покрытия с рабочей температурой до 1200°C (с забросами до 1250°C);
- эрозионностойкие покрытия для защиты от пылевой эрозии деталей ГТД и ЛА, повышающие эрозионную стойкость защищаемого материала до 10 раз;
- коррозионностойкие и антифреттинговые покрытия, работоспособные при температурах до 650°C;
- трибологические и износостойкие покрытия, работоспособные при температурах до 800°C.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

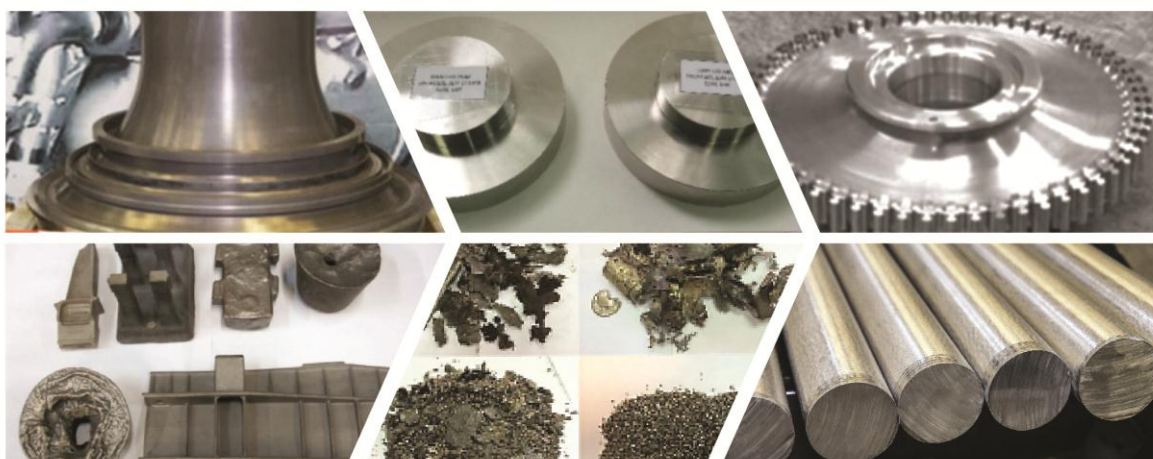
на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ,
ГРАНУЛИРУЕМЫЕ, СВАРИВАЕМЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ
ДЛЯ ДИСКОВ ТУРБИН И ДЕТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ТРАКТА
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И УСТАНОВОК**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ДО 100% ОТХОДОВ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ И СЕРИЙНЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ (ВЖ175, ВЖ172)
И ЛИТЕЙНЫХ (ВЖМ4, ВЖМ5, ЖС32,
ЖС26, ЖС6У, ЖС6К, ЖСЗДК, ВЖЛ12У,
ВХ4Л и др.) ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.**



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ПОЗВОЛИТ:

- увеличить рабочую температуру деталей;
- снизить массу деталей на 10–20%;
- повысить ресурс деталей в 2–3 раза.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку материалов и технологий на заданные параметры;
- поставку полуфабрикатов из сплавов ВЖ171, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178П;
- передачу лицензий на сплавы и технологии.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ: ДЕТАЛИ ТУРБИН
ГТД, МГТД, ВСУ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК, ДВС ТЕПЛОВЗОВ**

**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**ШТАМПОВКИ ДИАМЕТРОМ ДО 400 мм
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ8, ВТ8-1,
ВТ18, ВТ18У, ВТ25У, ВТ41 и др.**



Осуществляется серийная поставка заготовок дисков

более **2500** шт. в год



**МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ
НА ВОЗДУХЕ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:**

- увеличение КИМ в 2–3 раза;
- снижение трудоемкости и энергоемкости в 3–5 раз;
- повышение производительности в 10–15 раз.



ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ:

- увеличение ресурса работы штамповой оснастки в 3–5 раз.

Производственные мощности

более **30** марок покрытий
в год

до **40 000** кг в год

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление опытно-промышленных и серийных партий штамповок дисков и других деталей, в том числе из труднодеформируемых высокожаропрочных и высоколегированных сплавов;
- покрытия для термической обработки и изотермической штамповки на воздухе деталей и конструкций из высокопрочных сталей, никелевых, алюминиевых и титановых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



МАГНИЕВЫЕ И ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО НАБОРА

РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ
В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ, ЖАРОПРОЧНЫХ
МАГНИЕВЫХ И ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ



Производственные
мощности

35 000 кг магниевого
литья в год

35 000 кг алюминиевого
литья в год

10 000 кг противопригарной присадки
в год



Освоен полный технологический цикл изготовления отливок.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- отливки из серийных и новых магниевых и алюминиевых сплавов различной номенклатуры по передаваемой или изготавливаемой оснастке – ВМЛ18, ВМЛ20, ВМЛ25, ВМЛ26, АЛ4МС, ВАЛ20, ВАЛ16;
- противопригарный присадочный материал для песчано-глинистых смесей – ВМ-У.

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.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