

№4
(122)
2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 4 (122) апрель 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, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Адрес редакции:

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

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

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

Овсепян С.В., Ахмедзянов М.В., Филонова Е.В., Зайцев Д.В. Выделение η -фазы при термической обработке в сплаве системы Ni-Fe-Co-Nb-Ti

Легкие сплавы

Дуюнова В.А., Трапезников А.В., Леонов А.А., Коренева Е.А. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов (обзор)

Заварзин С.В., Дуюнова В.А., Фомина М.А. Высокотемпературная коррозия титановых сплавов (обзор)

Композиционные материалы

Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А., Шорстов С.Ю. Термопластичная полиамидная композиция с электропроводящими свойствами

Прокопенков В.Г., Колпачков Е.Д., Шошева А.Л. Влияние состава стеклопластика на основе бисмалеинимидного связующего на его уровень свойств

Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Анализ применимости редкоземельных магнитов RE-TM-B и RE-TM для магнитокалорического охлаждения (обзор)

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Ovsepyan S.V., Akhmedzyanov M.V., Filonova E.V., Zaytsev D.V. Precipitation of η -phase during heat treatment in Ni-Fe-Co-Nb-Ti alloy

Light-metal alloys

Duyunova V.A., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Koreneva E.A. Modifying of cast aluminum alloys (review)

Zavarzin S.V., Duyunova V.A., Fomina M.A. High-temperature corrosion of titanium alloys (review)

Composite materials

Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Minaeva L.A., Shorstov S.Yu. Thermoplastic polyamide composition with electrically conductive properties

Prokopenkov V.G., Kolpachkov E.D., Shosheva A.L. Influence of glass fiber-reinforced bismaleimide composition on the level of its properties

Korolev D.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Analysis of the applicability of rare earth magnets RE-TM-B and RE-TM for magnetocaloric cooling (review)

**Защитные и функциональные
покрытия**

Артеменко Н.И., Татарников С.В., Доронин О.Н. Исследование влияния параметров нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ методом плазменного напыления на производительность технологического процесса

Лосев А.В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор)

Испытания материалов

Кравченко Н.Г., Щекин В.К., Ефимова Е.А., Жердев Д.В. Защитные свойства консервационных масел

Старцев В.О., Варданыан А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 3. Климатическое старение наномодифицированного цианэфирного углепластика

Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Донских И.Н., Морозова В.С. Влияние эксплуатационных факторов на свойства тканепленочного материала для воздухопроводов низкого давления системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов

Скоробогатко Д.С., Головков А.Н., Кудinov И.И., Куличкова С.И. Критерии оценки качества дефектоскопических материалов в капиллярной дефектоскопии (обзор)

**Protective and functional
coatings**

69 Artemenko N.I., Tatarnikov S.V., Doronin O.N. Investigation of the influence of the parameters of applying the ceramic layer of the $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ heat-shielding coating by plasma spraying on the productivity of the technological process

81 Losev A.V. Properties and features of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and its copolymers (review)

Material tests

90 Kravchenko N.G., Shchekin V.K., Efimova E.A., Zherdev D.V. Conservation oils protective ability

99 Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 3. Climatic aging of nanomodified cyanester carbon plastic

118 Ivanov M.S., Pavlukovich N.G., Donskih I.N., Morozova V.S. Influence of operational factors on the properties of fabric-film material for low-pressure air ducts of the air conditioning system of aircraft

128 Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Criteria for evaluating the quality of defectoscopic materials in penetrant testing (review)

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-3-13

**ВЫДЕЛЕНИЕ η -ФАЗЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ
В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Ni–Fe–Co–Nb–Ti**С.В. Овсепян¹, М.В. Ахмедзянов¹, Е.В. Филонова¹, Д.В. Зайцев¹

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

Аннотация. Исследовано влияние отжига при температуре 800–1040 °С на образование η -фазы в свариваемом деформируемом сплаве марки ВЖ176 системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti, предназначенном для применения в газотурбинных двигателях. Показано, что отжиг приводит к выделению частиц η -фазы и изменению их формы и распределения: от коротких пластин по границам зерен до видманитеттовой структуры. Установлена зависимость количества фазы от продолжительности обработки. Методами электронной просвечивающей и растровой микроскопии с использованием методик дифракции обратноотраженных электронов и микрорентгеноспектрального анализа определены состав и кристаллографическое строение η -пластин. Построена диаграмма изменения η -фазы от температуры и продолжительности обработки сплава.

Ключевые слова: жаропрочный никель-железный сплав, термическая обработка, микроструктура, фаза, пластинчатая частица, диаграмма «температура–продолжительность–структура»

Для цитирования: Овсепян С.В., Ахмедзянов М.В., Филонова Е.В., Зайцев Д.В. Выделение η -фазы при термической обработке в сплаве системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-3-13.

Scientific article

**PRECIPITATION OF η -PHASE DURING
HEAT TREATMENT IN Ni–Fe–Co–Nb–Ti ALLOY**S.V. Ovsepyan¹, M.V. Akhmedzyanov¹, E.V. Filonova¹, D.V. Zaytsev¹

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 effect of annealing at the temperature of 800–1040 °C on the η -phase formation in the weldable wrought VZh176 alloy of the Ni–Fe–Co–Nb–Ti system, intended for use in gas turbine engines, has been investigated. It is shown that annealing leads to the precipitation of η -phase particles and change the shape and distribution: from short plates at the grain boundaries to the Widmanstätten structure. The dependence of the quantity of the phase on the duration of processing is established. The composition and crystallographic structure of the η -plates are determined by the methods of transmission electron and scanning microscopy, using the methods of backscattered electron diffraction and x-ray microanalysis. A diagram of the change of the η -phase from temperature and duration of treatment was built.

Keywords: nickel-iron superalloy, heat treatment, microstructure, phase, lamellar particle, temperature–time–precipitation diagram

For citation: Ovsepyan S.V., Akhmedzyanov M.V., Filonova E.V., Zaytsev D.V. Precipitation of η -phase during heat treatment in Ni–Fe–Co–Nb–Ti alloy. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-3-13.

Введение

Высокий уровень характеристик и надежность газотурбинных двигателей (ГТД) и установок для техники различного назначения, в том числе для летательных аппаратов, во многом обеспечивают жаропрочные сплавы [1, 2]. Совершенствование технологий производства жаропрочных никелевых деформируемых сплавов для ответственных статорных и роторных деталей горячего тракта авиационных двигателей, повышение их свойств, стабильности структуры и фазового состава – актуальные задачи современных исследований [3–7].

Большое значение для изготовления турбин имеют применяемые в качестве конструкционных материалов дисперсионно-твердеющие жаропрочные сплавы на основе систем Ni–Fe–Cr–Nb–Mo(W) с 9–40 % (по массе) Fe (марки Inconel 718, Inconel 718Plus, ЭП718 и др.) и Fe–Ni–Co–Nb с ~41 % (по массе) Fe, имеющие низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (марка Incoloy 903 и др.). По сравнению с никелевыми сплавами, не содержащими железа, они обладают хорошей технологичностью, имеют невысокую стоимость и в большинстве своем являются свариваемыми. В результате, несмотря на более низкую рабочую температуру, данные материалы находят применение как в эксплуатируемых, так и во вновь создаваемых газотурбинных двигателях и установках [8–11].

Серийные жаропрочные сплавы на основе никеля и железа упрочняются в основном за счет выделения частиц геометрически плотноупакованных интерметаллидных фаз. В зависимости от легирования это γ' -фаза на основе соединения Ni_3Al (L_{12}) и/или γ'' -фаза на основе соединения Ni_3Nb (D_{022}). При температурах $>650^\circ\text{C}$ возможно выделение частиц в форме пластин, которые не считаются упрочняющими: δ -фазы на основе соединения Ni_3Nb (D_{0a}), η -фазы (D_{024}) на основе соединений Ni_3Ti или $\text{Ni}_3\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$; при наличии в составе сплава кремния – ε -фазы (D_{019}) на основе соединения $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Nb})$ [1, 10, 12–14]. В случае несбалансированного химического состава сплава также возможно выделение топологически плотноупакованных фаз: σ , μ , Лавеса и др.

Сплавы с низким ТКЛР применяют в узлах сопряжения статорных и роторных деталей ГТД [1, 15]. Наиболее известные из них такие марки, как Incoloy 903, Incoloy 907 и Incoloy 909 [16–18]. Благодаря добавкам ниобия, титана и небольшого количества алюминия в этих сплавах формируется упрочняющая γ' -фаза [1, 14]. Свариваемый деформируемый сплав марки ВЖ176 системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti близок к ним по составу [19]. Он предназначен для изготовления деталей ГТД, работающих при температурах до 600°C , и обладает высокими для своего класса материалов прочностью и жаропрочностью. Термическая обработка данного сплава включает закалку и старение при температурах 720 и 640°C . Перед старением может применяться дополнительный отжиг.

В сплавах с низким ТКЛР после длительных наработок при температурах $>650^\circ\text{C}$ или при термической обработке при температуре $>800^\circ\text{C}$ γ' -фаза теряет стабильность, в результате чего образуются частицы η - или ε -фаз в формы пластин. Они выделяются на границах зерен и карбидов, прорастают внутрь зерен и могут образовывать ячеистую, или так называемую видманштеттовую, структуру. В результате прочность материала снижается за счет обеднения твердого раствора легирующими элементами, входящими в состав γ' -фазы [1, 10, 12, 14, 20]. Однако в никелевых и железоникелевых сплавах частицы η -фазы могут улучшать сопротивление ползучести, в том числе вследствие закрепления границ зерен, делая их форму пилообразной [12, 13, 21, 22].

Тип, форма, количество и размер фазовых составляющих, а также другие параметры структуры, обеспечивающие комплекс свойств жаропрочных сплавов,

регулируют с помощью термической обработки. Цель данной работы – исследование влияния температурно-временных режимов отжига после закалки на формирование интерметаллидной η -фазы в жаропрочном сплаве ВЖ176 системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti.

Работа выполнена с использованием оборудования для микроструктурных исследований ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ 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») [23, 24].

Материалы и методы

Материалом для исследования в данной работе является свариваемый деформируемый сплав марки ВЖ176 системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti–Ta [19]. Содержание основных компонентов в плавке представлено в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава марки ВЖ176

Концентрация компонентов	Содержание основных легирующих элементов (основа – никель)							
	Fe	Co	Cr	W + Mo	Ta + Nb	Al	Ti	C
% (по массе)	27	22	1,1	1,0	5,8	0,6	2,5	0,05
% (атомн.)	28,5	22	1,2	0,5	3,3	1,3	3,1	0,25

Сплав изготавливали путем вакуумной индукционной выплавки с разливкой в чугунные трубы и последующим вакуумным дуговым переплавом в кристаллизатор диаметром 110 мм. От полученного слитка отрезали заготовку массой ~10 кг. Из литой заготовки всесторонней ковкой изготавливали сутунку, которую катали на лист толщиной 1,5 мм. Для изучения влияния термической обработки на структуру сплава из листового проката вырезали образцы размером 10×10 мм.

Все образцы закаливали при температуре 1080 °С с охлаждением на воздухе, затем отжигали при температурах от 800 до 1040 °С. Продолжительность выдержки варьировали от 15 мин до 8 ч.

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе Olympus GX-51. Травление шлифов выполняли в смеси кислот в определенной концентрации: 92 мл HCl + 5 мл H₂SO₄ + 3 мл HNO₃ + 5 г CuSO₄ + 50 мл C₂H₅OH.

Отдельные образцы после отжигов при температурах 950 и 850 °С исследовали на электронных микроскопах – просвечивающем марки Tescna G2 F20 S-TWIN TMP и растровом марки Verios 460 XHR с приставкой INCA x-Max, обеспечивающей проведение микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Изучение микроструктуры проводили также методом дифракции обратноотраженных электронов – ДООЭ (на оборудовании Nordlys System фирмы HKL). Для оценки количества фазы в сплаве использовали программу анализа изображений NEXSYS ImageExpert Pro 3.6.

Результаты и обсуждение

При исследовании микроструктуры образцов из сплава ВЖ176 после отжига при различных температурах и времени обработки установлено выделение частиц пластинчатой морфологии. Соотношения легирующих элементов (в % (атомн.)) Al/(Nb + Ta + Ti) и (Al + Ti)/(Nb + Ta) в исследуемом сплаве равны 0,20 и 1,34 соответственно. По данным работы [25], это свидетельствует о том, что указанные частицы являются η -фазой.

На рис. 1 представлена типичная микроструктура сплава ВЖ176 после отжига при температуре 960 °С. При выдержке 15 мин выделения фаз располагаются по границам зерен в виде частиц округлой формы или коротких пластин (рис. 1, а). Распределение частиц при этом неравномерное, на некоторых границах они вообще отсутствуют. Это согласуется с представлением о прерывистом механизме зарождения η -фазы – на дефектах структуры (вакансиях, дислокациях, дефектах упаковки), что объясняет концентрацию выделений в первую очередь на высокоэнергетических границах зерен [12, 22]. С увеличением продолжительности отжига частицы растут внутрь зерен, становятся более вытянутыми (рис. 1, б). Затем пластины начинают образовываться не только на границах, но и в теле зерен (рис. 1, в). С увеличением продолжительности выдержки (в случае обработки в интервале температур от 880 до 980 °С) укрупнившиеся пересекающиеся пластины η -фазы заполняют всю площадь шлифа, образуя видманштеттовую структуру (рис. 1, г). При температурах <880 и >980 °С исследованные в работе выдержки к формированию такой структуры не приводят.

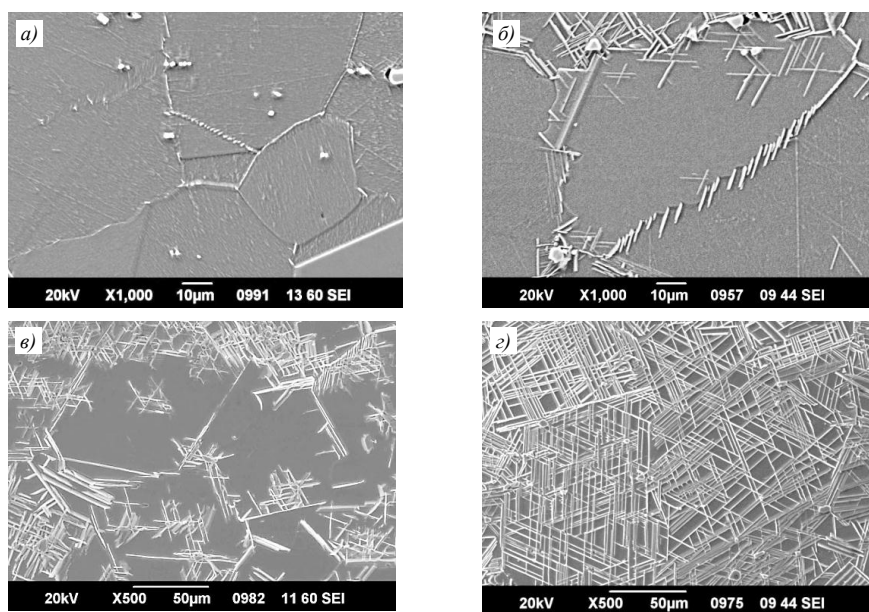


Рис. 1. Микроструктура сплава марки ВЖ176 после закалки и отжига при температуре 960 °С в течение 15 (а) и 30 мин (б), а также 1 (в) и 4 ч (г)

Для точного определения типа и кристаллографических характеристик фазы пластинчатой формы провели исследование образца после отжига при температуре 850 °С в течение 4 ч методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 2, а представлено изображение микроструктуры зерна с ориентировкой, близкой к $\langle 110 \rangle$, рядом с его границей, где видны пластины η -фазы, нормали которых соответствуют матричным кристаллографическим направлениям типа $\langle 111 \rangle$. Между пластинами наблюдаются кубоидные частицы γ' -фазы. Рядом с пластинами видны области, где выделения γ' -фазы значительно более мелкие, что, по-видимому, связано с обеднением твердого раствора титаном, ниобием и танталом вокруг растущей η -фазы. На изображениях электронограмм, полученных в осях зон $\langle 100 \rangle \gamma$ и $\langle 125 \rangle \gamma$ (рис. 2, б, в), наблюдаются сверхструктурные рефлексы L_{12} , соответствующие γ' -фазе, и сетки рефлексов, индифференцирование которых подтверждает наличие в сплаве η -фазы, имеющей гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами $a, b = 0,5096$ нм, $c = 0,8304$ нм и ориентационными соотношениями с матрицей $(111)\gamma \parallel (0001)\eta$ и $[110]\gamma \parallel [11\bar{2}0]\eta$.

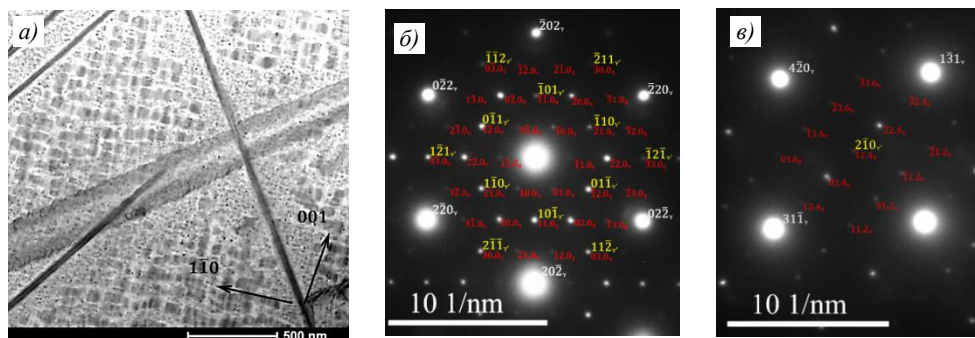


Рис. 2. Микроструктура образца сплава марки ВЖ176 после отжига при температуре 850 °С в течение 4 ч (ПЭМ): *a* – темнопольное изображение; электронограммы с рефлексами γ' - и η -фаз (*b* – ось зоны $\langle 111 \rangle \gamma$; *c* – ось зоны $\langle 125 \rangle \gamma$)

Результаты МРСА η -фазы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав пластинчатой η -фазы						
Содержание легирующих элементов, % (атомн.)						
Fe	Ni	Co	Ta	Nb	Ti	Al
8–10	59–60	17–19	2,0–2,3	4,5–5,0	7,8–8,0	0,8–1,0

Химический состав частиц свидетельствует о том, что основой η -фазы является интерметаллидное соединение никеля с титаном – можно предположить, что это соединение Ni_3Ti . В нем дополнительно растворены ниобий, тантал и алюминий, замещающие титан, а также железо и кобальт, замещающие никель.

После отжига образца при температуре 960 °С в течение 1 ч провели также исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием ДОЭ-анализа. На рис. 3, *a* представлен участок исследования с точками анализа, на рис. 3, *b* – картина дифракции обратноотраженных электронов (линии Кикучи) для точки 2 (пластинчатая частица), а также то же изображение с нанесенными кристаллографическими индексами плоскостей – на рис. 3, *c*.

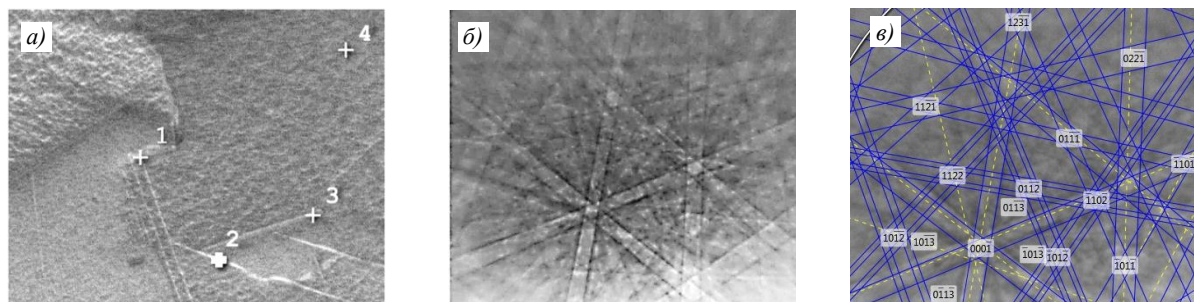


Рис. 3. Микроструктура образца из сплава марки ВЖ176 после отжига при температуре 960 °С в течение 1 ч (РЭМ): *a* – смешанное изображение участка исследования; *b* – картина ДОЭ (линии Кикучи) для точки 2; *c* – индцированная картина ДОЭ

Сравнение полученной информации с базой данных CHANNEL5 ICSD Structural Database показывает, что в точке 2 находится частица η -фазы на основе соединения Ni_3Ti с гексагональной решеткой с параметрами $a, b = 0,510$ нм, $c = 0,830$ нм и с углами $\alpha, \beta = 90$ градусов и $\gamma = 120$ градусов. Такие же частицы наблюдаются в точках 1 и 3. Точка 4 – твердый раствор на основе никеля с гранецентрированной кубической (ГЦК)

решеткой с параметром ячейки 0,357 нм. В образце также обнаружены карбиды с ГЦК-решеткой: $(\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,4}\text{Ti}_{0,4})\text{C}$ – с параметром ячейки 0,442 нм и NbC – с параметром ячейки 0,447 нм.

Скорость изменения структуры сплава при отжиге можно оценить по количеству выделившейся фазы при разной продолжительности обработки. В данной работе такое исследование провели после отжигов при температуре 960 °С. Для этого в программе NEXSYS ImageExpert Pro 3.6 для фотографий микроструктур сплава при увеличении $\times 100$ подобрали и применили преобразования изображения. В качестве примера на рис. 4 представлена микроструктура сплава марки ВЖ176 после отжига в течение 1 ч. Далее по соотношению площадей белого и черного цветов определяли долю выделяющейся фазы в зависимости от продолжительности выдержки (рис. 5). Видимые в оптический микроскоп при данном увеличении объекты черного цвета являются в основном частицами η -фазы по границам и в теле зерен. Показано, что после отжига в течение 15 мин на части границ зерен η -фаза не выделяется, в связи с чем доля фазы на этом образце становится больше благодаря вкладу «пустых» границ. Карбидов в сплаве не более 1 % (объемн.), поэтому их влиянием на увеличение количества фазы можно пренебречь.



Рис. 4. Микроструктура ($\times 100$; увеличено при печати) сплава марки ВЖ176 после отжига при температуре 960 °С в течение 1 ч (изображение обработано в программе NEXSYS ImageExpert Pro 3.6)

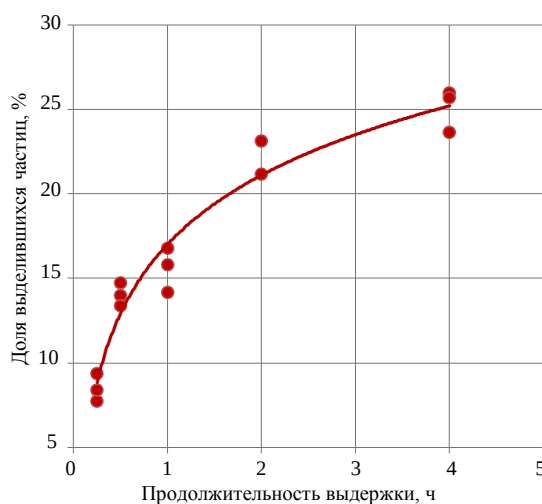


Рис. 5. Зависимость количества фазы в сплаве ВЖ176 от продолжительности отжига при температуре 960 °С

При температуре 960 °С η -фаза пластинчатой формы начинает выделяться уже после 30 мин выдержки. Из данных, представленных на рис. 5, следует, что в течение первых двух часов отжига скорость роста количества фазы максимальная. Именно за это время образуется видманштеттовая структура, пластины фазы достигают максимальной длины, упираясь друг в друга и в границы зерен. Далее скорость роста снижается. С достаточной достоверностью ($R^2 = 0,95$) значения можно аппроксимировать логарифмической зависимостью $y = A \cdot \ln(x) + B$.

Для обобщения результатов проведенного эксперимента микроструктура всех исследованных образцов может быть разделена на четыре группы по месту выделения частиц фаз, их плотности и виду: группа 1 – с частицами округлой формы или короткими пластинами η -фазы на границах зерен; группа 2 – с пластинами η -фазы на границах зерен; группа 3 – с пластинами η -фазы на границах и внутри зерен; группа 4 – видманштеттовая структура.

На рис. 1 как раз представлена микроструктура, характерная для групп 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г). Следует отметить, что такое распределение носит качественный характер, в одну группу могут входить образцы с разным размером и плотностью выделений фазы. Кроме того, структура сплава неоднородная, на одном шлифе наблюдаются зерна с разной плотностью выделений.

С учетом ранее изложенного все полученные результаты распределены в координатах «время–температура» (рис. 6).

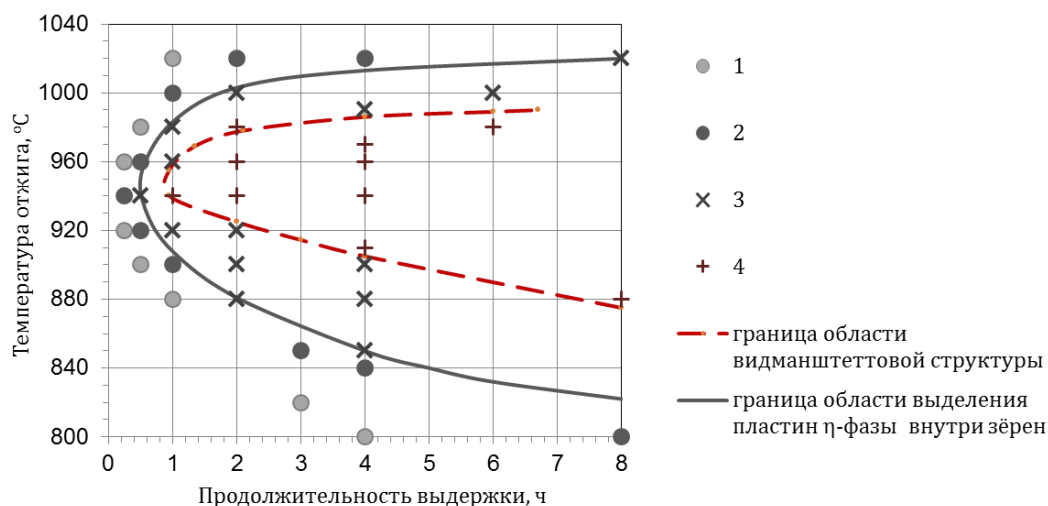


Рис. 6. Влияние температуры и продолжительности отжига на микроструктуру сплава марки ВЖ176 (цифрами обозначены группы микроструктуры)

По нанесенным точкам проведены границы областей: выделения пластин η -фазы внутри зерен и образования видманштеттовой структуры.

Видно, что наименьшее время до появления пластинчатых частиц и наибольшая скорость их роста наблюдаются при температуре 940 °С. Достаточно 15 мин для начала выделения пластин η -фазы, после 30 мин они наблюдаются как по границам, так и внутри зерен. Области существования определенного типа микроструктуры для сплава ВЖ176 по построенной диаграмме схожи с опубликованными данными для никелевых и железоникелевых сплавов, в которых происходят выделения η -фазы; разница границ областей по температурам и времени возникает из-за различия химического состава материалов [1, 10, 12, 22, 26].

Заключения

При исследовании микроструктуры свариваемого жаропрочного деформируемого сплава ВЖ176 системы Ni–Fe–Co–Nb–Ti после закалки и отжига в интервале температур от 800 до 1040 °С с выдержкой от 15 мин до 8 ч установлено, наряду с кубоидной γ' -фазой, образование пластинчатых частиц η -фазы, форма и распределение которых меняются в зависимости от режима обработки: от коротких пластин на границах зерен до видманштеттовой структуры. Показано, что с достаточной достоверностью изменение количества η -фазы от продолжительности обработки может быть аппроксимировано логарифмической зависимостью.

С использованием ПЭМ и РЭМ, а также методик ДОО и МРСА определены состав и кристаллографическое строение пластинчатых частиц η -фазы. Установлено, что они имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с параметрами a , $b = 0,510$ нм, $c = 0,830$ нм и ориентационными соотношениями с матрицей $(111)\gamma \parallel (0001)\eta$ и $[110]\gamma \parallel [11\bar{2}0]\eta$. По данным МРСА, пластинчатые частицы η -фазы представляют собой интерметаллид на основе соединения никеля с титаном, в котором растворены ниобий, тантал, алюминий, а также железо и кобальт.

Построена диаграмма изменения характера распределения частиц η -фазы в зависимости от температуры и продолжительности обработки сплава; проведены границы областей выделения пластин η -фазы внутри зерен и образования видманштеттовой структуры. Установлено, что наименьшее время до появления и наибольшая скорость роста пластинчатых частиц η -фазы в сплаве ВЖ176 наблюдаются при температуре отжига 940 °С.

Список источников

1. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагелъ У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
2. Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. N.Y.: Cambridge University Press, 2008. 392 p.
3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. № 3. С. 9–17.
4. Каблов Е.Н., Летников М.Н., Оспенникова О.Г., Бакрадзе М.М., Шестакова А.А. Особенности формирования частиц упрочняющей γ' -фазы в процессе старения высоколегированного жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-3-14.
5. Ломберг Б.С., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М., Карачевцев Ф.Н. Исследование стабильности γ' -фазы размером менее 100 нм в жаропрочном никелевом сплаве ВЖ175-ИД // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-3-10.
6. Шестакова А.А., Карачевцев Ф.Н., Жебелев Н.М. Исследование влияния температуры старения на структурно-фазовые превращения в сплаве ВЖ177 // Труды ВИАМ. 2018. № 5 (65). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-3-11.
7. Ломберг Б.С., Шестакова А.А., Летников М.Н., Бакрадзе М.М. Влияние температуры и напряжений на характер наночастиц γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-3-10.
8. Sun F. Achieving High Tensile Strength of Heat-Resistant Ni-Fe-Based Alloy by Controlling Microstructure Stability for Power Plant Application // Crystals. 2022. Vol. 12. Is. 10 (1433). P. 1–11. DOI: 10.3390/cryst12101433.

9. Kappmeyer G., Hubig C., Hardy M. et al. Modern Machining of Advanced Aerospace Alloys – Enabler for Quality and Performance // *Procedia CIRP*. 2012. No. 1. P. 28–43. DOI: 10.1016/j.procir.2012.04.005.
10. Ducki K.J. Analysis of the Precipitation and Growth Processes of the Intermetallic Phases in an Fe–Ni Superalloy // *Superalloy*. Intech open Science, 2015. P. 111–137.
11. Nickel-Iron alloys market report: Global Forecast from 2022 to 2030 // *Dataintelo*. URL: www.dataintelo.com/report/nickel-iron-alloys-market (дата обращения: 01.11.2022).
12. Kobayashi S., Otsuka T., Watanabe R. et al. Alloying Effects on the Competition Between Discontinuous Precipitation Versus Continuous Precipitation of δ/η Phases in Model Ni-Based Superalloys // *Superalloys 2020: Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys*. Springer Cham. 2020. P. 163–170. DOI: 10.1007/978-3-030-51834-9_16.
13. Tang L. Precipitation sequences in rapidly solidified Allvac 718 Plus alloy during solution treatment // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. Vol. 128. P. 180–194. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.03.031.
14. Guo X., Kusabiraki K., Saji S. Intragranular precipitates in Incoloy Alloy 909 // *Scripta Materialia*. 2001. Vol. 44. Is. 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00576-5.
15. Lagow D.W. Materials Selection in Gas Turbine Engine Design and the Role of Low Thermal Expansion Materials // *JOM*. 2016. No. 68. P. 2770–2775.
16. Incoloy 903 // *Special Metals Corporation*. URL: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-903.pdf (дата обращения: 01.11.2022).
17. Incoloy 907 // *Special Metals Corporation*. URL: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-907.pdf (дата обращения: 01.11.2022).
18. Incoloy 909 // *Special Metals Corporation*. URL: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-909.pdf (дата обращения: 01.11.2022).
19. Жаропрочный деформируемый сплав на основе никеля с низким температурным коэффициентом линейного расширения и изделие, выполненное из него: пат. 2721261 Рос. Федерация; заявл. 11.12.19; опубл. 18.05.20.
20. Xiong U., Zhao L., Zhipeng W. et al. Effect of Long-term Aging on Properties of Low Expansion Superalloy GH2909 // *Chinese Journal of Materials Research*. 2021. Vol. 35. Is. 5. P. 330–338. DOI: 10.11901/1005.3093.2020.314.
21. Wong M.J. Design of an Eta-Phase Precipitation-Hardenable Nickel-Based Alloy with the Potential for Improved Creep Strength Above 1023 K (750 °C) // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2015. No. 46. DOI: 10.1007/s11661-015-2898-0.
22. Mohale N. Role of Eta Phase Evolution on Creep Properties of Nickel Base Superalloys Used In Advanced Electric Power Generation Plants // *Open Access Dissertation*. Michigan Technological University, 2021. DOI: 10.37099/mtu.dc.etdr/1295.
23. 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.
24. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2013. № 3. С. 47–54.
25. Antonov S., Detrois M., Helmink R.C., Tin S. Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in γ – γ' – δ – η Ni-base superalloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 626. P. 76–86.
26. Rath M., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E. Precipitation Kinetic Modeling of the New Eta-Phase Ni_6AlNb in Ni-Base Superalloys // *Superalloys* / ed. by M. Hardy et al. TMS, 2016. P. 97–105.

References

1. Sims Ch.T., Stoloff N.S., Hagel U.K. *Superplanes II: heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants*. Moscow: Metallurgy, 1995, 384 p.

2. Reed R.C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. N.Y.: Cambridge University Press, 2008, 392 p.
3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. The evolution of the structure and properties of a high-resistant heat-resistant alloy VZh159 obtained by the method of selective laser fusion. Part I. *Materialovedenie*, 2019, no. 3, pp. 9–17.
4. Kablov E.N., Letnikov M.N., Ospennikova O.G., Bakradze M.M., Shestakova A.A. Particulars of the precipitation strengthening γ' -phase during aging of heat-resistant wrought nickel superalloy VZh175-ID. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 11, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-3-14.
5. Lomberg B.S., Shestakova A.A., Bakradze M.M., Karachevtsev F.N. The investigation of the stability of γ' -phase with size below 100 nm in Ni-base superalloy VZh175-ID. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-3-10.
6. Shestakova A.A., Karachevtsev F.N., Zhebelev N.M. The investigation of the influence of ageing temperature on structural and phase transformations in VZh177. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5, papers no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 11, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-3-11.
7. Lomberg B.S., Shestakova A.A., Letnikov M.N., Bakradze M.M. The influence of temperature and stresses on nature of nanosize γ' -phase in Ni-base superalloy VZh175-ID. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 11, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-3-10.
8. Sun F. Achieving High Tensile Strength of Heat-Resistant Ni-Fe-Based Alloy by Controlling Microstructure Stability for Power Plant Application. *Crystals*, 2022, vol. 12, is. 10 (1433), pp. 1–11. DOI: 10.3390/cryst12101433.
9. Kappmeyer G., Hubig C., Hardy M. et al. Modern Machining of Advanced Aerospace Alloys – Enabler for Quality and Performance. *Procedia CIRP*, 2012, no. 1, pp. 28–43. DOI: 10.1016/j.procir.2012.04.005.
10. Ducki K.J. Analysis of the Precipitation and Growth Processes of the Intermetallic Phases in an Fe–Ni Superalloy. *Superalloy*. Intech open Science, 2015, pp. 111–137.
11. *Nickel-Iron alloys market report: Global Forecast from 2022 to 2030*. Available at: www.dataintelo.com/report/nickel-iron-alloys-market (accessed: November 11, 2022).
12. Kobayashi S., Otsuka T., Watanabe R. et al. Alloying Effects on the Competition Between Discontinuous Precipitation Versus Continuous Precipitation of δ/η Phases in Model Ni-Based Superalloys. *Superalloys 2020: Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys*. Springer Cham, 2020, pp. 163–170. DOI: 10.1007/978-3-030-51834-9_16.
13. Tang L. Precipitation sequences in rapidly solidified Allvac 718 Plus alloy during solution treatment. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, vol. 128, pp. 180–194. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.03.031.
14. Guo X., Kusabiraki K., Saji S. Intragranular precipitates in Incoloy Alloy 909. *Scripta Materialia*, 2001, vol. 44, is. 1, pp. 55–60. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00576-5.
15. Lagow D.W. Materials Selection in Gas Turbine Engine Design and the Role of Low Thermal Expansion Materials. *JOM*, 2016, no. 68, pp. 2770–2775.
16. *Incoloy 903*. Available at: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-903.pdf (accessed: November 11, 2022).
17. *Incoloy 907*. Available at: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-907.pdf (accessed: November 11, 2022).
18. *Incoloy 909*. Available at: www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/incoloy/incoloy-alloy-909.pdf (accessed: November 11, 2022).
19. *A heat-resistant deformable alloy based on a nickel with a low temperature coefficient of linear expansion and the product made from it*: pat. 2721261 Rus. Federation; filed 11.12.19; publ. 18.05.20.
20. Xiong U., Zhao L., Zhipeng W. et al. Effect of Long-term Aging on Properties of Low Expansion Superalloy GH2909. *Chinese Journal of Materials Research*, 2021, vol. 35, is. 5, pp. 330–338. DOI: 10.11901/1005.3093.2020.314.

21. Wong M.J. Design of an Eta-Phase Precipitation-Hardenable Nickel-Based Alloy with the Potential for Improved Creep Strength Above 1023 K (750 °C). *Metallurgical and Materials Transactions*, 2015, no. 46. DOI: 10.1007/s11661-015-2898-0.
22. Mohale N. Role of Eta Phase Evolution on Creep Properties of Nickel Base Superalloys Used In Advanced Electric Power Generation Plants. *Open Access Dissertation*. Michigan Technological University, 2021. DOI: 10.37099/mtu.dc.etdr/1295.
23. 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.
24. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Lomborg B.S., Sidorov V.V. Priority directions for the development of technologies for the production of heat-resistant materials for aviation engineering. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2013, no. 3, pp. 47–54.
25. Antonov S., Detrois M., Helmink R.C., Tin S. Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in γ - γ' - δ - η Ni-base superalloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 626, pp. 76–86.
26. Rath M., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E. Precipitation Kinetic Modeling of the New Eta-Phase Ni₆AlNb in Ni-Base Superalloys. *Superalloys*. Ed. M. Hardy et al. TMS, 2016, pp. 97–105.

Информация об авторах

Овсепян Сергей Вячеславович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ахмедзянов Максим Вадимович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Sergey V. Ovsepyan, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

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

Статья поступила в редакцию 17.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.12.2022.
The article was submitted 17.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.12.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-14-26

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)

В.А. Дуюнова¹, А.В. Трапезников¹, А.А. Леонов¹, Е.А. Коренева¹

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

Аннотация. Приведены и обобщены данные по модифицированию литейных алюминиевых сплавов. Помимо применения стандартных модификаторов, таких как натрий, стронций, титан, цирконий, скандий и диборид титана, показано положительное влияние на сплавы европия и гафния. Несмотря на то что многие эффективные модификаторы относятся к группе редкоземельных элементов (РЗЭ), не все РЗЭ оказывают сильное влияние. Введение в алюминиевые сплавы таких металлов, как иттербий и эрбий, практически не повлияло на морфологию и размер микроструктуры.

Ключевые слова: литейные алюминиевые сплавы, механические свойства, микроструктура, модифицирование, редкоземельные элементы, флюс

Для цитирования: Дуюнова В.А., Трапезников А.В., Леонов А.А., Коренева Е.А. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-14-26.

Scientific article

MODIFYING OF CAST ALUMINUM ALLOYS (review)

V.A. Duyunova¹, A.V. Trapeznikov¹, A.A. Leonov¹, E.A. Koreneva¹

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 and summarizes data on the modification of cast aluminum alloys. In addition to the use of standard modifiers such as sodium, strontium, titanium, zirconium, scandium and titanium diboride, a positive effect of europium and hafnium on alloys has been shown. Despite the fact that many effective modifiers belong to the rare earth elements (REE), not all REE have a strong effect. The introduction of metals such as ytterbium and erbium into aluminum alloys had almost no effect on the morphology and size of the microstructure.

Keywords: cast aluminum alloys, mechanical properties, microstructure, modifying, rare earth elements, flux

For citation: Duyunova V.A., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Koreneva E.A. Modifying of cast aluminum alloys (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-14-26.

Введение

Алюминий – самый легкий (после магния) конструкционный материал, имеющий удельную прочность, аналогичную сталям. Его повсеместно применяют благодаря технологичности и невысокой стоимости. Широкое распространение получили силумины (сплавы систем Al–Si, Al–Si–Mg и Al–Si–Cu–Mg), магналии (сплавы систем Al–Mg и Al–Mg–Si), а также сплавы системы Al–Cu–Mn. Силумины относятся к

герметичным среднепрочным сплавам, магналии – к коррозионностойким, а сплавы системы Al–Cu–Mn – к высокопрочным. Однако в немодифицированном состоянии алюминиевые сплавы имеют крупнозернистую или пластинчатую морфологию (у силуминов), что снижает их механические свойства.

Зерно в сплавах можно уменьшить двумя основными способами – физическим воздействием на кристаллизующийся расплав или введением модификатора. К физическому воздействию на расплав относятся применение ультразвука [1] и кристаллизация под избыточным давлением [2]. Основными недостатками этого способа являются необходимость использования специального оборудования и сложная масштабируемость процесса. В данной статье рассмотрено измельчение зерна путем ввода модификаторов без применения дорогостоящего или узкоспециализированного оборудования.

Традиционные модификаторы разделяют на два рода (по М.В. Мальцеву): первый род – модифицирование тугоплавкими частицами (инокуляция); второй род – модифицирование поверхностно-активными элементами (лимитация). В первом случае используют правило Данкова–Конобеевского (принцип размерно-структурного соответствия) и электронную теорию Ламихова–Самсонова (акцептирующий критерий $1/Nn$, где N – главное квантовое число недостроенной d -оболочки, а n – число электронов в d -оболочке элемента) [3]. К модификаторам алюминия первого рода относят Ti, Zr, V, TiC, TiB₂ и др.; к модификаторам алюминия второго рода – Na, Sr, Sb, Ba и др.

Модификаторы первого рода в расплаве образуют высокодисперсную коллоидно-дисперсную взвесь. Отдельные частицы этой взвеси служат зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Модификаторы этой группы увеличивают число центров кристаллизации. Они не должны химически взаимодействовать с расплавом, должны быть тугоплавкими, чтобы обеспечить твердую фазу в модифицируемом расплаве, и изоморфными с кристаллами расплава [4]. При этом некоторые модификаторы, согласно данным требованиям, получают непосредственно в расплаве. Так, например, титан сам по себе не является модификатором, а инокулятором служит интерметаллидное соединение Al₃Ti, образующееся в расплаве непосредственно при реакции алюминия и титаносодержащего флюса либо вводимое в расплав в виде лигатуры. Так как модификаторы первого рода воздействуют на зерна α -твердого раствора, они являются достаточно универсальными и подходят для алюминиевых сплавов всех систем.

Модификаторы второго рода в расплаве адсорбируются на границах зародившегося кристалла и снижают скорость его роста, уменьшение которой приводит к увеличению промежутка времени от начала появления зародышей до окончательного затвердевания расплава. Увеличивается также число центров кристаллизации, в результате чего наблюдается более мелкозернистая структура. Данные модификаторы применяют чаще всего в доэвтектических и эвтектических силуминах для превращения грубой эвтектической структуры, содержащей игольчатые кристаллы кремния, в мелкодисперсную.

Существует несколько известных теорий, объясняющих измельчение эвтектического кремния добавками натрийсодержащих модификаторов: теория переохлаждения, адсорбционная и коллоидная [5]. Однако ни одна из этих теорий не в состоянии обобщить все наблюдаемые процессы в расплаве [3, 4].

Силумины

Сплавы алюминия с кремнием наиболее широко применяют в промышленности, поскольку они обладают множеством преимуществ – имеют высокую технологичность, герметичность и низкую стоимость.

В немодифицированном состоянии обычная форма частиц кремния в силуминах при затвердевании имеет грубую игольчатую форму, которая оказывает негативное влияние практически на все виды механических свойств. На механические и коррозионные свойства также существенное влияние оказывает размер дендритных зерен и характеристики эвтектического кремния, образующегося во время затвердевания расплава. Следовательно, с помощью модификации необходимо достичь более тонкой волокнистой и мелкозернистой структуры.

Ввиду широкого распространения силуминов в различных областях промышленности разработано большое количество модификаторов для них. Однако, несмотря на это, поиски оптимальных решений для производства продолжаются.

Широкое промышленное применение силуминов началось в 1920-х гг., после того как было установлено, что металлический натрий оказывает модифицирующее воздействие на эвтектический кремний. Далее из-за сложности введения металлического натрия в расплав стали применять натрийсодержащие соли. Однако с целью повышения чистоты сплава после обработки солями, а также для ускорения процесса плавки, спустя полвека начали использовать модифицирование лигатурой Al–Sr.

Исследования влияния натрия (Na) и стронция (Sr) на силумины (как совместно, так и по отдельности) продолжились – публикации выходили в конце XX и в XXI в. [6–14]. Данные исследования касались не только изучения влияния модификаторов на прочность при растяжении и пластичность. Например, показано, что натрий и стронций также увеличивают количество и объем пор и их распределение вдоль отливки. Природу порообразования вследствие введения модификаторов Na и Sr изучали на предмет влияния поверхностного натяжения и объемной усадки. Обнаружено, что добавление 0,005 % (по массе) Na и 0,01 % (по массе) Sr в алюминиевый сплав А356 (аналог сплава АК7ч.) увеличивает объемную усадку из-за снижения поверхностного натяжения жидкости, что приводит к образованию пор. Поры, образовавшиеся на ранних стадиях затвердевания, имеют большую продолжительность роста [8].

В статье [10] представлено исследование свойств при растяжении и разрушении сплавов А356 и А357, модифицированных стронцием. Установлено, что такие сплавы обладают лучшей пластичностью, но имеют более низкое значение предела текучести.

В работе [11] исследованы механические свойства алюминиевого сплава А356 с добавлением Sr. Результаты показали, что модификация способствует улучшению ударной вязкости и удлинению сплава в большей степени, чем пределу прочности при растяжении.

Авторами работ [12, 13] определено, что критический размер эвтектических частиц для зарождения трещин для модифицированных стронцием сплавов (например, А356) составляет $\sim(25\text{--}50)$ мкм. Кроме того, такие сплавы показали лучшее сопротивление усталости по сравнению с немодифицированными образцами.

Влияние такого способа литья и модифицирования на механические свойства и коррозионное поведение силуминов изучено в работе [14], где представлено проведение электрохимических испытаний потенциодинамической поляризации и спектроскопии сопротивления переменного тока с целью сравнения коррозионных свойств немодифицированного и модифицированного стронцием сплава А356, который подвергали как литью под давлением, так и литью в песчаные формы. Исследовано влияние модифицирования Sr при различных скоростях охлаждения, а также его воздействие на коррозионное поведение сплава.

Микроструктуры модифицированного и немодифицированного сплава А356 приведены на рис. 1 и 2 для образцов, отлитых под давлением и в песчаную форму.

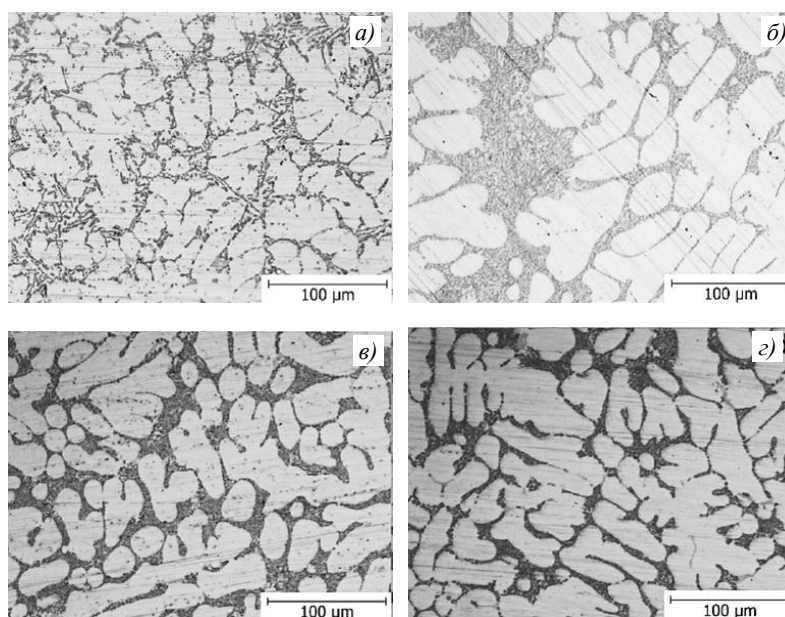


Рис. 1. Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного стронцием в количестве 0,012 (б), 0,017 (в) и 0,025 % (по массе) (г) сплава А356, отлитого под давлением

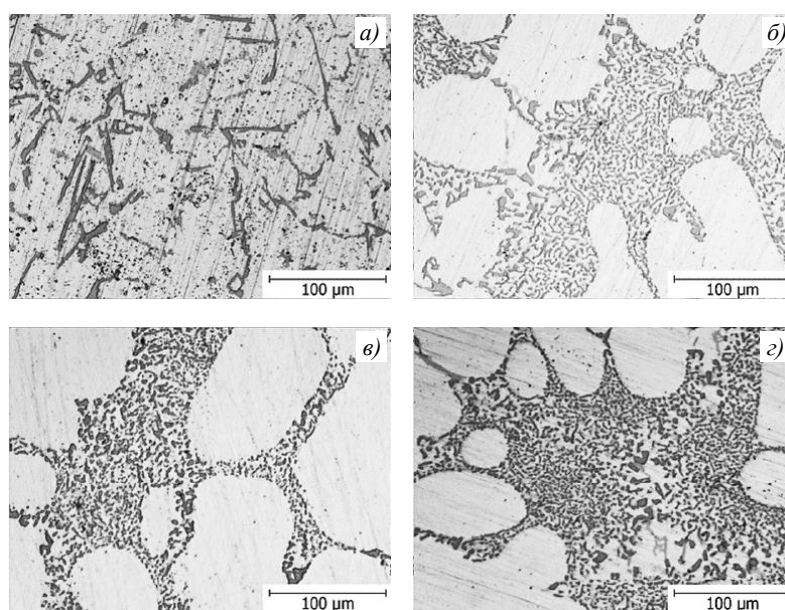


Рис. 2. Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного стронцием в количестве 0,012 (б), 0,017 (в) и 0,025 % (по массе) (г) сплава А356, отлитого в песчаные формы

Немодифицированный сплав А356 имеет богатую дендритную структуру алюминия (Al) с грубой игольчатой фазой кремния (Si) (рис. 1, а и рис. 2, а). Данная структура более выражена в образцах, отлитых в песчаную форму (рис. 2, а), чем в образцах, отлитых под давлением (рис. 1, а). Это связано с тем, что более низкая скорость охлаждения способствует росту Si. Наблюдается также, что игольчатая форма кремния меняется на волокнистую благодаря добавлению стронция. При этом влияние данного эффекта на микроструктуру сплава проявляется в обоих процессах литья. Следует отметить, что независимо от содержания Sr (0,012; 0,017 и 0,025 % (по массе)) все микроструктуры (рис. 1 и 2) имеют схожий вид. С учетом возможного выгорания стронция

при длительной разливке предпочтительнее использовать его в количестве 0,025 % (по массе) [15, 16].

В результате эксперимента, проведенного для изучения влияния модификатора на коррозионную стойкость сплава, выявлено, что в эвтектической области коррозия в основном происходит вокруг частиц кремния. Формирование защитного оксидного слоя зависит от формы его частиц. Огрубление частиц Si приводит к образованию гетерогенной структуры, что затрудняет рост защитной оксидной пленки. При модификации структура кремния становится мелкозернистой, что способствует росту защитной оксидной пленки и, следовательно, положительно влияет на показатель коррозионной стойкости.

Таким образом, выбор стронция в качестве модификатора обусловлен тем, что при его добавлении в расплав происходит снижение эвтектической температуры сплава [17–19], что способствует повышению жидкотекучести. Полученная микроструктура содержит более мелкие фазы Si, и, следовательно, механические свойства также повышаются [20].

Улучшение свойств сплавов, получаемых на основе возврата, представляет большой практический интерес и экономическую целесообразность. Вторичные сплавы отличаются от чистых большим содержанием железа (Fe), которое находится в сплаве в виде крупных игольчатых интерметаллидов. Модифицирование данных сплавов, например силумина А356 с содержанием 1,5 % (по массе) железа, описано в работе [21]. Определено, что содержание ванадия (V) не оказывает явного влияния на размер зерна α -Al в сплаве А356 с высоким содержанием Fe. Оптимальное содержание ванадия в количестве 0,8 % (по массе) благоприятно влияет на улучшение механических свойств данного сплава. В частности, эти результаты могут быть связаны с образованием фаз типа «китайский шрифт», уменьшением игольчатых фаз β -Fe (Al_5FeSi) и снижением пористости. Такие элементы, как Be, La, Co, Y, Mo и Li, имеют более высокую стоимость, чем ванадий, и недостаточно эффективны для модифицирования при высоком содержании железа.

Избыточное количество ванадия ухудшает механические свойства сплавов, поскольку приводит к образованию фазы VSi_2 , интерметаллидов большого размера, богатых железом, и к увеличению пористости.

Достаточно большой интерес представляют исследования влияния редкоземельных элементов (РЗЭ) на сплавы. Так, несмотря на то, что РЗЭ имеют схожие химические свойства, их влияние на сплав может быть различным. Например, в статье [22] авторы изучали влияние европия (Eu) и иттербия (Yb) на микроструктуру модельного сплава состава Al–5 % (по массе) Si. Содержание указанных элементов в данном сплаве составляло 0,05 и 0,61 % (по массе) соответственно. Определено, что Eu превращает Si в кораллоподобную структуру, а Yb – нет. Результаты атомно-зондовой томографии показали, что Eu присутствует в фазе Si в форме кластеров тройного соединения Al_2Si_2Eu , а Yb отсутствует в фазе Si. Это свидетельствует о том, что наличие кластеров тройных соединений внутри кремния является необходимым условием формирования кораллоподобной структуры. Иттербий же присутствует как тройное соединение Al_2Si_2Yb в виде пластинчатой фазы, а соединение Al_2Si_2Eu в сплаве представляет собой более компактные формы. По-видимому, недостаток данного исследования заключается в десятикратном превышении содержания Yb над Eu, т. е. избыток иттербия мог привести к изменению структуры.

В другой публикации [23] исследовали влияние эрбия (Er) на сплав А380 (аналог отечественного сплава АК8МЗч.). Эрбий вводили в количестве 0,1 % (по массе). Несмотря на снижение средней площади кремниевой фазы (с 1026,16 до 347,19 μm^2), ее форма и размер изменились незначительно (рис. 3).

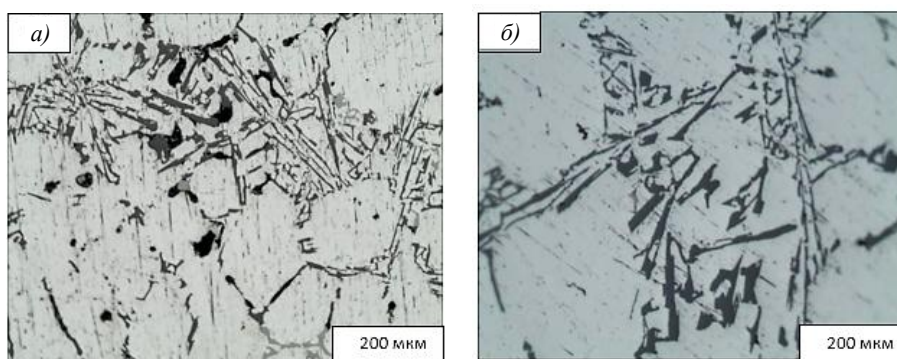


Рис. 3. Микроструктуры алюминиевых немодифицированного (а) и модифицированного эрбием (б) сплавов

Механические свойства сплава А380 после введения эрбия не изменились (см. таблицу).

Механические свойства сплава А380, содержащего 0,1 % (по массе) эрбия (Er)

Содержание Er, % (по массе)	σ_b , МПа	δ , %	НВ
—	154,90	1,20	83,3
0,1	156,95	1,31	83,6

Приведенные в таблице значения довольно низкие. По-видимому, это связано с тем, что они получены для сплава в литом состоянии.

Скандий также положительно влияет на механические свойства силуминов [24–26]. Так, совместное модифицирование сплава АЛ4МС титаном, цирконием и скандием позволяет достичь предела прочности при растяжении $\sigma_b \geq 275$ МПа и относительного удлинения $\delta \geq 5$ %. Получаемое значение относительного удлинения – самое высокое среди медистых силуминов.

Заэвтектические силумины из-за наличия в структуре кристаллов первичного кремния можно отнести к обособленной группе алюминиевых сплавов. Для них применяют модификаторы и для α -Al, и для кремниевой эвтектики, и для первичного кремния. Для последнего традиционно используют фосфор, который вводят в виде лигатуры CuP.

В статье [27] показано, что оптимальное содержание фосфора в сплаве состава Al–25 % (по массе) Si составляет 0,08 % (по массе). При этом размер зерен первичного кремния уменьшается с 92,54 до 23,84 мкм при добавлении фосфора. Морфология первичного кремния изменяется от неправильной до многоугольной. Исследовали также влияние добавок мишметалла на данный сплав. Выяснили, что содержание мишметалла в количестве 0,5 % (по массе) изменило морфологию эвтектического кремния от пластинчатой до стержнеобразной, при этом размер зерен первичного кремния не изменился.

Фосфор также вводили в доэвтектические силумины совместно с европием [28]. Определено, что в сплаве образуется соединение EuP, оказывающее модифицирующий эффект. Однако измельчение выражено слабее, чем при введении стронция.

Сплавы системы Al–Cu–Mn

Карбид и диборид титана (TiB_2) используют для измельчения зерна алюминиевых сплавов. Благодаря хорошей кристаллографической совместимости с матрицей и некоторым другим механизмам эти фазы выступают в качестве центров зародышеобразования. В работе [29] исследованы микроструктура и механические свойства

сплава состава Al–4 % (по массе) Cu с лигатурами, содержащими частицы TiB_2 . Помимо улучшения качества зерна, эти частицы (при их добавлении в достаточном количестве) могут действовать как армирующие элементы. Внедрение частиц TiB_2 в данный сплав привело к увеличению значения предела текучести при растяжении. Аналогичные результаты получены и другими исследователями [30, 31].

Частицы диборида титана, используемые для модификации алюминиевых сплавов, наиболее эффективны, поскольку обладают высокой твердостью и проводимостью [32]. В отличие от частиц карбида кремния, частицы TiB_2 не реагируют на алюминий, поэтому при их использовании можно избежать образования нестабильных продуктов на границе «частица–матрица» [33].

При разработке новых сплавов прослеживается тенденция к увеличению номенклатуры применяемых модификаторов. Так, в сплаве AL7 титан и цирконий находятся в примесях. Сплавы AM5 (AL19) и AM4,5Кд (BAL10), разработанные на основе сплава AL7, содержат титан в составе основных элементов и цирконий – в примесях. При разработке сплава BAL14 за основу взят сплав AM4,5Кд (BAL10), и цирконий перенесен в основные элементы. В примесях к сплаву BAL14 появились модификаторы иттрий и индий.

Современный высокопрочный сплав BAL20 системы Al–Cu–Mn с добавлением магния (Mg) и цинка (Zn), как и силумины, модифицируют совместным добавлением титана, циркония и скандия [34].

Сплавы данной группы реже, чем силумины, применяют в промышленности из-за их невысокой технологичности, к тому же данные сплавы рекомендуются к эксплуатации при повышенных температурах (до 300 °C) – в этом случае мелкозернистая структура снижает жаропрочность. Отчасти поэтому в научно-технической литературе представлено на порядок меньше публикаций на данную тематику.

Магналии

Для повышения механических свойств и модифицирования структуры в магналии уже с начала 1960-х гг. вводят в небольшом количестве такие элементы, как титан (Ti) и цирконий (Zr) [35]. При этом оптимальное содержание циркония составляет 0,1–0,2 % (по массе), а титана – 0,1–0,25 % (по массе) при раздельном введении в сплав. Дальнейшее увеличение содержания данных модификаторов приводит к снижению механических свойств вследствие образования крупных иглообразных интерметаллидов Al_3Ti и Al_3Zr .

Введение в сплав марганца (Mn) и хрома (Cr) способствует измельчению зерна, но менее эффективно, чем при добавлении титана и циркония. Наиболее значительного модифицирующего эффекта достигают при введении комплекса переходных элементов: Ti, Zr, Mn и Cr. Это можно объяснить уменьшением растворимости каждого из элементов в присутствии другого, что приводит к образованию существенно большего количества интерметаллидов – центров кристаллизации, а это в свою очередь накладывает определенные ограничения на верхний предел вводимых переходных металлов [36].

Комплексное модифицирование магналиев – необходимое условие получения высококачественного сплава, и ни один из современных литейных сплавов не обходится без добавления титана, циркония, скандия и бора [37–40].

Схожее влияние титана и циркония на алюминиевые сплавы обусловлено их нахождением в одной группе в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева (4-я группа). Гафний (Hf), очевидно, также может применяться для модифицирования, поскольку находится в той же группе. Более выраженные

металлические свойства гафния способствуют и более сильному его модифицирующему действию по сравнению с цирконием.

Так, в работе [41] исследовано влияние Hf на микроструктуру, механические свойства и стабильность упрочняющих частиц типа Al_3Sc в сплаве марки 01570 системы Al–Mg с добавлением скандия (Sc) и циркония. Данный сплав – деформируемый, но по химическому составу близок к отечественному литейному сплаву АМг5Мц (АЛ28). Содержание Zr варьировали от 0,003 до 0,09 % (по массе), содержание Sc выдерживали в диапазоне $0,23 \pm 0,03$ % (по массе). Сплав испытывали при содержании Hf в количестве 0,1 и 0,2 % (по массе), а также без него.

В результате определено, что размер зерна в микроструктуре сплава марки 01570 с добавлением гафния почти в два раза меньше, чем у образца, полученного без него (рис. 4). Авторы не смогли точно установить причину измельчения микроструктуры – по-видимому, это происходит благодаря наличию в расплаве частиц Al_3Hf или же добавление гафния привело к снижению растворимости скандия, большее количество которого оказалось вовлеченным в модификацию микроструктуры.

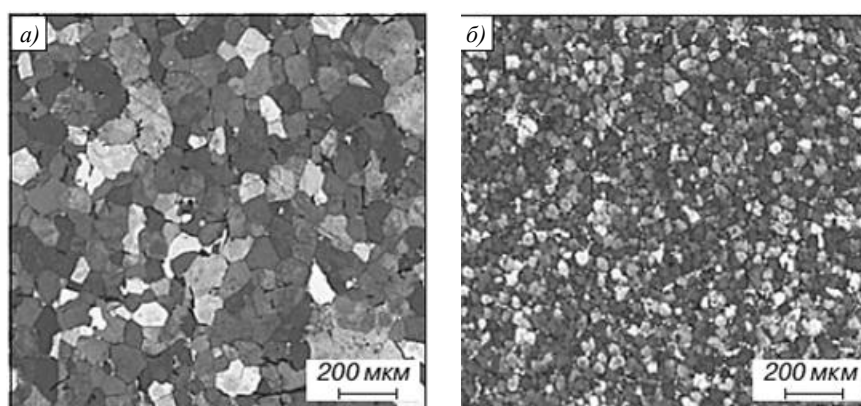


Рис. 4. Сравнение микроструктуры образцов сплава марки 01570 без гафния (а), а также с добавлением 0,2 % (по массе) гафния и 0,06 % (по массе) циркония (б)

Комплексное легирование тремя компонентами (Sc, Zr и Hf) демонстрирует лучший результат: в то время как размер зерна остается в пределах 60 мкм в образцах, содержащих два компонента (Sc, Zr или Sc, Hf), составы с тремя переходными металлами имеют вдвое меньший размер зерна.

Известно также [42] положительное влияние на сплав состава Al–10,5 % (по массе) Mg добавления молибдена в количестве 0,1 % (по массе) с одновременной обработкой фторцирконатом калия. В этом случае происходит значительное измельчение зерна сплава.

Заключения

Модифицирование литейных алюминиевых сплавов позволяет повысить их механические и коррозионные свойства. Однако при этом не существует универсального модификатора, рекомендованного даже для одной группы сплавов. Общепринятым фактом является то, что комплексное воздействие на сплав (например, ввод тугоплавких инокуляторов различного состава и физическое воздействие) предпочтительнее, чем каждый из способов по отдельности.

Для силуминов рекомендуется совместный ввод модификаторов первого и второго родов, например титана и стронция. При этом наилучшего результата достигают при комбинации элементов, входящих в каждую группу, т. е. с титаном вводят цирконий и скандий, а со стронцием – натрий.

Заэвтектические силумины, помимо перечисленного ранее, модифицируют фосфором, измельчающим первичный кремний.

Для модифицирования сплавов системы Al–Cu–Mn и магналиев применяют комплексное использование элементов-инокуляторов (Ti, Zr, Sc, B, Hf), являющихся модификаторами первого рода.

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

Список источников

1. Эскин Г.И., Бочвар С.Г. Модифицирование алюминиевых сплавов акустическим воздействием // *Технология легких сплавов*. 2018. № 3. С. 14–19.
2. Липчин Т.Н. Структура и свойства цветных сплавов, затвердевших под давлением. М.: Металлургия, 1994. 128 с.
3. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов: учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 92 с.
4. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 128 с.
5. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1970. 346 с.
6. Lu L., Nogita K., Dahle A.K. Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al–Si foundry alloys // *Material Science and Engineering A*. 2005. Vol. 399. P. 244–253.
7. Li J.H., Barrirero J., Engstler M. et al. Nucleation and growth of eutectic Si in Al–Si alloys with Na addition // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2015. Vol. 46. P. 1300–1311.
8. Emadi D., Gruzleski J.E., Toguri J.M. The effect of Na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1993. Vol. 24 (6). P. 1055–1063.
9. Iwahori H., Yonekura K., Yamamoto Y., Nakamura M. Occurring behavior of porosity and feeding capabilities of sodium- and strontium-modified Al–Si alloys // *Transactions of the American Foundrymen's Society*. 1990. Vol. 98. P. 167–173.
10. Wang Q.G. Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357 // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34 (12). P. 2887–2899.
11. Gruzleski J.E., Closset B.M. The treatment of liquid aluminum-silicon alloys. Des Plaines: American Foundrymen's Society, Inc., 1990. 256 p.
12. Wang Q.G., Apelian D., Lados D.A. Fatigue behavior of A356–T6 aluminum cast alloys. Part I. Effect of casting defects // *Journal of Light Metals*. 2001. Vol. 1 (1). P. 73–84.
13. Wang Q.G., Apelian D., Lados D.A. Fatigue behavior of A356–T6 aluminum cast alloys. Part II. Effect of microstructural constituents // *Journal of Light Metals*. 2001. Vol. 1 (1). P. 85–97.
14. Öztürk İ., Ağaoğlu G.H., Erzi E. et al. Effects of strontium addition on the microstructure and corrosion behavior of A356 aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 763. P. 384–391. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.341.
15. Uludağ M., Çetin R., Dispınar D., Tiryakioğlu M. Characterization of the effect of melt treatments on melt quality in Al–7 wt. % Si–Mg Alloys // *Metals*. 2017. Vol. 7 (5). P. 157–172. DOI: 10.3390/met7050157.
16. Eguskiza S., Niklas A., Fernández-Calvo A.I. et al. Study of strontium fading in Al–Si–Mg and Al–Si–Mg–Cu alloy by thermal analysis // *International Journal of Metalcasting*. 2015. Vol. 9 (3). P. 43–50.
17. Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D. et al. Eutectic modification and microstructure development in Al–Si Alloys // *Material Science and Engineering A*. 2005. Vol. 413. P. 243–248.
18. Closset B., Gruzleski J.E. Structure and properties of hypoeutectic Al–Si–Mg alloys modified with pure strontium // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1982. Vol. 13 (6). P. 945–951.

19. Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D. et al. Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al–Si alloys at different strontium levels // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32 (4). P. 949–960.
20. Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Effect of grain refining and Sr-modification interactions on the impact toughness of Al–Si–Mg cast alloys // *Materials and Design*. 2014. Vol. 56. P. 264–273.
21. Lin B., Li H., Xu R. et al. Effects of Vanadium on Modification of Iron-Rich Intermetallics and Mechanical Properties in A356 Cast Alloys with 1.5 wt. % Fe // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019. Vol. 28. P. 475–484. DOI: 10.1007/s11665-018-3798-4.
22. Barrirero J., Pauly C., Engstler M. et al. Eutectic modification by ternary compound cluster formation in Al–Si alloys // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Art. 5506. DOI: 10.1038/s41598-019-41919-2.
23. Ahmad R., Wahab N.A., Hasan S. et al. Effect of Erbium Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium Alloy // *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 796. P. 62–66. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.796.62.
24. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ*. 2013. № 2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022).
25. 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.
26. 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: 06.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
27. Zhang H., Wang D., Qinc K. et al. Effect of Compound Modification and Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Al–25 % Si Alloy // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 877. P. 27–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.877.27.
28. Li J.H., Ludwig T.H., Oberdorfer B., Schumacher P. Solidification behavior of Al–Si based alloys with controlled additions of Eu and P // *International Journal of Cast Metals Research*. 2018. Vol. 31. No. 6. P. 319–331. DOI: 10.1080/13640461.2018.1480891.
29. Krishna N.N., Sivaprasad K., Susila P. Strengthening contributions in ultra-high strength cryorolled Al–4 % Cu–3 % TiB₂ in situ composite // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. Vol. 24. P. 641–647.
30. Krishna N.N., Sivaprasad K. High temperature tensile properties of cryorolled Al–4 % Cu–3 % TiB₂ in-situ composites // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2011. Vol. 64. P. 63–66.
31. Mandal A., Maiti R., Chakraborty M., Murty B.S. Effect of TiB₂ particles on aging response of Al–4 % Cu alloy // *Material Science and Engineering A*. 2004. Vol. 386. P. 296–300.
32. Wu S.Q., Zhu H.G., Tjong S.C. Wear Behavior of In Situ Al-Based Composites Containing TiB₂, Al₂O₃, and Al₃Ti Particles // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. Vol. 30A. P. 243–247.
33. Promakhov V.V., Khmeleva M.G., Zhukov I.A. et al. Influence of Vibration Treatment and Modification of A356 Aluminum Alloy on Its Structure and Mechanical Properties // *Metals*. 2019. Vol. 9. P. 87. DOI: 10.3390/met9010087.
34. Огородов Д.В., Трапезников А.В., Попов Д.А., Пентюхин С.И. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И.Ф. Колобнева) // *Труды ВИАМ*. 2017. № 2 (50). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-12-12.
35. Белоусов Н.Н. Литейные алюминиево-магниево-литиевые сплавы // *Литейные алюминиевые сплавы* / под ред. И.Н. Фридляндера. М.: Оборонгиз, 1961. С. 52–65.
36. Черкасов В.В. Литейный свариваемый коррозионностойкий алюминиевый сплав ВАЛ16: метод. руководство. М.: ВИАМ, 1990. 84 с.

37. Левчук В.В., Трапезников А.В., Пентюхин С.И. Коррозионностойкие литейные алюминиевые сплавы (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-33-40.
38. Белов Е.В., Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трапезников А.В. Метод повышения герметичности и упрочнения литейных коррозионностойких свариваемых магналиев // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-11-18.
39. Антипов К.В., Оглодкова Ю.С., Курынцев С.В., Сафиуллин Э.И. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства листов из алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26.
40. Кузнецов А.О., Оглодков М.С., Климкина А.А. Влияние химического состава на структуру и свойства сплава системы Al–Mg–Si // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-3-9.
41. Яшин В.В., Арышенский Е.В., Дриц А.М., Латушкин И.А. Влияние добавок переходного металла гафния на микроструктуру алюминиевого сплава 01570 // Цветные металлы. 2020. № 11. С. 84–90.
42. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 300 с.

References

1. Eskin G.I., Bochvar S.G. Modification of aluminum alloys by acoustic impact. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2018, no. 3, pp. 14–19.
2. Lipchin T.N. *Structure and properties of non-ferrous alloys hardened under pressure*. Moscow: Metallurgiya, 1994, 128 p.
3. Nikitin K.V. *Modification and complex processing of silumins: textbook*. 2nd ed., rev. and add. Samara: Samara State Tech. Univ., 2016, 92 p.
4. Altman M.B., Stromskaya N.P. *Improving the properties of standard cast aluminum alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1984, 128 p.
5. Maltsev M.V. *Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys*. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1970, 346 p.
6. Lu L., Nogita K., Dahle A.K. Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al–Si foundry alloys. *Material Science and Engineering A*, 2005, vol. 399, pp. 244–253.
7. Li J.H., Barrirero J., Engstler M. et al. Nucleation and growth of eutectic Si in Al–Si alloys with Na addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, vol. 46, pp. 1300–1311.
8. Emadi D., Gruzleski J.E., Toguri J.M. The effect of Na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1993, vol. 24 (6), pp. 1055–1063.
9. Iwahori H., Yonekura K., Yamamoto Y., Nakamura M. Occurring behavior of porosity and feeding capabilities of sodium- and strontium-modified Al–Si alloys. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1990, vol. 98, pp. 167–173.
10. Wang Q.G. Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34 (12), pp. 2887–2899.
11. Gruzleski J.E., Closset B.M. *The treatment of liquid aluminum-silicon alloys*. Des Plaines: American Foundrymen's Society, Inc., 1990, 256 p.
12. Wang Q.G., Apelian D., Lados D.A. Fatigue behavior of A356–T6 aluminum cast alloys. Part I. Effect of casting defects. *Journal of Light Metals*, 2001, vol. 1 (1), pp. 73–84.
13. Wang Q.G., Apelian D., Lados D.A. Fatigue behavior of A356–T6 aluminum cast alloys. Part II. Effect of microstructural constituents. *Journal of Light Metals*, 2001, vol. 1 (1), pp. 85–97.
14. Öztürk İ., Ağaoğlu G.H., Erzi E. et al. Effects of strontium addition on the microstructure and corrosion behavior of A356 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 763, pp. 384–391. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.341.
15. Uludağ M., Çetin R., Dispınar D., Tiryakioğlu M. Characterization of the effect of melt treatments on melt quality in Al–7 wt. % Si–Mg Alloys. *Metals*, 2017, vol. 7 (5), pp. 157–172. DOI: 10.3390/met7050157.

16. Eguskiza S., Niklas A., Fernández-Calvo A.I. et al. Study of strontium fading in Al–Si–Mg and Al–Si–Mg–Cu alloy by thermal analysis. *International Journal of Metalcasting*, 2015, vol. 9 (3), p. 43–50.
17. Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D. et al. Eutectic modification and microstructure development in Al–Si Alloys. *Material Science and Engineering A*, 2005, vol. 413, pp. 243–248.
18. Closset B., Gruzleski J.E. Structure and properties of hypoeutectic Al–Si–Mg alloys modified with pure strontium. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1982, vol. 13 (6), pp. 945–951.
19. Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D. et al. Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al–Si alloys at different strontium levels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, vol. 32 (4), pp. 949–960.
20. Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Effect of grain refining and Sr-modification interactions on the impact toughness of Al–Si–Mg cast alloys. *Materials and Design*, 2014, vol. 56, pp. 264–273.
21. Lin B., Li H., Xu R. et al. Effects of Vanadium on Modification of Iron-Rich Intermetallics and Mechanical Properties in A356 Cast Alloys with 1.5 wt. % Fe. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, vol. 28, pp. 475–484. DOI: 10.1007/s11665-018-3798-4.
22. Barrirero J., Pauly C., Engstler M. et al. Eutectic modification by ternary compound cluster formation in Al–Si alloys. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, art. 5506. DOI: 10.1038/s41598-019-41919-2.
23. Ahmad R., Wahab N.A., Hasan S. et al. Effect of Erbium Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium Alloy. *Key Engineering Materials*, 2019, vol. 796, pp. 62–66. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.796.62.
24. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Rare metals and rare earth elements – materials of modern and future high technologies. *Trudy VIAM*, 2013, no. 2, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022).
25. 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.
26. Mazalov I.S., Mazalov P.B., Suhov D.I., Sulyanova E.A. Influence of hot isostatic pressing parameters on structure and properties of cobalt-based alloys obtained by selective laser melting. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 06, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14.
27. Zhang H., Wang D., Qinc K. et al. Effect of Compound Modification and Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Al–25 % Si Alloy. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 877, pp. 27–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.877.27.
28. Li J.H., Ludwig T.H., Oberdorfer B., Schumacher P. Solidification behavior of Al–Si based alloys with controlled additions of Eu and P. *International Journal of Cast Metals Research*, 2018, vol. 31, no. 6, pp. 319–331. DOI: 10.1080/13640461.2018.1480891.
29. Krishna N.N., Sivaprasad K., Susila P. Strengthening contributions in ultra-high strength cryorolled Al–4 % Cu–3 % TiB₂ in situ composite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, pp. 641–647.
30. Krishna N.N., Sivaprasad K. High temperature tensile properties of cryorolled Al–4 % Cu–3 % TiB₂ in-situ composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2011, vol. 64, pp. 63–66.
31. Mandal A., Maiti R., Chakraborty M., Murty B.S. Effect of TiB₂ particles on aging response of Al–4 % Cu alloy. *Material Science and Engineering A*, 2004, vol. 386, pp. 296–300.
32. Wu S.Q., Zhu H.G., Tjong S.C. Wear Behavior of In Situ Al-Based Composites Containing TiB₂, Al₂O₃, and Al₃Ti Particles. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30a, pp. 243–247.
33. Promakhov V.V., Khmeleva M.G., Zhukov I.A. et al. Influence of Vibration Treatment and Modification of A356 Aluminum Alloy on Its Structure and Mechanical Properties. *Metals*, 2019, vol. 9, pp. 87. DOI: 10.3390/met9010087.
34. Ogorodov D.V., Trapeznikov A.V., Popov D.A., Pentuykhin S.I. The development of casting heat-resistant aluminum alloys (To the 120th anniversary since the birth of I.F. Kolobnev). *Trudy VIAM*, 2017, no. 2 (50), paper no. 12. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-12-12.

35. Belousov N.N. Cast aluminum-magnesium alloys. *Cast aluminum alloys*. Ed. I.N. Friedlander. Moscow: Oborongiz, 1961, pp. 52–65.
36. Cherkasov V.V. *Foundry welded corrosion-resistant aluminum alloy VAL16: method. management*. Moscow: VIAM, 1990, 84 p.
37. Levchuk V.V., Trapeznikov A.V., Pentyukhin S.I. Corrosion-resistant foundry aluminum alloys (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 7 (67), paper no. 4. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-33-40.
38. Belov E.V., Duyunova V.A., Leonov A.A., Trapeznikov A.V. Method of increasing tightness and hardening of cast corrosion-resistant welded magnalias. *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-11-18.
39. Antipov K.V., Oglodkova Yu.S., Kuryntsev S.V., Safiullin E.I. Investigation of the influence of heat treatment modes on the structure and properties of sheets of aluminum-lithium alloy V-1469. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26.
40. Kuznetsov A.O., Oglodkov M.S., Klimkina A.A. The influence of chemical composition on structure and properties of Al–Mg–Si alloy. *Trudy VIAM*, 2018, no. 7 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-3-9.
41. Yashin V.V., Aryshenskii E.V., Drits A.M., Latushkin I.A. Influence of additives of the transition metal hafnium on the microstructure of aluminum alloy 01570. *Tsvetnye metally*, 2020, no. 11, pp. 84–90.
42. Postnikov N.S. *Corrosion resistant aluminum alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1976, 300 p.

Информация об авторах

Дуюнова Виктория Александровна, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Коренева Елизавета Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Elizaveta A. Koreneva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.12.2022.

The article was submitted 21.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 27.12.2022.

Научная статья

УДК 620.193:669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-27-39

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ (обзор)С.В. Заварзин¹, В.А. Дуюнова¹, М.А. Фомина¹

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

Аннотация. Титановые сплавы часто имеют преимущество перед сталью по весовым и коррозионностойким характеристикам. Однако их применение в «горячих» частях газовых турбин ограничено невысокой максимальной температурой эксплуатации, что связано с их коррозионным поведением в высокотемпературной области. В работе разобраны основные механизмы, предложенные для описания коррозионного поведения титановых сплавов в основных средах, характерных для эксплуатации газовых турбин. Показана определяющая роль титана в данных процессах, что лимитирует возможности легирования сплавов.

Ключевые слова: титан, высокотемпературная коррозия, горячая коррозия, сульфидно-оксидная коррозия, сульфат натрия, хлорид натрия

Для цитирования: Заварзин С.В., Дуюнова В.А., Фомина М.А. Высокотемпературная коррозия титановых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-27-39.

Scientific article

HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF TITANIUM ALLOYS (review)S.V. Zavarzin¹, V.A. Duyunova¹, M.A. Fomina¹

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

Abstract. Titanium alloys often have an advantage over steel in terms of weight and corrosion-resistant characteristics. However, their use in the «hot» parts of gas turbines is limited by the low maximum operating temperature, which is due to their corrosive behavior in the high-temperature region. The paper analyzes the main mechanisms proposed to describe the corrosion behavior of titanium alloys in the main environments typical for the operation of gas turbines. The determining role of titanium in these processes is shown, which limits the possibilities of alloying alloys.

Keywords: titanium, high-temperature corrosion, hot corrosion, sulfide-oxide corrosion, sodium sulfate, sodium chloride

For citation: Zavarzin S.V., Duyunova V.A., Fomina M.A. High-temperature corrosion of titanium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-27-39.

Введение

Титановые сплавы долгое время не рассматривались в качестве материала для «горячих» частей газовых турбин, несмотря на то, что они обладают весьма привлекательными свойствами: высокой прочностью при повышенных температурах, низкой

плотностью и высокой устойчивостью к большинству коррозионных сред. Их максимальная температура эксплуатации при этом не превышала 500 °С [1]. Во многом это связано с коррозионным поведением титановых сплавов при высоких температурах.

С другой стороны, указанные преимущества титановых сплавов перед сталью привели к их широкому использованию в авиационном двигателестроении. Возможность снижения массы в 1,7 раза при замене стальных деталей на титановые с сохранением показателей прочности и долговечности, а также изготовление деталей из прутков, сварных листовых заготовок, штамповок и отливок позволили деталям из титановых сплавов прочно утвердиться в составе узлов «холодной» части газотурбинного двигателя (ГТД) [2].

Появление двигателей V и VI поколений, у которых температурно-силовые параметры существенно превосходят существующие в настоящее время, обуславливают потребность в создании новых жаропрочных материалов на основе титана с более широким температурным интервалом применения и повышенными ресурсными характеристиками.

В настоящее время применение в авиастроении в качестве материала «горячей» части ГТД находят три сплава на основе титана: TiAl, Ti₃Al и Ti₂AlNb [3]. Особое значение для применения при температурах от 750 до 1300 °С имеют интерметаллидные сплавы на основе соединений TiAl. Интерметаллиды, являясь особым классом материалов, обладают уникальными свойствами. Упорядоченная структура интерметаллидов титана, сохраняющаяся вплоть до температуры плавления, позволяет разрабатывать на их основе высокотемпературные экономнолегированные сплавы с термостабильной структурой. Жаропрочные интерметаллидные титановые γ -сплавы являются перспективными материалами для изготовления лопаток турбины. В настоящее время ведутся работы по совершенствованию композиций сплавов и освоению технологии их изготовления [4–8].

Предполагается, что замена никелевых сплавов на интерметаллиды титана позволит увеличить удельную тягу двигателя благодаря изготовлению из них лопаток, дисков, элементов сопла и др. Разработка жаропрочных материалов на основе титана с рабочей температурой >600 °С является весьма актуальной задачей, поскольку позволяет расширить диапазон применения титановых сплавов в двигателе- и самолетостроении [9, 10]. В связи с этим важно понимание поведения титана и его сплавов в основных коррозионных средах, характерных для эксплуатации ГТД, и механизмов протекающих при этом процессов.

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

Высокотемпературная газовая коррозия

Титан имеет высокую склонность к поглощению из воздуха кислорода и азота, образуя с ними широкие области твердых растворов. Высокая растворимость данных элементов (в титане может растворяться до 33 % (атомн.) кислорода) и их α -стабилизирующее действие приводят к образованию на поверхности титана насыщенной кислородом α -фазы, часто называемой альфированным слоем. Присутствие альфированного слоя приводит к охрупчиванию поверхности, что в свою очередь значительно уменьшает пластичность и, как следствие, ухудшает механические свойства материала. Области, покрытые альфированным слоем, являются также основным очагом образования трещин.

Титановые сплавы обычно содержат недостаточное количество алюминия, в результате чего вместо пассивной пленки Al₂O₃ на поверхности образуется быстрорастущий

слой TiO_2 (рутила), не пассивирующего сплав. Теоретически и экспериментально показано, что при содержании алюминия $<50\%$ (атомн.) на титановых сплавах образуются преимущественно непассивирующие оксидные пленки [11–14].

Поведение титановых сплавов в условиях высокотемпературного окисления на воздухе показано в работе [15] на примере сплава IMI 834 состава, % (по массе): Ti–5,8Al–4,0Sn–3,5Zr–0,7Nb–0,5Mo–0,35Si–0,06C. Данный сплав был исследован при температурах 600, 700 и 800 °C по циклической методике с периодическим охлаждением до комнатной температуры и контролем изменения массы Δm . Суммарная продолжительность термообработки составляла 100 ч. На рис. 1 показаны полученные зависимости увеличения массы сплава за 100 ч. Видно, что скорость роста оксидной пленки прямо пропорциональна температуре, при этом наблюдается значительное ускорение процесса при увеличении температуры до 800 °C. Отмечается, что сначала образуется рутил, затем формируется пленка из оксида алюминия, при этом толщина последней не равномерна по поверхности сплава.

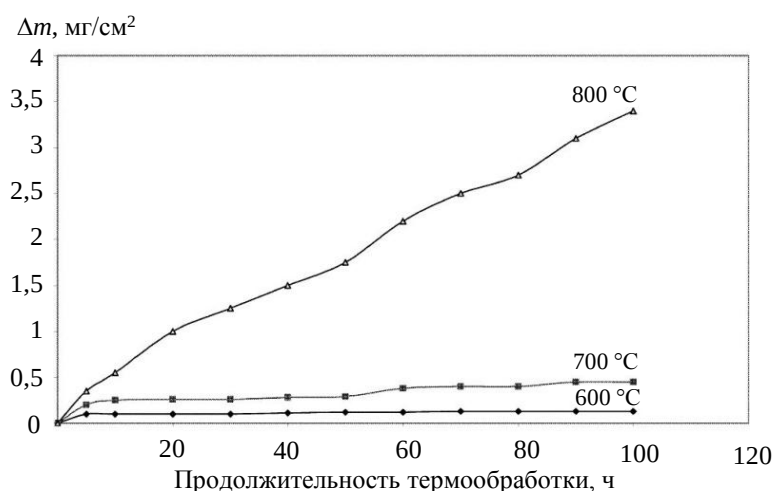


Рис. 1. Зависимость изменения массы (Δm) сплава IMI 834 от продолжительности термообработки на воздухе при различных температурах [15]

При температуре 800 °C наблюдается сильная корреляция между увеличением массы сплава и глубиной альфированного слоя. Это свидетельствует о том, что основной причиной изменения массы при этой температуре является образование альфированного слоя или диффузия кислорода вглубь титанового сплава. При этом образующийся оксидный слой обладает низкой адгезией к металлу и по достижении определенной толщины наблюдается его отслаивание. Нарушение сплошности оксидной пленки приводит к контакту кислорода с незащищенным металлом и, как следствие, ускорению оксидирования сплава. Данный процесс протекает в течение всего периода экспозиции, приводя в конечном итоге к изменению механических свойств металла. Следует отметить, что вышеприведенное утверждение справедливо и для меньших температур, однако для развития процессов требуется большее количество времени.

Механизм высокотемпературного окисления интерметаллидных титановых сплавов при температурах 700, 800 и 900 °C рассмотрен в работе [16] на примере сплава TiAlNbCr состава, % (атомн.): Ti–44Al–4Nb–1,5Cr–0,5Mo–0,1B–0,1Y. Исследование проводили путем изотермического окисления в муфельной печи в течение 100 ч с периодическим отбором части образцов для определения изменения массы. Окисленные образцы исследовали с помощью ряда физико-химических методов.

Анализ сплава TiAlNbCr до испытаний показал, что он имеет ламеллярную (пластинчатую) структуру γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al. Как и в работе [15], показано значительное ускорение коррозии при температурах >800 °C, при этом при температурах 800 и 900 °C кривая, описывающая кинетику окисления, имеет параболический характер. После термообработки при температуре 900 °C в течение 100 ч на поверхности сплава образовывалась многослойная оксидная пленка толщиной ~ 13 мкм. Последовательность слоев при движении от поверхности вглубь металла можно описать следующим образом: TiO₂, обогащенный Al₂O₃ слой, Al₂O₃ + TiO₂, H-Ti₂AlN + Al₂O₃ + α_2 -Ti₃Al, Z-Ti₅Al₃O₂ + AlNb₂ + фаза Лавеса (Ti, Nb)Cr₂, пластинки H-Ti₂AlN + α_2 -Ti₃Al, основной металл.

На рис. 2 схематично представлен механизм окисления сплава TiAlNbCr при температуре 900 °C. В начальный период времени (стадия 1) происходит формирование внешних пленок Al₂O₃ и TiO₂, сопровождающееся диффузией O и N вглубь сплава. На стадии 2 под оксидной пленкой из пластинок γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al образуются включения H-Ti₂AlN/ α_2 -Ti₃Al вследствие уменьшения соотношения парциальных давлений p_{O_2} / p_{N_2} . Затем на стадии 3 за счет пластинок H-Ti₂AlN/ α_2 -Ti₃Al образуется кубическая Z-фаза (Ti₅Al₃O₂). Дальнейшее окисление (стадия 4) приводит к разложению Z-фазы на Al₂O₃ и α_2 -Ti₃Al. Затем интерметаллид реагирует с азотом и кислородом с образованием гексагональной фазы H-Ti₂AlN. Наконец, на стадии 5 происходит разложение H-Ti₂AlN на TiO₂ и Al₂O₃, что приводит к образованию слоя, обогащенного TiO₂, и смещению границы раздела «оксидная пленка/основной металл» вглубь сплава.

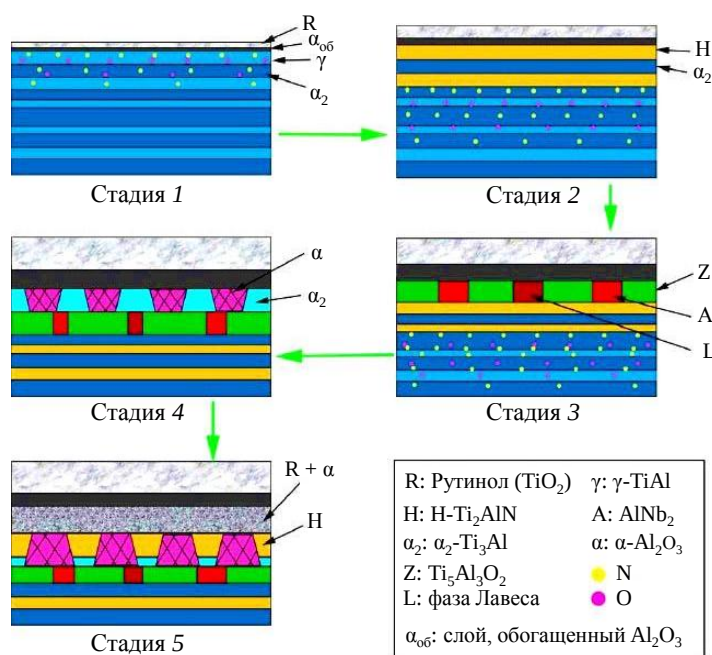


Рис. 2. Схематичное изображение образования многослойной оксидной пленки на сплаве TiAlNbCr в ходе окисления при температуре 900 °C

Представленные примеры показывают, что в высокотемпературной области титан обладает высокой активностью, что приводит к образованию на поверхности титановых сплавов пленки TiO₂. Будучи быстрорастущим, данный оксид препятствует образованию сплошных пассивных пленок на легированных титановых сплавах. Более того, высокое сродство титана к кислороду способствует его диффузии через оксидные пленки на поверхность. В результате даже в случае γ -TiAl сплавов с высоким содержанием алюминия на поверхности присутствует не только пассивирующая пленка Al₂O₃,

но и быстрорастущий слой TiO_2 (рис. 3) [17]. Пленка TiO_2 обладает низкой адгезией к основному металлу и по достижении определенной толщины разрушается под действием внутренних напряжений, обеспечивая доступ кислорода к незащищенным поверхностям. Вместе с тем наличие большого количества кислородных вакансий, а также фазовые и химические превращения в приповерхностных слоях способствуют диффузии кислорода и азота вглубь сплава. Уменьшить количество кислородных вакансий и, как следствие, диффузию кислорода и рост пленки TiO_2 может добавление элементов с валентностью больше титана, таких, например, как ниобий [18]. Тем не менее возможности по повышению стойкости титановых сплавов к газовой коррозии в высокотемпературной области за счет легирования весьма ограничены, что является значительным препятствием на пути повышения рабочих температур данных сплавов.

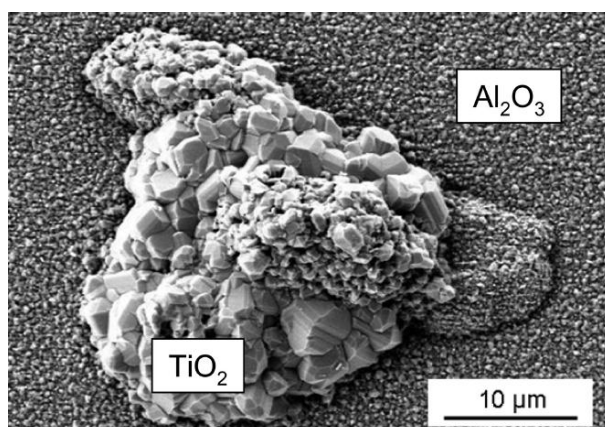


Рис. 3. Поверхность γ -TiAl сплава после выдержки при высоких температурах [17]

Высокотемпературная солевая коррозия титановых сплавов

Явление высокотемпературной солевой коррозии (ВТСК) имеет большое значение для материалов, эксплуатируемых в условиях работы ГТД. Оно связано с воздействием на материалы соединений серы, хлора и ванадия, присутствующих в окружающей среде или образующихся при сгорании топлива. Различают ВТСК двух типов:

- тип 1 протекает преимущественно в температурном интервале от 800 до 950 °С и связан с наличием на поверхности расплавленного Na_2SO_4 . Нижняя температурная граница данного типа коррозии может быть сдвинута в сторону меньших значений образованием низкотемпературной эвтектики $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. При ВТСК этого типа продукты коррозии имеют слоистый характер с пористым верхним слоем, в солевой корке характерно наличие частичек оксидов металлов;

- тип 2 наблюдается при более низких температурах – от 600 до 750 °С и носит преимущественно питтинговый характер [19].

Значительная часть исследований ВТСК посвящена жаропрочным сталям и сплавам. Для данных материалов собрано большое количество научно-технической информации об их поведении в условиях ВТСК, а также изучены основные механизмы коррозии [20–22]. До недавнего времени по причине низких рабочих температур ВТСК титановых сплавов практически не изучалась. Однако разработка новых видов сплавов с более высокими эксплуатационными характеристиками делает данные исследования все более актуальными.

В работе [23] исследовано коррозионное поведение титанового сплава IMI 834 в условиях ВТСК. Исследование проводилось тигельным методом с погружением сплава в расплавы чистого Na_2SO_4 , 90 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10$ % NaCl и 90 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5$ % $\text{NaCl} + 5$ % V_2O_5

при температурах 500, 600 и 700 °С. Показано, что сплав подвержен ВТСК в присутствии хлоридов. Коррозия имеет питтинговой характер. Разрушение сплава обусловлено реакцией с ионами хлора, серы и ванадия. Глубина альфированного слоя, образующегося в условиях высокотемпературной коррозии в присутствии хлоридов, оказалась значительно больше по сравнению с глубиной слоя, образующегося при обычном окислении кислородом воздуха. Как видно из описания, коррозионное поведение титанового сплава соответствует второму типу ВТСК, однако в данном случае существенным фактором ее протекания является присутствие ионов хлора. Предложен следующий механизм разрушения.

1. Оксидная пленка, образующаяся на поверхности сплава IMI 834, представляет собой преимущественно слой TiO_2 с примесью Al_2O_3 . Оксид титана реагирует с ионами хлора, присутствующими в расплаве, с образованием TiCl_2 :



Хлорид титана (II) при повышенных температурах диссоциирует с образованием ионов Ti^{2+} и Cl^- . Затем ионы Ti^{2+} реагируют в присутствии SO_3 с ионами кислорода с образованием пленки TiO_2 , обладающей слабой адгезией к сплаву и не пассивирующей его. Источником ионов кислорода на данном этапе может выступать оксид серы, тогда суммарная реакция будет выглядеть следующим образом:



Высвобождающиеся при диссоциации ионы хлора способны диффундировать вглубь сплава с образованием летучих хлоридов. Процесс продолжается до полного истощения титана, т. е. носит автокаталитический характер. Ионы кислорода, образующиеся по реакции (1), вследствие своей высокой растворимости могут проникать вглубь сплава с образованием твердых растворов.

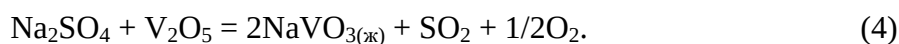
2. Соединение TiO_2 также может реагировать с Na_2O с образованием титаната натрия:



Алюминий в данных условиях ведет себя подобно титану. В результате ВТСК с образованием промежуточного продукта AlCl_3 формируется рыхлая пассивная пленка Al_2O_3 , легко скалывающаяся с поверхности. Оксиды серы SO_3 и натрия Na_2O , участвующие в описанных ранее процессах, образуются при разложении сульфата натрия по реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$.

Образование при ВТСК летучих хлоридов и альфированного слоя приводит к образованию трещин, в результате чего облегчается доступ кислорода вглубь сплава, результатом чего является значительное увеличение глубины альфированного слоя.

К похожим выводам пришли в работе [24] при проведении циклических коррозионных испытаний сплава состава Ti–6Al–4V на воздухе и в средах 40 % Na_2SO_4 + 60 % V_2O_5 и 50 % NaCl + 50 % Na_2SO_4 при температуре 750 °С. В данном случае использовался метод с нанесением солевой корки. Испытания проводили в течение 60 циклов (5 ч в печи + 1 ч охлаждение на воздухе). В результате исследования обнаружено, что скорость коррозии значительно выше в условиях ВТСК по сравнению с окислением в воздушной среде. Интенсивность коррозии возрастает в ряду: воздух < NaCl + Na_2SO_4 < Na_2SO_4 + V_2O_5 . Механизм коррозии в присутствии ионов хлора аналогичен описанному ранее. В присутствии ванадия происходит окисление титана и алюминия кислородом, выделяющимся по реакции:

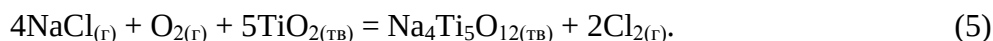


В обоих случаях отмечается определяющее значение трещинообразования при разрушении титановых сплавов. Подробно механизм образования трещин в титановых сплавах рассмотрен в работе [25]. Авторы считают, что кислород из оксидной пленки и хлор из соединения NaCl диффундируют в сплав, реагируя с его компонентами с разрушением межатомных связей, что и вызывает трещинообразование. Считается, что в данном случае NaCl является наиболее коррозионно-агрессивной средой [26]. При этом для образования трещин не обязательно присутствие кислорода или жидкой фазы, периодичность коррозионного воздействия тоже не имеет значения. Основным фактором, влияющим на процесс, является способность соли проникать через оксидную пленку TiO_2 и образовывать хрупкие продукты коррозии.

В связи с вышеизложенным важно изучение коррозионного поведения титановых сплавов в присутствии NaCl. В работе [27] данный вопрос исследован для сплава на основе $\gamma\text{-TiAl}$ (состава, % (атомн.): 47Ti–2Nb–2Mn–7 % (объемн.) TiB_2) в широком интервале температур. Указано, что при температурах 400–850 °C в присутствии NaCl наблюдается ускоренное окисление сплава. Кривая, описывающая процесс коррозии, носит преимущественно параболический характер, при этом увеличение массы прямо пропорционально температуре. При меньших температурах титановый сплав проявляет устойчивость к коррозионному воздействию. В то же время при температуре 850 °C скорость набора массы (угол наклона кривой $\Delta m = f(t)$) уменьшается, что может быть следствием того, что при температурах выше температуры плавления NaCl (801 °C) сокращается время контакта хлорида с корродирующей поверхностью. Образующиеся продукты коррозии образуют на поверхности сплава пористый слой, сама коррозия при этом протекает неравномерно, образуются питтинги. Следует отметить, что в отсутствие кислорода в области температур 550–850 °C реакции между осажденным на поверхность сплава NaCl и титаном или алюминием не протекают, что свидетельствует о том, что участие NaCl в коррозионном процессе связано прежде всего с образованием промежуточных продуктов коррозии и/или летучих хлоридов, нарушающих сплошность приповерхностных слоев и способствующих тем самым проникновению коррозионной среды вглубь металла.

На протекание хлоридной коррозии значительное влияние оказывает присутствие в окружающей среде влаги [28, 29]. Одновременное воздействие хлорида натрия и паров воды обладает синергетическим эффектом, значительно ускоряя коррозию титановых сплавов. Так, для сплава Ti–6Al–4V соотношение показателей удельного изменения массы при экспозиции при температуре 560 °C в течение 600 ч в трех случаях: сухой воздух, сухой воздух + солевая корка NaCl, влажный воздух + солевая корка NaCl – составляет 1:5:15 [29].

Механизм высокотемпературной хлоридной коррозии в сухом воздухе схематично представлен на рис. 4, а. На начальной стадии происходит взаимодействие NaCl с TiO_2 в присутствии O_2 . В результате образуется внешний слой смеси оксидов $\text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2$, часто представляющих собой титанат $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и нестехиометрический Na_xTiO_2 (где $x \approx 0,23$). Основной процесс на данной стадии можно описать следующей реакцией:



Термодинамически описанный процесс возможен только при участии газообразного NaCl, но не его твердой фазы, в которой преимущественно находится соль, имеющая температуру кипения 1515 °C. Источником газообразного NaCl в таком случае является равновесие «твердая фаза–пар». Согласно научно-техническим литературным данным, например, при температуре 560 °C давление паров NaCl может составлять $3,12 \cdot 10^{-7}$ бар ($3,12 \cdot 10^{-2}$ Па) [30, 31].

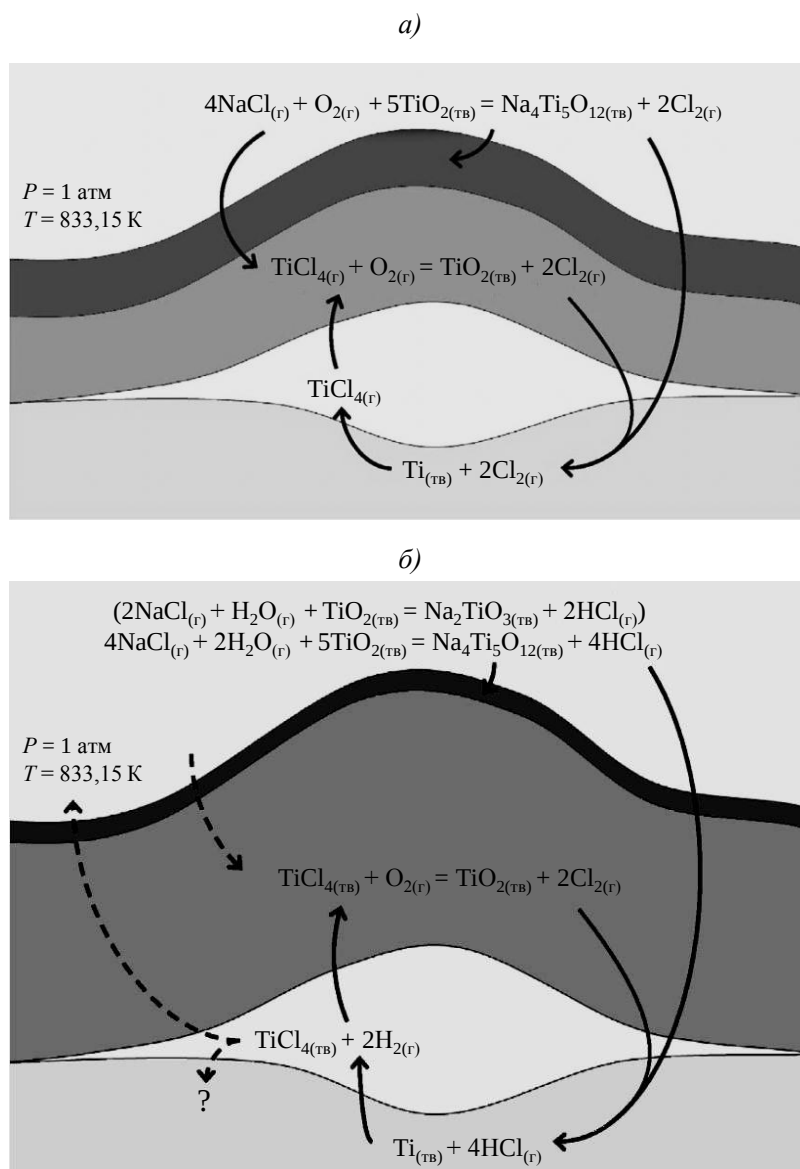
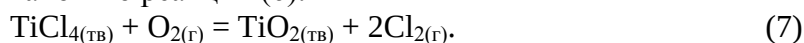


Рис. 4. Схематичное изображение процесса высокотемпературной солевой коррозии титановых сплавов в присутствии NaCl в сухом (а) и влажном (б) воздухе [29]

Образующийся по реакции (5) хлор, по-видимому, является решающим фактором дальнейшей коррозии. Несмотря на то, что основная его часть должна удаляться в атмосферу, частично он все же может диффундировать через оксидную пленку, образуя на границе раздела «оксидная пленка/металл» в области с минимальным парциальным давлением кислорода летучий хлорид TiCl_4 по реакции

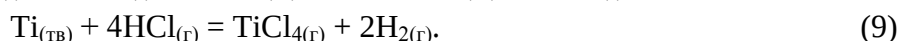
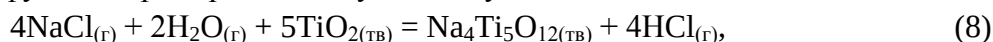


Данный процесс приводит к постоянному испарению соединения TiCl_4 , что способствует ускоренной коррозии сплава, а также уменьшению адгезии продуктов коррозии к основному металлу. На последней стадии газообразный хлор, мигрируя в область с более высоким парциальным давлением кислорода, реагирует по реакции (7) с образованием TiO_2 . Образующийся при этом хлор может снова участвовать в коррозионном процессе, взаимодействуя с титаном по реакции (6):



Лимитирующей стадией коррозионного процесса является диффузия кислорода через оксидную пленку, с чем связано отсутствие в слоистой структуре продуктов коррозии фаз, обогащенных данным элементом. Описанный механизм может быть применим и к легирующим элементам – например, к алюминию с образованием летучего AlCl_3 , однако на практике свидетельства тому в случае титановых сплавов практически не обнаруживаются. Это, по-видимому, связано с высокой активностью титана, в результате чего кинетически процессы с его участием становятся доминирующими.

В присутствии паров воды скорость коррозии значительно увеличивается, а также возрастает толщина слоя продуктов коррозии. На рис. 4, б схематично представлен механизм высокотемпературной хлоридной коррозии во влажном воздухе. Видно, что механизм во многом подобен механизму коррозии в сухом воздухе. Однако в данном случае источником кислорода при образовании верхнего слоя смешанных оксидов могут выступать также пары H_2O (реакция (8)). При этом вместо хлора образуется газообразный хлороводород, который затем может выполнять функцию хлорирующего элемента при образовании летучих хлоридов (реакция (9)). Другим источником хлороводорода может являться взаимодействие с парами воды хлора, образующегося по реакции (7). Следует отметить, что в условиях ВТСК хлороводород является менее активным хлорирующим агентом по сравнению с чистым Cl_2 , в связи с чем можно сделать вывод, что основное значение соединения HCl в коррозионном процессе заключается в облегчении диффузии хлора через оксидную пленку:



Как видно из реакции (9), одним из продуктов коррозии является водород. Данный элемент может оказывать существенное влияние на коррозионные процессы, протекающие на поверхности титановых сплавов. Он способен реагировать с кислородом и хлором с образованием коррозионных агентов H_2O и HCl соответственно. Помимо этого, он может диффундировать вглубь сплава с образованием гидридов, приводя к так называемому «водородному охрупчиванию». Последнее может приводить к ухудшению механических свойств сплава и интенсификации коррозии за счет образования трещин.

Заключения

Титан и его сплавы обладают низкой коррозионной устойчивостью в высокотемпературной области во всех основных коррозионных средах, характерных для эксплуатации ГТД. Из приведенного в данной статье научно-технического обзора видно, что механизмам коррозии титана посвящено значительное количество работ, но эти процессы изучены не так хорошо, как в случае с жаропрочными сталями и сплавами [19, 20]. Представленные в приведенных статьях механизмы свидетельствуют о наличии окислительно-восстановительных процессов, которые могут иметь электрохимическую природу. Несмотря на это, работы, посвященные электрохимической коррозии титановых сплавов, практически отсутствуют и преимущественно посвящены водным растворам электролитов, температура испытаний не превышает $300\text{ }^\circ\text{C}$ [32, 33]. Недостаточно полно изучено также влияние механизма «флюсования» на протекание процесса коррозии [34]. Вне зависимости от вышеизложенного, можно сделать вывод, что высокая химическая активность титана в высокотемпературной области ограничивает возможности повышения коррозионной устойчивости его сплавов за счет легирования. В таком случае расширение спектра применения и эксплуатационных температур для титановых сплавов возможно только при использовании защитных покрытий. Развитие технологий нанесения защитных, в том числе термобарьерных, покрытий является насущной проблемой авиационной промышленности.

Список источников

1. Boyer R.R. Titanium for aerospace: Rationale and applications // *Advanced Performance Materials*. 1995. Vol. 2. No. 4. P. 349–368.
2. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
3. Белов Н.А., Белов В.Д., Дашкевич Н.И. Фазовый состав многокомпонентных гамма-сплавов на основе алюминидов титана / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 340 с.
4. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
5. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma titanium aluminide alloys: science and technology. John Wiley & Sons, 2011. 745 p.
6. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 33–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-33-39.
7. 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: 23.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
8. Пескова А.В., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование формирования структуры материала титанового сплава ВТ6, полученного методами аддитивных технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
9. Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Новак А.В. Исследование структуры и свойств жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана с микродобавками гадолиния // *Материаловедение*. 2017. № 3. С. 3–10.
10. Скворцова С.В., Золотарева А.Ю. Влияние покрытий на кинетику окисления интерметаллидных титановых сплавов системы Ti_2AlNb и $\gamma-TiAl$ // *Коррозия: материалы, защита*. 2019. № 5. С. 1–7.
11. Luthra K.L. Stability of protective oxide films on Ti-base alloys // *Oxidation of metals*. 1991. Vol. 36. No. 5. P. 475–490.
12. Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H. Formation of alumina on Ti–Al alloys // *Scripta metallurgica*. 1987. Vol. 21. No. 11. P. 1505–1510.
13. Meier G.H., Pettit F.S., Hu S. Oxidation behavior of titanium aluminides // *Le Journal de Physique IV*. 1993. Vol. 3. No. C9. P. C9-395–C9-402.
14. Rahmel A., Spencer P.J. Thermodynamic aspects of TiAl and $TiSi_2$ oxidation: the Al–Ti–O and Si–Ti–O phase diagrams // *Oxidation of Metals*. 1991. Vol. 35. No. 1. P. 53–68.
15. Gurappa I. Protection of titanium alloy components against high temperature corrosion // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 356. No. 1–2. P. 372–380.
16. Qu S.J., Tang S.Q., Feng A.H. et al. Microstructural evolution and high-temperature oxidation mechanisms of a titanium aluminide based alloy // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 148. P. 300–310. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.013.
17. Leyens C., Braun R., Fröhlich M. et al. Recent progress in the coating protection of gamma Titanium-Aluminides // *JOM*. 2006. Vol. 58. P. 17–21.
18. Xiang L.L., Zhao L.L., Wang Y.L. et al. Synergistic effect of Y and Nb on the high temperature oxidation resistance of high Nb containing TiAl alloys // *Intermetallics*. 2012. Vol. 27. P. 6–13.
19. Заварзин С.В., Оглодков М.С., Чесноков Д.В., Козлов И.А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 3 (109). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.
20. Stringer J. High-temperature corrosion of superalloys // *Materials Science and Technology*. 1987. Vol. 3. No. 7. P. 482–493.

21. Rapp R.A. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? // *Corrosion science*. 2002. Vol. 44. No. 2. P. 209–221.
22. Lai G.Y. High-temperature corrosion and materials applications. ASM International, 2007. 461 p.
23. Gurappa I. Mechanism of degradation of titanium alloy IMI 834 and its protection under hot corrosion conditions // *Oxidation of metals*. 2003. Vol. 59. No. 3. P. 321–322.
24. Anuwar M., Jayaganthan R., Tewari V.K. et al. A study on the hot corrosion behavior of Ti–6Al–4V alloy // *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. No. 7. P. 1483–1488.
25. Logan H., McBee M., Bechtoldt C., Sanderson B. et al. Chemical and physical mechanisms of salt stress-corrosion cracking in the titanium 8-1-1 alloy // *Stress-Corrosion Cracking of Titanium*. ASTM International, 1966. P. 215–229.
26. Rideout S., Louthan M., Selby C.L. Basic mechanisms of stress-corrosion cracking of titanium // *Stress-Corrosion Cracking of Titanium*. ASTM International, 1966. P. 137–151.
27. Yao Z., Marek M. NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 1995. Vol. 192–193. P. 994–1000.
28. Fan L., Liu L., Yu Zh. et al. Corrosion behavior of Ti60 alloy under a solid NaCl deposit in wet oxygen flow at 600 °C // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Art. 29019. DOI: 10.1038/srep29019.
29. Ciszaka C., Popaa I., Brossardb J.-M. et al. NaCl induced corrosion of Ti–6Al–4V alloy at high temperature // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 110. P. 91–104.
30. Zimm B.H., Mayer J.E. Vapor pressures, heats of vaporization, and entropies of some alkali halides // *The Journal of Chemical Physics*. 1944. Vol. 12. P. 362–369. DOI: 10.1063/1.1723958.
31. Ewing C.T., Stern K.H. Equilibrium vaporization rates and vapor pressures of solid and liquid sodium chloride, potassium chloride, potassium bromide, cesium iodide, and lithium fluoride // *The Journal of Physical Chemistry*. 1974. Vol. 78. No. 20. P. 1998–2005. DOI: 10.1021/j100613a005.
32. Chen L., Jin X., Pang P. et al. Electrochemical Study of TA2 Titanium in a High-Temperature and Pressure Water Environment // *Coatings*. 2021. Vol. 11. No. 6. Art. 659. DOI: 10.3390/coatings11060659.
33. Mckay P., Mitton D.B. An electrochemical investigation of localized corrosion on titanium in chloride environments // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. No. 1. P. 52–62.
34. Mobin M., Malik A.U. Studies on the interactions of transition metal oxides and sodium sulfate in the temperature range 900–1200 K in oxygen // *Journal of alloys and compounds*. 1996. Vol. 235. No. 1. P. 97–103.

References

1. Boyer R.R. Titanium for aerospace: Rationale and applications. *Advanced Performance Materials*, 1995, vol. 2, no. 4, pp. 349–368.
2. Dzunovich D.A., Alekseyev E.B., Panin P.V., Lukina E.A., Novak A.V. Structure and properties of sheet semi-finished products from various wrought intermetallic titanium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
3. Belov N.A., Belov V.D., Dashkevich N.I. *The phase composition of multicomponent gamma luminaries based on titanium aluminides*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 340 p.
4. Nochovnaya N.A., Bazileva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetal alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
5. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. *Gamma titanium aluminide alloys: science and technology*. John Wiley & Sons, 2011, 745 p.
6. Aleksandrov D.A., Muboyadzhyan S.A., Lutsenko A.N., Zhuravleva P.L. Hardening of the surface of titanium alloys by ion implantation method and ionic modification. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 33–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-33-39.
7. 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: November 23, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
8. Peskova A.V., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Examination of the formation of the titanium alloy VT6 structure obtained by additive manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.

9. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Study of the structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinia microdists. *Materialovedenie*, 2017, no. 3, pp. 3–10.
10. Skvortsova S.V., Zolotareva A.Yu. The effect of coatings on the kinetics of oxidation of intermetallic titanium alloys of the Ti₂AlNb and γ -TiAl. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2019, no. 5, pp. 1–7.
11. Luthra K.L. Stability of protective oxide films on Ti-base alloys. *Oxidation of metals*, 1991, vol. 36, no. 5, pp. 475–490.
12. Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H. Formation of alumina on Ti–Al alloys. *Scripta metallurgica*, 1987, vol. 21, no. 11, pp. 1505–1510.
13. Meier G.H., Pettit F.S., Hu S. Oxidation behavior of titanium aluminides. *Le Journal de Physique IV*, 1993, vol. 3, no. C9, pp. C9-395–C9-402.
14. Rahmel A., Spencer P.J. Thermodynamic aspects of TiAl and TiSi₂ oxidation: the Al–Ti–O and Si–Ti–O phase diagrams. *Oxidation of Metals*, 1991, vol. 35, no. 1, pp. 53–68.
15. Gurappa I. Protection of titanium alloy components against high temperature corrosion. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 356, no. 1–2, pp. 372–380.
16. Qu S.J., Tang S.Q., Feng A.H. et al. Microstructural evolution and high-temperature oxidation mechanisms of a titanium aluminide based alloy. *Acta Materialia*, 2018, vol. 148, pp. 300–310. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.013.
17. Leyens C., Braun R., Fröhlich M. et al. Recent progress in the coating protection of gamma Titanium-Aluminides. *JOM*, 2006, vol. 58, pp. 17–21.
18. Xiang L.L., Zhao L.L., Wang Y.L. et al. Synergistic effect of Y and Nb on the high temperature oxidation resistance of high Nb containing TiAl alloys. *Intermetallics*, 2012, vol. 27, pp. 6–13.
19. Zavarzin S.V., Oglodkov M.S., Chesnokov D.V., Kozlov I.A. Hot corrosion and protection of materials of gas turbine engines (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 23, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.
20. Stringer J. High-temperature corrosion of superalloys. *Materials Science and Technology*, 1987, vol. 3, no. 7, pp. 482–493.
21. Rapp R.A. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? *Corrosion science*, 2002, vol. 44, no. 2, pp. 209–221.
22. Lai G.Y. *High-temperature corrosion and materials applications*. ASM International, 2007, 461 p.
23. Gurappa I. Mechanism of degradation of titanium alloy IMI 834 and its protection under hot corrosion conditions. *Oxidation of metals*, 2003, vol. 59, no. 3, pp. 321–322.
24. Anuwar M., Jayaganthan R., Tewari V.K. et al. A study on the hot corrosion behavior of Ti–6Al–4V alloy. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 7, pp. 1483–1488.
25. Logan H., McBee M., Bechtoldt C., Sanderson B. et al. Chemical and physical mechanisms of salt stress-corrosion cracking in the titanium 8-1-1 alloy. *Stress-Corrosion Cracking of Titanium*. ASTM International, 1966, pp. 215–229.
26. Rideout S., Louthan M., Selby C.L. Basic mechanisms of stress-corrosion cracking of titanium. *Stress-Corrosion Cracking of Titanium*. ASTM International, 1966, pp. 137–151.
27. Yao Z., Marek M. NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, vol. 192–193, pp. 994–1000.
28. Fan L., Liu L., Yu Zh. et al. Corrosion behavior of Ti60 alloy under a solid NaCl deposit in wet oxygen flow at 600 °C. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. 29019. DOI: 10.1038/srep29019.
29. Ciszaka C., Popaa I., Brossardb J.-M. et al. NaCl induced corrosion of Ti–6Al–4V alloy at high temperature. *Corrosion Science*, 2016, vol. 110, pp. 91–104.
30. Zimm B.H., Mayer J.E. Vapor pressures, heats of vaporization, and entropies of some alkali halides. *The Journal of Chemical Physics*, 1944, vol. 12, pp. 362–369. DOI: 10.1063/1.1723958.
31. Ewing C.T., Stern K.H. Equilibrium vaporization rates and vapor pressures of solid and liquid sodium chloride, potassium chloride, potassium bromide, cesium iodide, and lithium fluoride. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, vol. 78, no. 20, pp. 1998–2005. DOI: 10.1021/j100613a005.

32. Chen L., Jin X., Pang P. et al. Electrochemical Study of TA2 Titanium in a High-Temperature and Pressure Water Environment. *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 6, art. 659. DOI: 10.3390/coatings11060659.
33. McKay P., Mitton D.B. An electrochemical investigation of localized corrosion on titanium in chloride environments. *Corrosion*, 1985, vol. 41, no. 1, pp. 52–62.
34. Mobin M., Malik A.U. Studies on the interactions of transition metal oxides and sodium sulfate in the temperature range 900–1200 K in oxygen. *Journal of alloys and compounds*, 1996, vol. 235, no. 1, pp. 97–103.

Информация об авторах

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

Дуюнова Виктория Александровна, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 13.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.12.2022.

The article was submitted 13.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 16.12.2022.

В статье Заварзина С.В., Оглодкова М.С., Чеснокова Д.В., Козлова И.А. «Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор)» (журнал «Труды ВИАМ», 2022, № 3 (109). Ст. 11) рисунок 2 читать следующим образом:

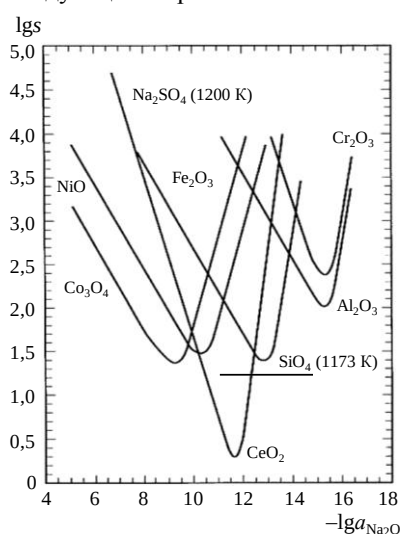


Рис. 2. Растворимость (s) некоторых оксидов и SiO₂ в расплавленном Na₂SO₄: $s = n(\text{MeO}_x)/n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, ppm [4]

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-40-48

ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ ПОЛИАМИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ

С.В. Кондрашов¹, Л.В. Соловьянчик¹, Л.А. Минаева¹, С.Ю. Шорстов¹

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

Аннотация. Задача одновременного уменьшения количества функционального наполнителя и достижения необходимого уровня электропроводящих свойств литые полиамидных композиций может быть решена путем использования гибридного наполнителя на основе технического углерода (ТУ) и углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что благодаря высокой удельной поверхности углерода в процессе экструзии разрушение исходных агломератов происходит не полностью, кроме того, можно наблюдать агрегацию предварительно диспергированных частиц ТУ/УНТ, что позволяет формировать сложную структуру материала – локализованный в небольшие частицы наполнитель, распределенный по всему объему полимерной матрицы.

Ключевые слова: термопласты, электропроводящие свойства, сажа, углеродные нанотрубки, сегрегация фаз, морфология, структура

Для цитирования: Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А., Шорстов С.Ю. Термопластичная полиамидная композиция с электропроводящими свойствами // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-40-48.

Scientific article

THERMOPLASTIC POLYAMIDE COMPOSITION WITH ELECTRICALLY CONDUCTIVE PROPERTIES

S.V. Kondrashov¹, L.V. Solovyanchik¹, L.A. Minaeva¹, S.Yu. Shorstov¹

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 problem of simultaneously reducing the amount of functional filler and achieving the required level of electrically conductive properties of polyamide compositions can be solved by using a hybrid filler based on carbon black and carbon nanotubes. It is shown that due to the high specific surface area of carbon in the extrusion process, the destruction of the initial agglomerates does not occur completely, in addition, the reactivation of pre-dispersed TU/CNT particles can occur, which allows the formation of a complex structure of the material – a filler localized in small particles distributed throughout the volume of the polymer matrix.

Keywords: thermoplastics, electrically conductive properties, carbon black, carbon nanotubes, phase segregation, morphology, structure

For citation: Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Minaeva L.A., Shorstov S.Yu. Thermoplastic polyamide composition with electrically conductive properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-40-48.

Введение

Благодаря прочностным характеристикам и износостойкости литьевые полиамиды нашли применение в различных отраслях промышленности (машино-, авиа- и судостроении) при изготовлении амортизационных механизмов, роликов, втулок и т. д. [1–4].

Несмотря на имеющиеся преимущества, полиамиды, как и большинство полимеров, являются диэлектриками, обладая удельным электрическим сопротивлением $>10^{10}$ Ом·м. Для конструкций, работающих в условиях сухого воздуха и при взаимодействии с другими диэлектриками, данный показатель является критичным. Из-за отсутствия возможности снятия зарядов статического электричества может произойти не только разрушение изделия, но и его возгорание.

При производстве литьевых композиций для решения проблем статического электричества на стадии смешения компонентов для экструзии в их состав вводят различные антистатические добавки и токопроводящие частицы – например, технический углерод (ТУ) или электростатическую сажу, углеродные нанотрубки (УНТ) и другие углеродсодержащие частицы.

Одним из известных способов придания литьевым полиамидным композициям электропроводящих свойств является использование многостенных УНТ. В работе [5] продемонстрировано, что увеличение их концентрации в полиамиде ПА-6 приводит к повышению проводимости материала и увеличению значения модуля упругости, что сопровождается снижением деформации при разрыве. Кроме того, наблюдается уменьшение значений ударной вязкости, что существенно ограничивает область применения данного материала в конструкциях.

Немаловажным фактором является и экономическая составляющая придания полимерным материалам функциональных свойств с использованием углеродных частиц. Несмотря на увеличение производства УНТ, их стоимость по-прежнему высокая, что приводит к существенному повышению и стоимости материала с высокими концентрациями нанотрубок. В результате наиболее применяемым токопроводящим наполнителем благодаря доступности и экономичности является ТУ.

Следует отметить, что проводимость материалов с углеродным наполнителем, в частности ТУ, определяется морфологической структурой так называемых «проводящих путей», которая в свою очередь формируется за счет взаимодействия функциональных частиц друг с другом и полимерной матрицей [6].

Таким образом, одной из ключевых задач приготовления литьевых композиций с углеродным наполнителем является оптимальное распределение функциональных частиц по объему полимерной матрицы.

С одной стороны, требуется равномерное распределение частиц/агрегатов частиц для обеспечения непосредственного контакта между ними. Как показывает практика, для получения материалов, проводящих электрический ток, концентрация ТУ должна составлять не менее 20 % (по массе), что в свою очередь приводит к изменению как технологических, так и физико-механических свойств материала. Например, увеличение концентрации сажи с 1 до 20 % (по массе) в композициях на основе полипропилена приводит к снижению показателя текучести расплава практически в 10 раз и увеличению значения модуля упругости, благодаря чему повышается прочность при растяжении, однако относительное удлинение уменьшается с 550 до 8 % [7, 8]. Следует отметить, что высокая удельная поверхность углерода в процессе экструзии затрудняет разрушение исходных агломератов и способствует агрегации предварительно диспергированных частиц, что затрудняет равномерное распределение наполнителя по всему объему полимерной матрицы.

С другой стороны, для решения проблемы эффективного распределения наполнителя возможно создание из него сегрегированной структуры, т. е. локализация функциональных частиц не по всему объему полимера, а только в какой-то части. Реализовать такой подход можно, например, при фазовом распаде полимерной смеси, компоненты которой по-разному взаимодействуют с наполнителем (в качестве матрицы используют смеси из двух и более несмешивающихся полимеров). В данном случае локальная концентрация функционального наполнителя возрастает, а расстояние между его агрегатами уменьшается, что облегчает туннелирование электрического заряда [9, 10]. Использование данного подхода позволяет при достижении определенного наполнения в полимере получать непрерывную электропроводящую сеть и значительно повышать уровень проводимости при меньших концентрациях наполнителя [11]. Однако влияние получаемой при фазовом разделении структуры на свойства полимерной композиции неоднозначно и может существенно снижать прочностные характеристики материала.

Таким образом, указанные недостатки описанных методов оптимального распределения наполнителя делают крайне актуальной задачу разработки способов изготовления наполненных литевых термопластов с заданным уровнем функциональных (электропроводящих) свойств с минимальной концентрацией токопроводящего наполнителя для обеспечения необходимых физико-механических характеристик.

В данной работе представлен один из перспективных подходов к решению проблемы придания литевым термопластичным материалам электропроводящих свойств, который заключается в использовании в качестве токопроводящих частиц гибридного наполнителя на основе смеси электростатической сажи и многостенных УНТ. Благодаря такому наполнителю может быть решена и задача одновременного уменьшения количества функциональных частиц и достижения необходимого уровня электропроводящих и физико-механических свойств литевых полиамидных композиций.

Данные исследования обладают потенциалом для расширения области применения литевых полиамидов и могут внести вклад в разработку новых функциональных материалов.

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») [12–15].

Материалы и методы

Для проведения исследований изготовлены образцы полиамидных композиций на основе смеси ПА66Л и ПА610Л (в соотношении по массе 1:1), а также наполненные композиции с различным содержанием (ТУ + УНТ в соотношении 10:1) гибридного наполнителя: 0; 5; 10 и 15 % (по массе).

Изготовление наполненных композиций проводили в несколько стадий.

Начальная стадия – приготовление гибридного наполнителя. Для этого необходимое количество смеси технического углерода УМ-76 и углеродных нанотрубок марки Таунит-М диспергировали с помощью ультразвукового гомогенизатора в полярном растворителе. После диспергирования растворитель полностью выпаривали, а полученную смесь измельчали до образования мелкодисперсного порошка.

Полученный порошок гибридного наполнителя смешивали с 1/3 части полиамидной матрицы (стадия изготовления «концентрата») методом экструзии при малой скорости вращения шнеков (до 30 об/мин) в соответствии с температурными параметрами переработки используемых полимеров.

Заключительная стадия приготовления композиций – совмещение изготовленного «концентрата» с оставшейся частью полимерной матрицы с использованием двухшнекового экструдера по традиционным температурным параметрам переработки полиамида.

Для сравнения и в качестве контрольного образца по указанному способу изготовлены композиция, содержащая 10 % (по массе) ТУ (без УНТ), и немодифицированная (исходная) композиция.

Для исследования электропроводящих и физико-механических свойств данные композиции переработали способом литья под давлением в образцы с использованием термопластавтомата типа ARBURG.

Оценку электропроводящих свойств проводили по показателю сопротивления изоляции (R), определяемому на плоских образцах с двумя отверстиями при помощи двух электродов при постоянном напряжении 100 В согласно ГОСТ 6433.2–71.

Такие свойства при растяжении, как прочность при разрыве, относительное удлинение и модуль упругости, определяли при комнатной температуре (23 ± 3 °C) с использованием разрывной машины типа Zwick/Roell в соответствии с ГОСТ 11262–2017.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в работе применяли для оценки влияния УНТ на физические превращения полиамидной композиции.

Исследования микроструктуры модифицированных образцов выполнены на сканирующем электронном микроскопе Verios 460 XHR.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования кинетических параметров фазовых переходов полиамидных композиций различного состава, полученные в режиме динамического нагрева.

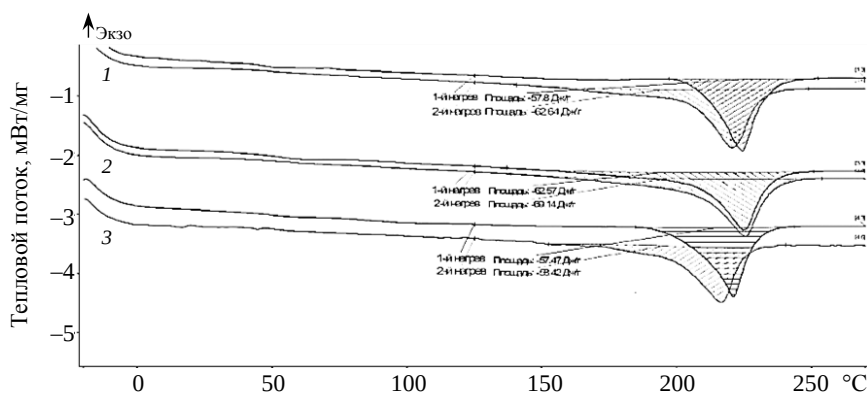


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии полиамидных (ПА) немодифицированной (исходной) (1), а также наполненных гибридными наполнителями – техническим углеродом (ТУ) и углеродными нанотрубками (УНТ) композиций: ПА + ТУ (2); ПА + ТУ/УНТ (3)

Сходимость кривых немодифицированной (исходной) и наполненной техническим углеродом полиамидных композиций свидетельствует о том, что введение ТУ в состав композиции не оказывает существенного влияния на ее температуру плавления. В то время как введение УНТ приводит к смещению положения пика тепловыделения в сторону низких температур, при этом также наблюдается уменьшение теплового эффекта. Кроме того, следует отметить, что образцы, не содержащие в составе УНТ, демонстрируют стабильность фазовых переходов при повторном нагреве.

Данный эффект, по-видимому, связан с наличием на поверхности нанотрубок карбоксильных групп, которые могут провоцировать химические реакции при взаимодействии с другими компонентами композиции.

В процессе смешения с полимерным расплавом происходит дробление углеродного наполнителя на первичные агрегаты и их равномерное распределение по объему полимерной матрицы, в результате при малых концентрациях наполнителя проводимость в материале отсутствует (рис. 2).

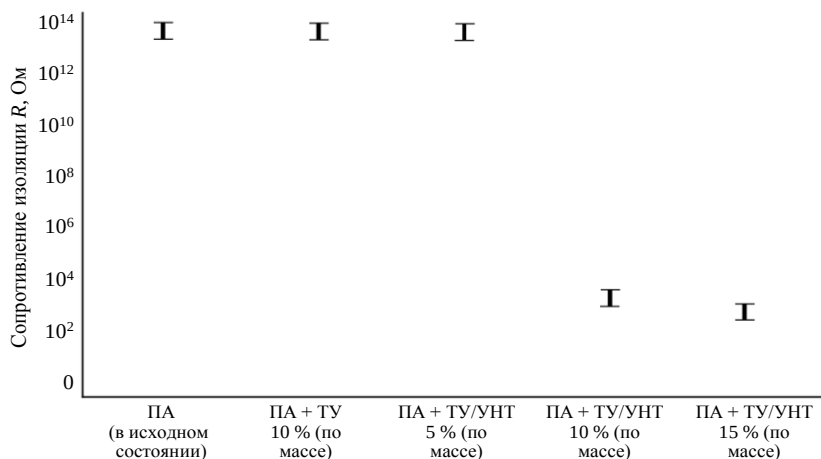


Рис. 2. Электропроводящие характеристики полиамидных композиций (ПА): немодифицированной (исходной) и с различным содержанием гибридных наполнителей – технического углерода (ТУ) и углеродных нанотрубок (УНТ)

Из представленных на рис. 2 данных видно, что введение в состав полиамидной композиции ТУ в количестве 10 % (по массе) не приводит к изменению электропроводящих свойств материала (так же как и 5 % (по массе)) в отличие от образцов, содержащих 10 и 15 % (по массе) гибридного наполнителя, электрическое сопротивление которых составляет не более 10^4 Ом. Следует отметить, что у образцов с гибридным наполнителем в количестве 10 и 15 % (по массе) наблюдается незначительная разница в значениях электрического сопротивления: $44 \cdot 10^3$ и $3,9 \cdot 10^3$ Ом соответственно. По-видимому, содержание наполнителя в количестве 10 % (по массе) является достаточным для формирования его проводящей сети в полимерной матрице.

Ранее констатировано, добавки углеродного наполнителя оказывают влияние не только на электропроводящие, но и на физико-механические характеристики материала. В таблице представлены физико-механические характеристики изготовленных образцов на основе полиамидных композиций различного состава.

Физико-механические характеристики* образцов на основе полиамидных (ПА) композиций – немодифицированной (исходной) и наполненных техническим углеродом (ТУ) и углеродными нанотрубками (УНТ)

Образец полиамидной композиции	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, ГПа
ПА (исходная)**	<u>44,6–54,4</u> 49,5	<u>2,0–8,2</u> 5,1	<u>2,5–2,6</u> 2,6
ПА + 10 % (по массе) ТУ***	<u>29,8–33,2</u> 33,0	<u>1,0–1,3</u> 1,2	<u>2,6–2,7</u> 2,6
ПА + 10 % (по массе) ТУ/УНТ***	<u>40,1–49,7</u> 44,5	<u>2,5–3,1</u> 2,7	<u>3,4–3,7</u> 3,5
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее. ** Образец не был разрушен, приведены значения при максимальной нагрузке. *** Приведены значения при разрыве.			

Из представленных в таблице данных видно, что исходная полиамидная композиция (немодифицированная) демонстрирует высокие прочностные характеристики: в указанных условиях испытаний образец не был разрушен, его значение прочности при растяжении составляет 49,5 МПа, а относительное удлинение: 5,1 %.

Несмотря на то что введение ТУ не оказывает влияния на электропроводность материала, его введение в полимерную матрицу приводит к снижению прочностных характеристик и ухудшению пластичности материала.

У образца, содержащего в составе УНТ, данные изменения не столь критичны (прочность снижается менее чем на 10 %, а удлинение – на 42 % относительно исходного), в то время как образец, содержащий исключительно ТУ, обладает прочностью на 33 % меньше, а удлинением – практически в 4 раза ниже по сравнению с исходной композицией.

Следует также отметить, что введение в полиамидную композицию УНТ (в отличие от введения ТУ) приводит к повышению значения модуля упругости по отношению к данному показателю исходной композиции.

Полученные данные обусловлены тем, что УНТ благодаря своим уникальным свойствам позволяют (в отличие от ТУ) создавать трехмерную армирующую и одновременно электропроводящую сеть в полимерной матрице, что подтверждается микрофотографиями скола образца, содержащего 10 % (по массе) гибридного наполнителя (рис. 3).

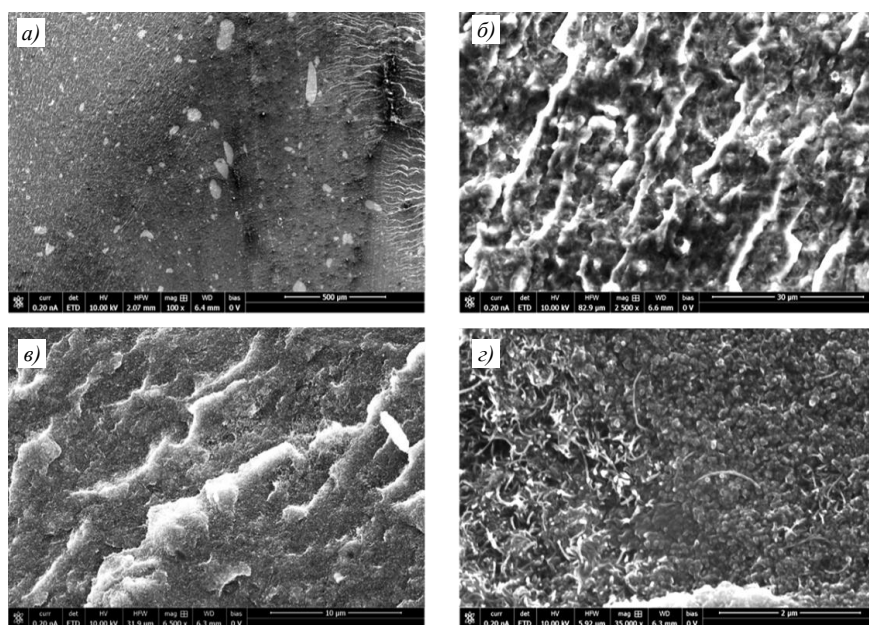


Рис. 3. Микрофотографии скола образца полиамидной композиции, содержащей 10 % (по массе) гибридного наполнителя: *а* – общий вид; *б* – матрица; *в*, *г* – частицы наполнителя

На представленных на рис. 3 микрофотографиях видно, что образец состоит из гомогенной полимерной матрицы, в объеме которой наблюдается одновременно несколько вариантов распределения наполнителя (рис. 3, *а*). В структуре материала имеются агрегаты токопроводящих частиц размером 20–60 нм и светлые включения неправильной формы, которые представляют собой смесь полимера с наполнителем (рис. 3, *б*). Следует отметить, что в матрице также наблюдаются включения неправильной формы, которые отдаленно напоминают УНТ (рис. 3, *в*). На рис. 3, *г* отчетливо видно, что поверхность имеющихся частиц практически полностью покрыта УНТ.

Представленные данные свидетельствуют о том, что использование в составе полиамидной композиции такого рода гибридного наполнителя позволяет локализовать токопроводящий наполнитель в виде отдельных фаз, состоящих из агрегатов ТУ, покрытых слоем УНТ, которые в свою очередь распределены по всему объему полимерной матрицы. По-видимому, данный эффект связан с высокой удельной поверхностью углерода, благодаря которой в процессе экструзии разрушение исходных агломератов происходит не полностью. Кроме того, может происходить reagрегация предварительно диспергированных частиц ТУ/УНТ, что и позволяет формировать такую сложную структуру материала.

Формирование данной структуры способствует значительному снижению количества токопроводящего наполнителя для придания материалу высокого уровня электропроводящих свойств без существенного изменения его физико-механических характеристик.

Заключения

На основании представленных данных можно сделать вывод, что задача одновременного уменьшения количества функционального наполнителя и достижения необходимого уровня электропроводящих свойств литевых полиамидных композиций может быть решена путем использования гибридного наполнителя на основе электростатической сажи и многостенных УНТ.

Благодаря высокой удельной поверхности углерода в процессе экструзии разрушение исходных агломератов происходит не полностью, кроме того, может наблюдаться reagрегация предварительно диспергированных частиц ТУ/УНТ, что способствует формированию сложной структуры материала – локализованный в небольшие частицы наполнитель, распределенный по всему объему полимерной матрицы.

Получаемая структура при концентрации гибридного наполнителя не более 10 % (по массе) позволяет придавать материалу электропроводящие свойства (электрическое сопротивление не более 10^4 Ом) и не оказывать существенного влияния на прочностные характеристики материала (снижение прочности при разрыве не более 10 %).

Представленные в данной работе результаты исследований демонстрируют перспективность использования гибридного наполнителя для достижения необходимого уровня функциональных и физико-механических свойств литевых полиамидных композиций.

Список источников

1. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
2. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
3. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
4. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.

5. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 739–748.
6. Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А. Самоорганизация электропроводящих сетей в термопластичных материалах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 8 (114). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.11.2022). DOI: 18577/2307-6046-2022-0-8-31-48.
7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
8. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009. Vol. 28. No. 18. P. 2251–2260.
9. Garmabi H., Naficy S. Developing electrically conductive polypropylene/polyamide6/carbon black composites with microfibrillar morphology // *Journal of applied polymer science*. 2007. Vol. 106. No. 5. P. 3461–3467.
10. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. No. 4. P. 627–655.
11. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends // *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications* / ed. by T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing, 2011. P. 587–620.
12. 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.
13. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
14. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
15. Каблов Е.Н. Что такое инновации // *Наука и жизнь*. 2011. № 5. С. 2–6.

References

1. Laptev A.B., Nikolayev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
2. Petrova G.N., Larionov S.A., Platonov M.M., Perfilova D.N. Thermoplastic materials of new generation for aviation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
3. Zhelezina G.F., Solovyeva N.A., Makrushin K.V., Rysin L.S. Polymer composite materials for manufacturing engine air particle separation of advanced helicopter engine. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
4. Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V. The prospects of using carbon nanotubes to impart functional properties to the surface of polymer materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.
5. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 739–748.
6. Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Minaeva L.A. Self-organization of conductive networks in thermoplastic materials (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 28, 2022). DOI: 18577/2307-6046-2022-0-8-31-48.
7. Gul V.E., Shenfil L.Z. *Electrically conductive polymer compositions*. Moscow: Khimiya, 1984, 240 p.

8. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, vol. 28, no. 18, pp. 2251–2260.
9. Garmabi H., Naficy S. Developing electrically conductive polypropylene/polyamide6/carbon black composites with microfibrillar morphology. *Journal of applied polymer science*, 2007, vol. 106, no. 5, pp. 3461–3467.
10. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 4, pp. 627–655.
11. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends. *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications*. Ed. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing, 2011, pp. 587–620.
12. 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.
13. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
14. Kablov E.N. Chemistry in aviation materials science. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
15. Kablov E.N. What is innovation. *Nauka i zhizn*, 2011, no. 5. S, pp. 2–6.

Информация об авторах

Кондрашов Станислав Владимирович, заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Соловьянчик Людмила Владимировна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Минаева Любовь Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шорстов Сергей Юрьевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Stanislav V. Kondrashov, Deputy Head of Laboratory for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Lubov A. Minaeva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey Yu. Shorstov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.01.2023.

The article was submitted 10.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 13.01.2023.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-49-59

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ
БИСМАЛЕИНИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ЕГО УРОВЕНЬ СВОЙСТВ***В.Г. Прокопенков¹, Е.Д. Колпачков¹, А.Л. Шошева¹*

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

Аннотация. *Представлены результаты исследования влияния составов стеклопластиков на основе бисмалеинимидного связующего и технологических режимов их формирования на уровень свойств материала. Исследованы текущие разработки в области бисмалеинимидных связующих и препрегов на их основе как на отечественном, так и на зарубежном рынке. Проведены испытания и получен комплекс физических и упруго-прочностных характеристик исследованных материалов. Определен состав стеклопластика с наивысшим пределом прочности при изгибе и наибольшей температурой стеклования.*

Ключевые слова: *полимерные композиционные материалы, стеклопластики, высокотемпературные ПКМ, бисмалеинимидные связующие расплавленного типа, температура стеклования, предел прочности при изгибе*

Для цитирования: Прокопенков В.Г., Колпачков Е.Д., Шошева А.Л. Влияние состава стеклопластика на основе бисмалеинимидного связующего на его уровень свойств // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-49-59.

Scientific article

**INFLUENCE OF GLASS FIBER-REINFORCED BISMALEIMIDE
COMPOSITION ON THE LEVEL OF ITS PROPERTIES***V.G. Prokopenkov¹, E.D. Kolpachkov¹, A.L. Shosheva¹*

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

Abstract. *Results of a study on influence of glass fiber-reinforced bismaleimide composition and curing cycles on the level of its properties are shown. Current development and research in the field of bismaleimide resins and prepregs based on them both in the domestic and the international markets is examined. After testing, a series of physical and mechanical properties were obtained. Based on the results, composition with the highest flexural strength and glass transition temperature was chosen.*

Keywords: *polymer composite materials, fiberglass, high-temperature composites, bismaleimide binders melt type, glass transition temperature, flexural strength*

For citation: Prokopenkov V.G., Kolpachkov E.D., Shosheva A.L. Influence of glass fiber-reinforced bismaleimide composition on the level of its properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-49-59.

Введение

В связи с развитием авиационной промышленности все более высокие требования предъявляются к разработчикам и производителям авиационной техники в области повышения весовой эффективности летательных аппаратов и расширения допустимых температурных диапазонов их применения. Одна из важнейших задач – разработка новых авиационных материалов, соответствующих современным требованиям и стандартам [1–5].

Одним из направлений развития материалов и технологий их переработки в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ является разработка конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ). С учетом общего объема разработанных материалов следует отметить, что основная часть приходится на материалы, изготавливаемые с применением эпоксидных смол. Однако верхняя граница интервала рабочих температур ПКМ на основе эпоксидных смол не превышает 200 °С [6]. Например, рабочая температура стеклотекстолита марки СТ-69Н-14 составляет 80 °С и 120 °С – для ВПС-48/7781. Так, в настоящее время для изготовления теплонагруженных конструкций авиационной техники разработаны и применяются препреги марок СПП-97С и СПП-97К, а в случае необходимости обеспечения радиотехнических характеристик изделия – препрег марки СПП-97КК. Тем не менее в настоящее время направление разработки ПКМ с повышенной температурой эксплуатации остается актуальной задачей.

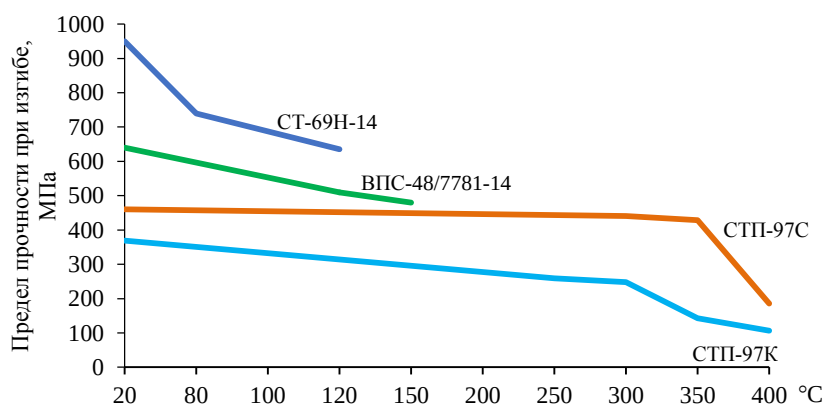


Рис. 1. Сравнение пределов прочности при изгибе полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных и полиимидных препрегов при разных температурах испытаний

Как показано на рис. 1, ПКМ на основе полиимидных связующих имеют меньшие показатели пределов прочности по сравнению с ПКМ на основе эпоксидных связующих. Основной причиной этих низких показателей является поликонденсационный характер отверждения связующего в стеклопластике, вследствие чего в процессе формирования выделяется значительное количество летучих продуктов, способное приводить к образованию пор в объеме изделия [6–8].

В настоящее время для ряда предприятий, разрабатывающих авиационную технику, актуальным является запрос на полимерный конструкционный материал, способный обеспечивать температуру эксплуатации до 250 °С, при этом имеющий уровень прочности, не уступающий ПКМ на основе эпоксидных связующих. Для обеспечения заявленных требований наиболее подходящим решением является разработка нового бисмалеинимидного связующего и ПКМ на его основе.

Бисмалеинимидные связующие – это класс полимерных термореактивных связующих, обладающих температурой стеклования до 300 °С, благодаря чему ПКМ на их основе обеспечивают работоспособность конструкций до 250 °С. Следует также

отметить, что переработка данного класса материалов протекает без выделения летучих продуктов при отверждении за счет отсутствия необходимости использования растворителей, что в свою очередь существенно повышает уровень прочностных свойств ПКМ в составе конструкций и снижает степень вредного воздействия при работе с полуфабрикатом. Среди недостатков данного класса материалов можно выделить такие параметры, как повышенные показатели водопоглощения и низкая трещиностойкость. Так, повышенная чувствительность к влаге существенно снижает как температуру стеклования, так и прочностные характеристики получаемого материала [9–18].

В настоящее время на отечественном рынке ПКМ применяются стекло- и углепластики на основе бисмалеинимидных связующих марок БМИ-3 (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина») и SB-270 (ООО «Итекма»), перерабатываемые по препреговым технологиям [19–24]. Однако в каталоге продукции НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ не представлены предложения по ПКМ на основе бисмалеинимидных связующих.

Несмотря на существенный прогресс в разработке бисмалеинимидных связующих и материалов на их основе в России, зарубежные производители и фирмы продвинулись в этом направлении намного дальше. Так, истребитель Lockheed Martin F-22 Raptor на 24 % состоит из ПКМ, причем в половине этих композитов применяется матрица на основе бисмалеинимидного связующего [15]. В разрабатываемом компанией Lockheed Martin истребителе-бомбардировщике F-35 Lightning II также широко используются композиционные материалы на основе эпоксидных и бисмалеинимидных связующих [25]. Из ПКМ на основе бисмалеинимидных связующих выполнены обтекатели приводов закрылков самолета Boeing C-17 Globemaster III [26]. В вертолете Bell 429 GlobalRanger из таких ПКМ выполнены элементы конструкции хвостового оперения, а компания Airbus применяет их во вспомогательных силовых установках своих самолетов [27].

Фирмой Renegade Materials Corporation (принадлежит компании Teijin, Япония) разработаны связующие на основе бисмалеинимидных смол марок RM-3002 (формование пропиткой под давлением) и RM-3004 (безавтоклавное формование). Компания производит препреги с использованием стеклянных, кварцевых и углеродных тканей. Данные материалы отверждаются при температуре 190 °C и имеют высокую температуру стеклования. Так, у отвержденного препрега с использованием связующего марки RM-3002 после процесса формования при максимальной температуре 191 °C и последующей термообработке при температуре 256 °C температура стеклования составляет 339 °C [28].

Компанией Solvay (Бельгия) разработано связующее марки CYCOM 5250-4 с температурой отверждения препрега при автоклавном формовании от 177 до 204 °C. Температура стеклования отвержденного препрега с использованием термообработки при температуре 243 °C составляет 304 °C [29].

Компанией Toray (Япония) производится связующее марки 4000. Препреги на основе этого связующего отверждаются при температуре 191 °C, а термообработка проводится при 227 °C. Формование материалов возможно как с использованием пропитки под давлением, так и инфузионной пропитки под вакуумом [30].

Фирмой Hexcel (США) разработаны связующие марок HexPly F650, F652 и F655 [31]. Отверждение препрегов с использованием связующего марки F650 проводится при температурах 177–191 °C с последующей термообработкой при температуре 232 °C. Получаемый отвержденный материал имеет температуру стеклования не ниже 316 °C. При проведении упруго-прочностных испытаний препрега на основе связующего марки HexPly F650 и стеклянной ткани марки 7781 получены значения пределов прочности при изгибе и межслойном сдвиге. Так, значения пределов прочности при

изгибе при температурах 20 и 232 °С равны 638 и 541 МПа соответственно; значения пределов прочности при межслойном сдвиге при тех же температурах равны соответственно 53 и 39 МПа.

В данной статье приведены результаты разработки составов бисмалеинимидного связующего нового поколения и стеклопластика на его основе.

Материалы и методы

Исследованы стеклопластики на основе экспериментальных композиций расплавленного термостойкого бисмалеинимидного связующего и стеклянной ткани Т-10-14, которые изготавливали по препреговой технологии методом прямого прессования.

Разработаны три состава связующих (1–3), на основе которых и проводили формование стеклопластиков. В качестве исходных компонентов для синтеза бисмалеинимидного связующего использовали бисмалеинимидодифенилметан, аллильные производные и пропенилфункционализированный сомономер. Использование различных сомономеров для реакции с бисмалеинимидом улучшает технологичность и физико-механические свойства отвержденных полимеров. Так, аллильное соединение на основе бисфенола А в составе композиций 1–3 является хорошим разбавителем, значительно снижает вязкость системы и улучшает прочностные характеристики стеклопластиков. Наличие в составе композиций 1 и 3 пропенильного соединения повышает гибкость полимерной цепи, что приводит к снижению температуры стеклования получаемого материала и повышению его прочности. Добавление диаллилового эфира в композиции 2 и 3 способствует длительному сохранению вязкости при переработке связующего, в то время как температура стеклования увеличивается за счет более жесткой структуры полимера.

Процесс пропитки стеклоткани состоял из раскатки пленки связующего на технологической подложке при постоянной температуре с приложением давления на гидравлическом прессе горячего прессования ОРМА. После получения пленки связующего поверх нее укладывали полотно стеклоткани и путем приложения давления на технологический пакет осуществляли пропитку стеклоткани.

Поскольку использовали композиции с различными составами, режим формования стеклопластика для каждого нового состава подбирали отдельно. Основные параметры формования оставались неизменными, однако варьировали продолжительность выдержки технологической заготовки при постоянной температуре перед подачей давления. Необходимость регулирования данного параметра объясняется отличающимся временем гелеобразования связующих разных составов, из-за чего прикладывать давление к технологической заготовке необходимо в индивидуальный для каждого отдельного состава период времени. Различия режимов формования стеклопластиков представлены в табл. 1. Формование экспериментальных стеклопластиков проводили на гидравлическом прессе горячего прессования.

Таблица 1

**Продолжительность выдержки пакета из препрегов
при постоянной температуре 150 °С перед подачей давления**

Композиция	Продолжительность выдержки, мин
1	23
2	50
3	23

Плотность образцов стеклопластика определяли по ГОСТ Р 56682–2015 с использованием аналитических весов с дискретностью 0,0001 г, штангенциркуля и микрометра. Эти же образцы далее применяли для определения толщины монослоя

и содержания матрицы, испытания также проводили по ГОСТ Р 56682–2015. Для определения содержания матрицы образцы выжигали в муфельной печи.

Температуру стеклования определяли по ГОСТ Р 56753–2015 методом динамического механического анализа (ДМА). Прямоугольный образец нагревали с постоянной скоростью 5 °С/мин и с частотой 1 Гц прикладывали переменную нагрузку. Температуру стеклования определяли как точку перегиба на кривой зависимости модуля упругости от температуры. Испытания проводили на динамико-механическом термоанализаторе.

Определение водопоглощения осуществляли по ГОСТ 4650–2014 с использованием аналитических весов с дискретностью 0,0001 г, штангенциркуля и эксикатора. Образцы испытывали при полном погружении в воду комнатной температуры, общая продолжительность испытаний составила 30 сут.

Предел прочности при изгибе определяли по ГОСТ Р 56805–2015 на электромеханической разрывной машине при температурах 20 и 220 °С. Для испытаний на трехточечный тип нагружения изготавливали прямоугольные образцы.

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

Результаты и обсуждение

Формование стеклопластиков на основе композиций экспериментального бисмалеинимидного связующего проводили в соответствии с режимами, указанными в табл. 1. Результаты исследования плотности образцов, толщины монослоя и содержания матрицы представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты определения плотности, толщины монослоя
и содержания матрицы в образцах стеклопластика**

Свойства	Значения свойств* образцов стеклопластика композиции		
	1	2	3
Плотность, кг/м ³	<u>1880–1910</u> 1893	<u>1910–1940</u> 1924	<u>1910–1930</u> 1922
Толщина монослоя, мм	<u>0,20–0,21</u> 0,21	<u>0,19–0,21</u> 0,20	<u>0,21–0,21</u> 0,21
Массовая доля связующего, %	<u>27,3–28,7</u> 27,8	<u>28,3–28,4</u> 28,4	<u>28,7–29,8</u> 29,3
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.			

По полученным результатам можно сделать вывод, что, несмотря на различия в продолжительности выдержки перед подачей давления, все выбранные режимы формования обеспечивают физические характеристики стеклопластика на одинаковом уровне.

Результаты определения температур стеклования экспериментальных стеклопластиков на основе бисмалеинимидного связующего представлены на рис. 2.

Как отмечено ранее, наличие низковязкого диаллилового эфира в составе связующего увеличивает его температуру стеклования. Эти результаты подтверждены испытаниями на температуру стеклования ПКМ на основе вышеприведенных связующих. Так, температура стеклования стеклопластика на основе композиции 2 достигает 296 °С, а стеклопластики на основе композиций 1 и 3 имеют температуру стеклования ~280 °С. Следует отметить, что наличие диаллилового эфира в составе связующего действительно увеличивает температуру стеклования отформованного композиционного материала.

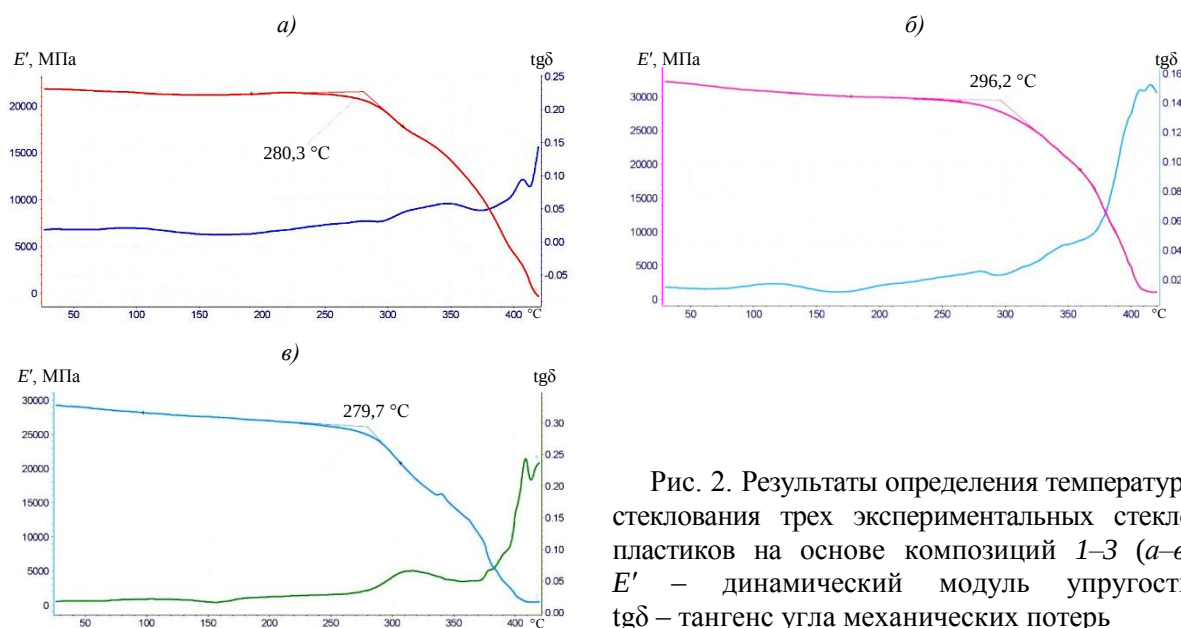


Рис. 2. Результаты определения температуры стеклования трех экспериментальных стеклопластиков на основе композиций 1–3 (а–в); E' – динамический модуль упругости; $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь

В рамках разработки состава бисмалеинимидного стеклопластика у полученных образцов определяли пределы прочности при изгибе при температурах 20 и 220 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения предела прочности при изгибе в образцах стеклопластика при различных температурах (схема армирования волокон [0]₉)

Свойства	Значения свойств* образцов стеклопластика композиции		
	1	2	3
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С:			
20	<u>541–599</u> 560	<u>744–813</u> 779	<u>616–690</u> 656
220	<u>435–480</u> 447	<u>522–598</u> 546	<u>466–498</u> 478
Сохранение предела прочности (среднее значение), %	79,82	70,09	72,87

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

Наивысшим пределом прочности при изгибе при температуре испытаний 20 °С со средним значением 779 МПа обладает стеклопластик на основе композиции связующего 2. Наивысшее сохранение предела прочности при температуре испытаний 220 °С составляет 79,8 %, им обладает стеклопластик на основе композиции 1. Сохранение предела прочности при изгибе при 220 °С стеклопластика на основе композиции связующего 2 составляет 70,09 %, а среднее значение предела прочности составляет 546 МПа. Стеклопластики на основе композиций 1 и 3 имеют более высокие значения сохранения предела прочности (по сравнению с композицией 2) при повышенной температуре испытаний, что объясняется наличием пропенильного соединения в составе связующего. Стеклопластик на основе композиции 1, несмотря на больший процент сохранения предела прочности, имеет самое низкое значение предела прочности при изгибе при 220 °С, равное 447 МПа, вследствие чего можно сделать вывод, что наивысшим значением предела прочности при изгибе при температурах испытаний как 20, так и 220 °С, обладает стеклопластик на основе композиции 2.

Проведены исследования на водопоглощение образцов экспериментальных стеклопластиков. Результаты испытаний представлены на рис. 3.

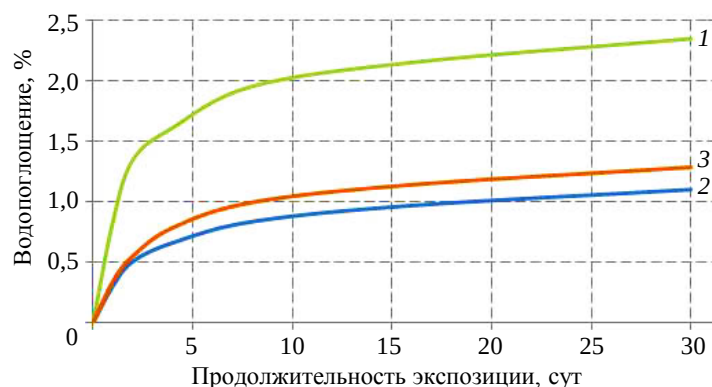


Рис. 3. Кривые водопоглощения стеклопластиков на основе экспериментальных композиций (1–3) бисмалеинимидного связующего

Установлено, что водопоглощение образцов композиций 2 и 3 спустя 30 сут после начала испытания составляет 1,10 и 1,29 % соответственно, в то время как водопоглощение образца 1 составило 2,35 %. Возможной причиной такого результата стеклопластика композиции 1 являются микропоры внутри материала, которые заполнились влагой, тем самым увеличив массу материала, выдерживаемого в воде. Одной из причин образования пор может являться набор технологических параметров формования, не обеспечивающий полного удаления летучих компонентов в процессе переработки.

Заключения

По результатам исследований разработаны три различных состава ПКМ на основе композиций экспериментального бисмалеинимидного связующего и стеклянной ткани Т-10-14. Установлено, что, несмотря на разные составы связующих при формовании стеклопластика, полученные материалы обладали одинаковым уровнем физических свойств. Все испытанные ПКМ имеют высокие значения температуры стеклования, однако наибольшее – у стеклопластика на основе композиции 2 с добавлением диаллилового эфира. Наилучшим сохранением предела прочности при изгибе обладают композиции с добавлением пропенильного соединения, но самые высокие абсолютные значения как при температуре 20, так и 220 °С, у стеклопластика на основе композиции 2. Стеклопластик на основе этой композиции обладает наименьшим уровнем водопоглощения, что объясняется наименьшим количеством пор в объеме полученного после формования материала.

Высокие упруго-прочностные характеристики исследуемого материала при допустимых рабочих температурах до 250 °С показывают хорошие перспективы дальнейшей разработки ПКМ на основе бисмалеинимидных связующих. Такие материалы могут найти применение, заменив как ПКМ на основе высокотемпературных эпоксидных связующих, так и традиционных сплавов в тех областях, где ранее использование полимеров было недоступно. Одним из возможных вариантов применения такого материала являются теплонагруженные элементы конструкций двигателей семейства ПД, в том числе узлов газогенератора авиационного двигателя.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории НИЦ «Курчатовский институт» ВИАМ М.И. Вавиловой за оказанную помощь при написании статьи.

Список источников

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. 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. Комплексная программа развития авиатранспортной отрасли Российской Федерации до 2030 года: распоряжение Правительства РФ от 25 июня 2022 г. № 1693-р // *Собрание законодательства РФ*. 2022. № 27. С. 12996–13019.
5. Валуева М.И., Евдокимов А.А., Начаркина А.В., Губин А.М. Полимерные композиционные материалы и технологии в автомобилестроении (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 1 (107). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-53-65.
6. Гуняева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
7. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Полиимидный стеклотекстолит с пониженной температурой отверждения // *Труды ВИАМ*. 2015. № 2. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-8-8.
8. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
9. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
10. Chen X., Yuan L., Zhang Z. et al. New glass fiber/bismaleimide composites with significantly improved flame retardancy, higher mechanical strength and lower dielectric loss // *Composites. Part B: Engineering*. 2015. Vol. 71. P. 96–102. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.11.001.
11. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
12. Zhao Y., Liu W., Keey Seah L., Boay Chai G. Delamination growth behavior of a woven E-glass/bismaleimide composite in seawater environment // *Composites. Part B: Engineering*. 2016. Vol. 106. P. 332–343. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.09.045.
13. Ciubotariu-Ana P., Micu C.A., Lohan N.M. et al. Thermal Analysis of a New Glass Fiber-Reinforced Bismaleimide Composite Material Used for Firefighter Helmets // *IOP Conference Series: Materials, Science and Engineering*. 2018. Vol. 374. DOI: 10.1088/1757-899X/374/1/012022.
14. Prasanaa Iyer N., Arunkumar N. Review on Fiber reinforced/modified Bismaleimide resin composites for Aircraft Structure Application // *IOP Conference Series: Materials, Science and Engineering*. 2020. Vol. 923. DOI: 10.1088/1757-899X/923/1/012051.
15. Drukker E., Green A.K., Marom G. Mechanical and chemical consequences of through thickness thermal gradients in polyimide matrix composite materials // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003. Vol. 34. Is. 2. P. 125–133. DOI: 10.1016/S1359-835X(02)00261-0.
16. Fink J.K. Bismaleimide Resins // *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*. Third Edition. Elsevier, 2018. P. 367–402. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00011-7.

17. Hopewell J.L., George G.A., Hill D.J.T. Analysis of the kinetics and mechanism of the cure of a bismaleimide-diamine thermoset // *Polymer*. 2000. Vol. 41. Is. 23. P. 8231–8239. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00193-2.
18. Yuan Q., Huang F., Jiao Y. Characterization of modified bismaleimide resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62. Is. 3. P. 459–464. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961017)62:3<459::AID-APP3>3.0.CO;2-P.
19. Русланцев А.Н., Думанский А.М., Портнова Я.М. Модуль ползучести углепластика БМИ-3/3692 на основе равнопрочной ткани // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: АО «ОНИПП «Технология», 2017. С. 128–130.
20. Волков Д.А., Попов А.Г., Осауленко А.В. и др. Исследование влияния технологических факторов и конфигурации образцов на значение предела прочности при сжатии углепластика на основе препрега БМИ-3/3692 // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: АО «ОНИПП «Технология», 2017. С. 168–170.
21. Ворвуль С.В., Мосиук В.Н., Томчани О.В. Подбор режимов дополнительной термообработки связующего БМИ-3 методом ДМА // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: АО «ОНИПП «Технология», 2017. С. 178–181.
22. Связующие для ПКМ // АО «ОНИПП «Технология». URL: <https://technologiya.ru/files/1154/%D0%A1%D0%B2%D1%8F%D0%B7%D1%83%D1%8E%D1%89%D0%B8%D0%B5%D0%B4%D0%BB%D1%8F%20%D0%9F%D0%9A%D0%9C.pdf> (дата обращения: 15.11.2022).
23. Бисмалеимидные связующие // АО «ИНУМит». URL: <https://inunit.ru/rus/produkcija-i-uslugi/ugleplastiki/Resins/bismaleimides/> (дата обращения: 15.11.2022).
24. Продукция // Itecma. URL: <https://itecma.ru/products/> (дата обращения: 15.11.2022).
25. Lockheed Martin extends F-35 supply agreement with Solvay // Solvay. URL: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2020-09/2020-09-29-PR-Lockheed%20Martin%20extends%20F-35%20supply%20agreement%20with%20Solvay_0.pdf (дата обращения: 15.11.2022).
26. GE Aviation Aerostructures Facility Overview // GE Aerospace. URL: <https://www.geaerospace.com/sites/default/files/structures-brochure.pdf> (дата обращения: 15.11.2022).
27. Fischer G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics // HAL archives-ouvertes. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01299359> (дата обращения: 15.11.2022).
28. Prepregs and Adhesives for Aerospace Applications // Renegade Materials Corporation. URL: <http://www.renegadematerials.com/products/> (дата обращения: 15.11.2022).
29. CYCOM 5250-4 // Solvay. URL: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-5250-4> (дата обращения: 15.11.2022).
30. Prepreg Systems for the Aerospace Market // Toray Composite Materials. URL: <https://www.toraycma.com/products/prepreg/> (дата обращения: 15.11.2022).
31. Prepreg Data Sheet // Hexcel. URL: <https://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg> (дата обращения: 15.11.2022).

References

1. 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.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. 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. Comprehensive program for the development of the air transport industry of the Russian Federation until 2030: Decree of the Government of the Russian Federation of June 25, 2022 No. 1693-r. *Collection of Legislation of the Russian Federation*, 2022, no. 27, pp. 12996–13019.
5. Valueva M.I., Evdokimov A.A., Nacharkina A.V., Gubin A.M. Polymer composite materials and technologies in the automotive industry (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-53-65.
6. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aero-space engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
7. Davydova I.F., Kavun N.S. Polyimide fiberglass plastic with lower curing temperature. *Trudy VIAM*, 2015, no. 2, paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-8-8.
8. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmediyeva K.R., Zelenina I.V. Features and properties of solvent-free PMR-type polyimide resin. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
9. Muhametov R.R., Dolgova E.V., Merkulova Yu.I., Dushin M.I. Development of heat-resistant bismaleimide binder for composites for aeronautical application. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 4, pp. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
10. Chen X., Yuan L., Zhang Z. et al. New glass fiber/bismaleimide composites with significantly improved flame retardancy, higher mechanical strength and lower dielectric loss. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 71, pp. 96–102. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.11.001.
11. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmediyeva 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: October 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
12. Zhao Y., Liu W., Keey Seah L., Boay Chai G. Delamination growth behavior of a woven E-glass/bismaleimide composite in seawater environment. *Composites. Part B: Engineering*, 2016, vol. 106, pp. 332–343. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.09.045.
13. Ciubotariu-Ana P., Micu C.A., Lohan N.M. et al. Thermal Analysis of a New Glass Fiber-Reinforced Bismaleimide Composite Material Used for Firefighter Helmets. *IOP Conference Series: Materials, Science and Engineering*, 2018, vol. 374. DOI: 10.1088/1757-899X/374/1/012022.
14. Prasanaa Iyer N., Arunkumar N. Review on Fiber reinforced/modified Bismaleimide resin composites for Aircraft Structure Application. *IOP Conference Series: Materials, Science and Engineering*, 2020, vol. 923. DOI: 10.1088/1757-899X/923/1/012051.
15. Drukker E., Green A.K., Marom G. Mechanical and chemical consequences of through thickness thermal gradients in polyimide matrix composite materials. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, vol. 34, is. 2, pp. 125–133. DOI: 10.1016/S1359-835X(02)00261-0.
16. Fink J.K. Bismaleimide Resins. *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*. Third Edition. Elsevier, 2018, pp. 367–402. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00011-7.
17. Hopewell J.L., George G.A., Hill D.J.T. Analysis of the kinetics and mechanism of the cure of a bismaleimide-diamine thermoset. *Polymer*, 2000, vol. 41, is. 23, pp. 8231–8239. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00193-2.
18. Yuan Q., Huang F., Jiao Y. Characterization of modified bismaleimide resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 62, is. 3, pp. 459–464. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961017)62:3<459::AID-APP3>3.0.CO;2-P.

19. Ruslantsev A.N., Dumansky A.M., Portnova Ya.M. Creep modulus of carbon fiber BMI-3/3692 based on equal-strength fabric. *Reports of XXI Int. sci.-tech. conf. "Designs and technologies for obtaining products from non-metallic materials"*. Obninsk: ONPP Tekhnologiya, 2017, pp. 128–130.
20. Volkov D.A., Popov A.G., Osaulenko A.V. et al. Investigation of the effect of technological factors and configuration of samples on the value of the compressive strength of carbon fiber based prepreg BMI-3/3692. *Reports of XXI Int. sci.-tech. conf. "Designs and technologies for obtaining products from non-metallic materials"*. Obninsk: ONPP Tekhnologiya, 2017, pp. 168–170.
21. Vorvul S.V., Mosiyuk V.N., Tomchani O.V. Selection of modes of additional heat treatment of binder BMI-3 by the DMA method. *Report XXI Intern. sci.-tech. conf. "Designs and technologies for obtaining products from non-metallic materials"*. Obninsk: ONPP Tekhnologiya, 2017, pp. 178–181.
22. *Binders for PCM*. Available at: <https://tehnologiya.ru/files/1154/%D0%A1%D0%B2%D1%8F%D0%B7%D1%83%D1%8E%D1%89%D0%B8%D0%B5%20%D0%B4%D0%BB%D1%8F%20%D0%9F%D0%9A%D0%9C.pdf> (accessed: November 15, 2022).
23. *Bismaleimide binders*. Available at: <https://inunit.ru/rus/produkcija-i-uslugi/ugleplastiki/Resins/bismaleimides/> (accessed: November 15, 2022).
24. *Products of Itecma*. Available at: <https://itecma.ru/products/> (accessed: November 15, 2022).
25. *Lockheed Martin extends F-35 supply agreement with Solvay*. Available at: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2020-09/2020-09-29-PR-Lockheed%20Martin%20extends%20F-35%20supply%20agreement%20with%20Solvay_0.pdf (accessed: November 15, 2022).
26. *GE Aviation Aerostructures Facility Overview*. Available at: <https://www.geaerospace.com/sites/default/files/structures-brochure.pdf> (accessed: November 15, 2022).
27. Fischer G. *High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics*. Available at: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01299359> (accessed: November 15, 2022).
28. *Prepregs and Adhesives for Aerospace Applications*. Available at: <http://www.renegadematerials.com/products/> (accessed: November 15, 2022).
29. *CYCOM 5250-4*. Available at: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-5250-4> (дата обращения: 15.11.2022).
30. *Prepreg Systems for the Aerospace Market*. Available at: <https://www.toraycma.com/products/prepreg/> (accessed: November 15, 2022).
31. *Prepreg Data Sheet*. Available at: <https://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg> (accessed: November 15, 2022).

Информация об авторах

Прокопенков Василий Григорьевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Шошева Анфиса Львовна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vasily G. Prokopenkov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Anfisa L. Shosheva, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.01.2023.

The article was submitted 24.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 25.01.2023.

Научная статья

УДК 621.317.411

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-60-68

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОВ RE–TM–B И RE–TM ДЛЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ (обзор)

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

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

Аннотация. Рассмотрены различные аспекты применения сплавов RE–TM–B для разработки систем магнитокалорического охлаждения. Приведен термодинамический анализ вариаций температуры, магнитной части энтропии, внутренней энергии и механической работы, совершаемой в цикле Карно. Дан анализ таким факторам, как предельная частота циклов, теплопроводность и теплоемкость рабочего тела, плотность частиц со спином. Обсуждаются возможности создания гибридных магнитокалорических машин, в которых переход между пара- и ферромагнитными состояниями редкоземельных сплавов стимулируется внешними воздействиями: температурой, механическими напряжениями, лазерным и токовым переманчиванием.

Ключевые слова: ферромагнетик, адиабатическое и изотермическое размагничивание, спины, обменное взаимодействие, теплообмен, энтропия

Для цитирования: Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Анализ применимости редкоземельных магнитов RE–TM–B и RE–TM для магнитокалорического охлаждения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-60-68.

Scientific article

ANALYSIS OF THE APPLICABILITY OF RARE EARTH MAGNETS RE–TM–B AND RE–TM FOR MAGNETOCALORIC COOLING (review)

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

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

Abstract. Various aspects of the use of RE–TM–B alloys for the development of magnetocaloric cooling systems are considered. Thermodynamic analysis of temperature variations, magnetic part of entropy, internal energy and mechanical work performed in the Carnot cycle is given. The analysis of such factors as the limiting frequency of cycles, thermal conductivity and heat capacity of the working fluid, the density of particles with spin is given. The possibilities of creating hybrid magnetocaloric machines in which the transition between the para- and ferromagnetic states of rare-earth alloys are stimulated by external influences: temperature, mechanical stresses, laser and current remagnetization are discussed.

Keywords: ferromagnet, adiabatic and isothermal demagnetization, spins, exchange interaction, heat transfer, entropy

For citation: Korolev D.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Analysis of the applicability of rare earth magnets RE–TM–B and RE–TM for magnetocaloric cooling (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-60-68.

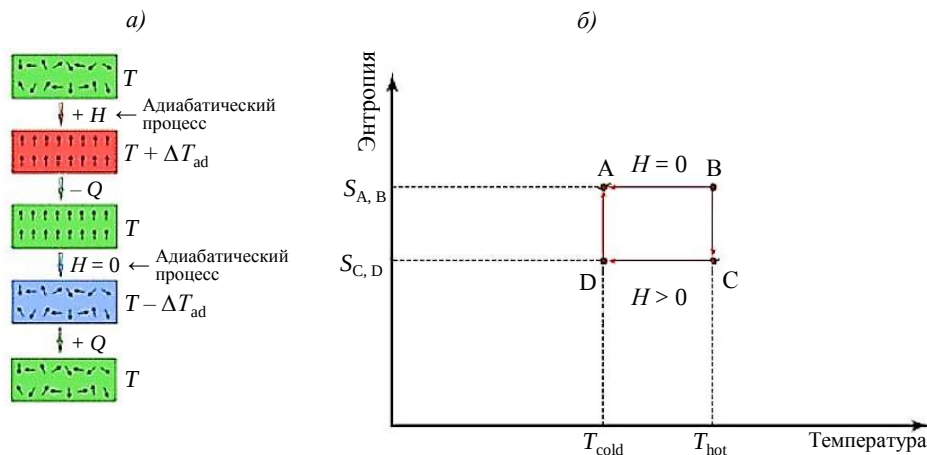
Введение. Физические принципы магнитного охлаждения

В настоящее время почти все холодильные машины, охлаждающие от комнатной температуры, основаны на парокомпрессионном цикле. Хотя в течение почти столетия компоненты охлаждающих машин были значительно оптимизированы, предел улучшения этой техники практически достигнут. Необходимо отметить, что фреон и другие хлорфторуглероды, используемые в качестве хладагентов, в конечном итоге попадают в окружающую среду, способствуя разрушению озонового слоя, глобальному потеплению и отравлению человечества и природы. Изменения климата в результате воздействия таких веществ носят накопительный характер и могут привести в недалеком будущем к климатической катастрофе. Замена механического процесса (сжатие и расширение пара) на манипуляции с электронными спинами (намагничивание и размагничивание твердого тела) увеличивает эффективность магнитного охлаждения с одновременным решением проблем экологии.

Магнитокалорический эффект известен более 100 лет [1], обзор этого эффекта дан в работе [2]. Впервые он был обнаружен как небольшое изменение температуры ферро- и парамагнетиков при внесении или удалении из магнитного поля [1]. В 1970-х гг. ему нашлось практическое применение [3]. Парамагнитные соли с атомами металлов с высоким значением спина охлаждали в магнитном поле до минимально возможной температуры и резко (адиабатически) выключали магнитное поле. При этом упорядоченные магнитным полем спины приходили в термическое равновесие с кристаллической решеткой, их энтропия увеличивалась за счет уменьшения фононной энтропии кристаллической решетки. Поскольку в адиабатическом процессе полное изменение (обозначено Δ) энтропии равно нулю, приращение магнитной части ΔS_m компенсируется изменением фононной части ΔS_{ph} , так что $\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_{ph} = 0$. Изменение энтропии ведет к понижению температуры тела в условиях, когда теплообмен (δQ) с окружающей средой отсутствует $\delta Q = \Delta S_{ph}T + S_{ph}\Delta T = 0$. Этот факт был использован для снижения температуры до весьма низких температур – менее 1 К. При таких температурах предельное значение изменения энтропии $\Delta S_m = R \cdot \ln 2$ (где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31446 Дж/(К·моль)) в расчете на моль вещества рабочего тела соответствует тепловой энергии $\delta Q = RT \cdot \ln 2$, которая оказывается сопоставимой с тепловой энергией фононных колебаний решетки. Использование парамагнитных солей при высоких температурах оказывается неэффективным, потому что приемлемые лабораторные магнитные поля с индукцией $B \approx 1$ Тл очень слабо ориентируют спины, так что зеемановская энергия спинов, равная $\mu_B B$ в магнитном поле с индукцией B , в сотни раз меньше тепловой энергии частицы kT (где $\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл – магнетон Бора). Поэтому изменение статистической значимости макросостояния при снятии поля стремится к единице, превращая приращение магнитной части энтропии в ноль – $\Delta S_m = RT \cdot \ln 1 = 0$. Таким образом, «энтропийный холодильник» оказался невозможным в качестве бытового прибора, работающего при температуре 300 К.

Взамен парамагнитных солей можно использовать ферромагнитные редкоземельные чистые металлы и сплавы системы RE–TM (RE – редкоземельный металл, TM – переходный металл) с температурой Кюри (T_C) вблизи комнатной температуры. Такие сплавы в магнитном поле позволяют адиабатически изменять температуру на разницу (ΔT), равную 20 К, в чистом гадолинии и на $\Delta T = 30$ К в его сплавах GdSiGe [4–6]. В настоящее время рекордсменом среди рабочих тел для магнитокалорического эффекта является сплав ReFe [7–9]. Такой эффект наблюдали также на металлическом диспрозии [10]. Сплавы системы RE–TM появились в результате многочисленных попыток химического дизайна и систематического изменения основных параметров ферромагнетика, таких как намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, плотность спинов, теплопроводность и теплоемкость [11–13].

Идея использования ферромагнитных сплавов вблизи их температуры Кюри позволяет помимо энтропийного вклада в энергию Гиббса (как в парамагнитных солях) использовать преобразование обменной энергии, обеспечивающей спонтанное намагничивание. Холодильная машина на основе ферромагнетика отличается от машины с парамагнитными солями в качестве рабочего тела так же, как машина с испарением жидкости в охладительном цикле отличается от холодильного устройства, основанного на идеальном газе. Поглощение энергии на испарение жидкости для разрыва межмолекулярных связей, аналогично поглощению энергии ферромагнетиком при его преобразовании в парамагнетик с разрывом обменных связей между спинами. Можно сказать, что речь идет о замене легко испаряющейся жидкости на спиновую жидкость, превращение которой в парамагнетик требует поглощения энергии, равной энергии обменного взаимодействия. При этом вклад конфигурационной энтропии спинов довольно мал по сравнению с типичной энергией обменного взаимодействия в расчете на пару частиц. В этом цикле используется зависимость температуры Кюри от магнитного поля. Обычно температура T_C увеличивается с ростом поля, поэтому цикл Карно магнитного охлаждения с участием ферромагнетика можно представить в виде следующих стадий (см. рисунок).



Схематическое изображение ориентаций спинов (а) и зависимость энтропии от температуры в магнитном цикле Карно (б)

Стадия А–В при совершении небольшой отрицательной работы $A < 0$ внешними силами по адиабатическому ($dS = 0$) внесению «холодного» ферромагнетика в магнитное поле, которое сопровождается уменьшением температуры T_C и переходом в ферромагнитное состояние. Энергия обменного взаимодействия при этом снижается $dU < 0$, а ферромагнетик нагревается, поскольку изменение фононной энтропии нарастает за счет убывания спиновой энтропии — $dS = dS_{ph} + dS_m$.

Стадия В–С — изотермическая ($dT = 0$), на которой происходит теплообмен между рабочим телом и охлаждаемой средой, а температура ферромагнетика снижается. Количество полученного ферромагнетиком тепла отрицательное $\delta Q < 0$.

На стадии С–D происходит адиабатическое извлечение ферромагнетика из магнитного поля при отсутствии теплообмена — $\delta Q = 0$. Внешними силами совершается положительная работа $A > 0$, большая по модулю, чем на стадии АВ, так что общий баланс работы в цикле оказывается положительным. В замкнутом цикле затрачивается работа на охлаждение. Энергия обменного взаимодействия снижается, так как требуется энергия на разрыв обменного взаимодействия между спинами. При этом ферромагнетик охлаждается, поскольку изменение фононной энтропии уменьшается за счет роста спиновой энтропии при разупорядочении спинов — $dS = dS_{ph} + dS_m$.

На стадии D–A происходит изотермическое охлаждение рабочего тела до исходной температуры. Уменьшение поля вызывает размагничивание ферромагнетика, которое сопровождается поглощением тепла рабочим телом из окружающей среды $\delta Q > 0$. Это количество тепла, отнятое от охлаждаемой среды, оказывается большим, чем на стадии B–C, так что общий баланс отнятого тепла оказывается положительным. Окружающая среда охлаждается.

В этой схеме главной составляющей, контролирующей магнитное упорядочение спинов, является обменное взаимодействие между ними. Внешнее магнитное поле лишь немного сдвигает температуру T_C , изменяя условия спинового упорядочения. При этом зеемановская энергия внешнего поля оказывается значительно меньше энергии обменного взаимодействия. В расчете на один спин эта энергия составляет $\mu_B H \approx 10^{-4}$ эВ в магнитном поле $B = 1$ Тл, что значительно меньше средней тепловой энергии спина $kT \approx 10^{-2}$ эВ при температуре 300 К. Поэтому роль внешнего магнитного поля заключается не в передаче существенной энергии, а лишь в стимуляции «упорядочения–разупорядочения» спинов.

Вместо магнитного поля могут быть использованы любые другие «немагнитные» факторы, сдвигающие температуру T_C в нужном направлении на стадиях A–B и D–A. Например, в редкоземельных сплавах константы магнитоупругой анизотропии достаточно велики, поэтому механическое нагружение рабочего тела будет способствовать магнитному упорядочению в нем [14, 15].

Переход пара→ферромагнетик может быть достигнут также с помощью поляризованного лазерного излучения, которое передает момент импульса в спиновую систему парамагнетика, создавая спиновую поляризацию, достаточную для перехода в ферромагнитное состояние под действием обменной связи между атомами. Явление оптического перемагничивания хорошо известно и активно изучается в последнее время [16–18].

Пропускание спин-поляризованного тока также вызывает спиновую поляризацию ионов кристаллической решетки в результате обмена моментами электронов и ионов через спин-орбитальное взаимодействие [19, 20].

Как и в случае с поисками высокотемпературной сверхпроводимости возможно-сти химического дизайна сплавов оказались к настоящему времени почти исчерпанными. Среди недостатков магнитокалорического эффекта, мешающих его широкому индустриальному применению, так и остались необходимость сильных магнитных полей, требующих сверхпроводящего магнита; очень медленная регенерация ферромагнетика, ограничивающая частоту циклов 1–10 Гц; плохой теплообмен с окружающей средой, а также высокая стоимость наиболее эффективных сплавов. При этом возникают противоречивые требования к холодильной машине. С одной стороны, теплопроводность рабочего тела должна быть высокой для увеличения скорости обмена с охлаждаемым агентом. С другой – для реализации адиабатических стадий цикла нужно, чтобы продолжительность процесса теплопроводности не успевала приводить к передаче тепла за время внесения ферромагнетика в магнитное поле. Кроме того, соотношение теплопроводности и теплоемкости материала определяет глубину его охлаждения, так что желаемую низкую температуру необходимо подбирать регулировкой этих двух параметров.

Преимущества и недостатки магнитного охлаждения

Технология магнитного охлаждения имеет следующие преимущества:

- экологически чистая технология, при которой не производятся озоноразрушающие газы или выбросы парниковых газов;
- у ферромагнитных материалов более высокая плотность магнитной энтропии, чем у парамагнитных солей, и эта энтропия больше, чем в газовой среде;
- в магнитокалорическом охладителе используются электромагниты, сверхпроводящие или постоянные магниты, которые не создают высоких скоростей вращения, механических вибраций, шума, имеют длительный срок службы и стабильность;

– коэффициент полезного действия (КПД) магнитных холодильных систем может составлять 30–60 % цикла Карно, в отличие от 5–10 % для традиционных холодильных технологий. Например, в области поля $B = 5$ Тл магнитные холодильники могут генерировать мощность охлаждения до 600 Вт и эффективность цикла Карно 60 % при КПД ≈ 15 %. Однако в максимальном диапазоне температур 38 К охлаждающая способность снижается до ~ 100 Вт. В поле электромагнита $B = 1,5$ Тл магнитокалорические системы обеспечивают холодопроизводительность ~ 200 Вт;

– такая технология не требует сервисного обслуживания. Так, по данным компаний Gschneidner и Pecharsky, магнитный холодильник проработал соответственно >1500 ч и 18 мес без значительных ремонтов и поломок;

– магнитный холодильник имеет простую конструкцию, не требующую газопроводов и герметичности, он может работать при любом давлении ниже атмосферного в системах охлаждения и кондиционирования воздуха в автомобилях.

Основные недостатки данной технологии следующие:

– медленные процессы передачи тепла между рабочим ферромагнитным телом и охлаждаемой средой приводят к ограничению в частоте повторяемых циклов;

– поскольку магнитокалорические материалы состоят из редкоземельных элементов, их высокая цена является проблемой в индустрии магнитного охлаждения;

– отсутствуют материалы, которые при высокой эффективности в магнитокалорическом цикле имеют низкую намагниченность насыщения, а те из них, которые удовлетворяют этому условию, характеризуются значительной коэрцитивной силой, снижающей КПД устройства;

– постоянные магниты имеют сравнительно небольшие магнитные поля, тогда как электромагниты и сверхпроводящие магниты имеют потенциально более сильные магнитные поля, однако их стоимость и обслуживание дороги;

– диапазон температур в магнитокалорических системах ограничен, а многоступенчатые машины теряют производительность из-за потерь между стадиями;

– поскольку зазоры между магнитами и магнитокалорическим рабочим телом полностью определяют эффективность машины, механические воздействия и перемещение такой техники может приводить к поломке и расстройке механизма;

– использование редкоземельных материалов в производстве магнитных холодильников отрицательно влияет на окружающую среду.

Критерии эффективности магнитокалорических материалов и проблемы применения технологии магнитного охлаждения

В некоторых случаях возникают проблемы, которые ограничивают использование магнитного охлаждения и носят следующий характер:

– существует потребность в магнитных материалах, обладающих большим магнитокалорическим эффектом;

– требуется сильное магнитное поле;

– необходимы отличные характеристики регенерации и теплопередачи.

Максимальное изменение температуры, достигаемое в адиабатическом процессе, можно записать, согласно уравнению Максвелла, в виде

$$\Delta T = -\int (T/C(T, H))_H (\partial M(T, H)/\partial T)_H dH.$$

Согласно этому выражению, магнитокалорический эффект можно усилить следующим образом:

– уменьшить теплоемкость рабочего тела $C(T, H)$;

– использовать сильные магнитные поля;

– подобрать материал рабочего тела, в котором намагниченность наиболее резко меняется с температурой, так что производная $\partial M(T, H)/\partial T$ велика.

Перечислим следующие требования к магнетикам, используемым в магнито-охлаждающем устройстве:

- ферромагнетик не должен обладать гистерезисом, чтобы избежать потерь, расходуемых на нагрев (против охлаждения), в результате циклического прохождения петли гистерезиса;
- рабочее ферромагнитное тело должно обладать низкой теплоемкостью и высокой теплопроводностью;
- намагниченность насыщения рабочего тела должна быть достижимой для постоянных магнитов, создающих поле, в котором движется ферромагнетик;
- желательно использование «немагнитного» фактора, сдвигающего температуру Кюри в область более низких температур и влияющего на стимуляцию магнитного упорядочения, вызванного межспиновым обменным взаимодействием. Поэтому создаются гибридные магнитные холодильники, сочетающие обычный газо-паровой цикл охлаждения с магнитным циклом. К ряду таких устройств относятся, в частности, магнитные холодильники с охлаждающим элементом Пельтье;
- необходимо использовать переход пара→ферромагнетик вблизи точки Кюри, которая должна быть вблизи комнатной температуры;
- магниты, создающие поле, и магнит, используемый в качестве рабочего тела, должны быть как можно более стабильны и не менять своих свойств при большом количестве циклов «нагрев–охлаждение».

Критериями выбора магнитокалорического материала являются:

- высокая адиабатическая температура и большое изменение магнитной энтропии;
- высокая плотность магнитных моментов, а также ферромагнетики с высокой намагниченностью;
- низкая энтропия решетки (например, высокая температура Дебая), которая в адиабатическом цикле дает наибольшее понижение температуры;
- температура Кюри в диапазоне температур вблизи комнатной температуры (>250 K). Во всем температурном спектре цикла может быть достигнуто значительное изменение магнитной энтропии;
- почти нулевой магнитный гистерезис с регулировкой рабочих характеристик магнитного хладагента. Материалы с ограниченным тепловым гистерезисом используются для контроля способности магнитного хладагента с магнитокалорическим эффектом быть реверсивным;
- высокая теплопроводность и низкая удельная теплоемкость, которые необходимы для эффективного изменения температуры и быстрой теплопередачи;
- высокое электрическое сопротивление для подавления токов Фуко и электродинамических потерь;
- высокая химическая стабильность.

Перечисленные условия сложно соблюдать для одного и того же магнетика, поэтому в научно-технической литературе особенное внимание уделяется подбору материала рабочего тела. Для этого создаются новые материалы путем вариации легирующих добавок, подбирается фазовый состав, создаются микро- и наномангнетики с требуемыми условиями фазового состава, допускающими существование фаз, которые неустойчивы в макроскопических твердых телах.

Заключения

Массовый тренд на разработку магнитокалорических устройств продолжается уже более 30 лет. За это время в промышленности так и не начали производить магнитные холодильники вследствие их высокой стоимости и малой эффективности. Очевидно, что эти устройства пока бесперспективны, хотя в США и Европе в научных журналах встречаются публикации об этой новой технологии охлаждения. Цель таких публикаций –

увеличение расходов и стимулирование непродуктивных затрат конкурирующей стороны на заведомо ненужные исследования.

Забота об экологии с точки зрения предотвращения выбросов углеводородов в атмосферу компенсируется экологически грязными технологиями обработки редкоземельных материалов, требуемых для создания магнитов.

Создание все более сложных гибридных машин, совмещающих газовый и магнитный циклы, почти не оставляет преимуществ для материалов с магнитокалорическим эффектом, но приводит к значительному усложнению контуров устройств и к снижению их надежности.

Производимые в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ редкоземельные сплавы – одни из лучших в мире [21–25]. Они имеют высокую коэрцитивную силу, демонстрируют значительные потери энергии, равные площади петли гистерезиса, в каждом цикле и могут применяться для создания постоянных магнитов, но не в качестве ферромагнитного рабочего тела.

Более эффективным направлением работ представляется развитие механокалорических машин на основе ферромагнетиков, а также других способов «немагнитного» переключения состояний ферромагнетика. Такие изобретения в большом количестве имеются в Российской Федерации.

Список источников

1. Warburg E. Magnetische Untersuchungen // *Magnetische Untersuchungen. Annalen Der Physik.* 1881. Vol. 249. No. 5. P. 141–164.
2. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках // *Успехи физических наук.* 1989. Т. 158. Вып. 4. С. 553–579.
3. Brown G.V. Magnetic heat pumping near room temperature // *Journal of Applied Physics.* 1976. Vol. 47. No. 8. P. 3673–3680.
4. Fast R.W. Advances in Cryogenic Engineering // *Proceedings of the 1989 Cryogenic Engineering Conference.* 1990. Vol. 35. Part A. P. 517–599.
5. Zimm C., Jastrab A., Sternberg A. et al. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator // *Advances in Cryogenic Engineering.* 1998. Vol. 43. P. 1759–1766.
6. Gschneidner K.A. (Jr.), Pecharsky V.K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // *International Journal of Refrigeration.* 2008. Vol. 31. P. 945–961.
7. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. IOP Publishing Ltd., 2003. 463 p.
8. Dankov S.Y., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Physical Review B.* 1998. Vol. 57. No. 6. P. 3478–3490.
9. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Gailloux M.J., Takeya H. Utilization of the Magnetic Entropy in Active Magnetic Regenerator Materials // *Advances in Cryogenic Engineering.* 1996. Vol. 42. P. 465–474.
10. Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M. et al. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium // *Physical Review B.* 2005. Vol. 71. No. 18. P. 184410-1-17.
11. Annaorazov M., Asatryan K., Myaligulyev G. et al. Alloys of the FeRh system as a new class of working material for magnetic refrigerators // *Cryogenics.* 1992. Vol. 32. No. 10. P. 867–872.
12. Guo Z.B., Du Y.W., Zhu J.S. et al. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides // *Physical Review Letters.* 1997. Vol. 78. No. 6. P. 1142–1145.
13. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. (Jr.) Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ // *Physical Review Letters.* 1997. Vol. 78. No. 23. P. 4494–4497.
14. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K // *Applied Physics Letters.* 1997. Vol. 70. No. 24. P. 3299–3301.
15. Morellon L., Magen C., Algarabel P.A. et al. Magnetocaloric effect in $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ // *Applied Physics Letters.* 2001. Vol. 79. No. 9. P. 1318–1320.
16. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ // *Applied Physics Letters.* 2001. Vol. 79. No. 20. P. 3302–3304.

17. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides // *Physics Review B*. 2003. Vol. 67. No. 10. P. 104416-1-12.
18. Tegus O., Brück E., Buschow K.H.J., de Boer F.R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications // *Nature*. 2002. Vol. 415. No. 10. P. 150–152.
19. Albertini F., Canepa F., Cirafici S. et al. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. P. 2111–2112.
20. Gschneidner K.A. (Jr.), Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // *Reports on Progress in Physics*. 2005. Vol. 68. No. 6. P. 1479–1539.
21. Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бакрадзе М.М., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Инженерия редкоземельных микромагнитов RE–TM–B (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
22. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ для микроманипуляторов и полимерных композитов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
23. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах $\alpha\text{-Fe}/\text{DyPrFeCoB}$ // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
24. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
25. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.

References

1. Warburg E. Magnetische Untersuchungen. *Magnetische Untersuchungen. Annalen Der Physik*, 1881, vol. 249, no. 5, pp. 141–164.
2. Andreenko A.S., Belov K.P., Nikitin S.A., Tishin A.M. Magnetocaloric effects in rare earth magnets. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1989, vol. 158, is. 4, pp. 553–579.
3. Brown G.V. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 1976, vol. 47, no. 8, pp. 3673–3680.
4. Fast R.W. Advances in Cryogenic Engineering. *Proceedings of the 1989 Cryogenic Engineering Conference*, 1990, vol. 35, part A, pp. 517–599.
5. Zimm C., Jastrab A., Sternberg A. et al. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. *Advances in Cryogenic Engineering*, 1998, vol. 43, pp. 1759–1766.
6. Gschneidner K.A. (Jr.), Pecharsky V.K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, 2008, vol. 31, pp. 945–961.
7. Tishin A.M., Spichkin Y.I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. IOP Publishing Ltd., 2003, 463 p.
8. Dankov S.Y., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490.
9. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Gailloux M.J., Takeya H. Utilization of the Magnetic Entropy in Active Magnetic Regenerator Materials. *Advances in Cryogenic Engineering*, 1996, vol. 42, pp. 465–474.
10. Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M. et al. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, no. 18, pp. 184410-1-17.
11. Annaorazov M., Asatryan K., Myalikgulyev G. et al. Alloys of the FeRh system as a new class of working material for magnetic refrigerators. *Cryogenics*, 1992, vol. 32, no. 10, pp. 867–872.
12. Guo Z.B., Du Y.W., Zhu J.S. et al. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides. *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, no. 6, pp. 1142–1145.

13. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. (Jr.) Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497.
14. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K. *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 70, no. 24, pp. 3299–3301.
15. Morellon L., Magen C., Algarabel P.A. et al. Magnetocaloric effect in $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, no. 9, pp. 1318–1320.
16. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, no. 20, pp. 3302–3304.
17. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. *Physics Review B*, 2003, vol. 67, no. 10, pp. 104416-1-12.
18. Tegus O., Brück E., Buschow K.H.J., de Boer F.R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, vol. 415, no. 10, pp. 150–152.
19. Albertini F., Canepa F., Cirafici S. et al. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, pp. 2111–2112.
20. Gschneidner K.A. (Jr.), Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 2005, vol. 68, no. 6, pp. 1479–1539.
21. Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Bakradze M.M., Dvoretzkaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B. Rare-earth RE–TM–B micromagnets engineering (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 05, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
22. Koplak O.V., Kunitsyna E.I., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Morgunov R.B. Ferromagnetic microwires $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ for micromanipulators and polymer composites. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
23. Morgunov R.B., Koplak O.V., Talantsev A.D., Korolev D.V., Piskorskij V.P., Valeev R.A. The phenomenology of the magnetic hysteresis loops in multilayer microwires $\alpha\text{-Fe}/\text{DyPrFeCoB}$. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
24. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
25. Piskorsky V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezhikova I.I. Terbium and gadolinium dopin g influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 06, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 21.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.01.2023.

The article was submitted 21.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.01.2023.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-69-80

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ZrO₂-7 % Y₂O₃ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Н.И. Артеменко¹, С.В. Татарников¹, О.Н. Доронин¹

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

Аннотация. Получена зависимость коэффициента использования керамического порошкового материала от параметров нанесения покрытия методом плазменного напыления. Установлены зависимости коэффициента использования материала и тока дуги, соотношения расходов аргона и азота, суммарного расхода плазмообразующих газов от дистанции напыления и фракционного состава порошкового материала. Описаны естественные ограничения вариативности этих параметров. Установлена зависимость коэффициента использования материала от среднего значения диапазона фракции.

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, керамический слой, плазменное напыление, коэффициент использования материала, плазма, плазмотрон, дуговой разряд

Для цитирования: Артеменко Н.И., Татарников С.В., Доронин О.Н. Исследование влияния параметров нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия ZrO₂-7 % Y₂O₃ методом плазменного напыления на производительность технологического процесса // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-69-80.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF APPLYING THE CERAMIC LAYER OF THE ZrO₂-7 % Y₂O₃ HEAT-SHIELDING COATING BY PLASMA SPRAYING ON THE PRODUCTIVITY OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS

N.I. Artemenko¹, S.V. Tatarnikov¹, O.N. Doronin¹

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 dependence of the coefficient of use of ceramic powder material on the parameters of coating by the plasma spraying method was obtained in the work. The dependences of the material utilization factor and arc current, the ratio of argon and nitrogen consumption, the total consumption of plasma gases, the spraying distance and the fractional composition of the powder material are established, and the natural limitations of the variability of these parameters are described. The dependence of the material utilization factor on the average value of the fraction range has been established.

Keywords: thermal barrier coating, ceramic layer, plasma spray, material utilisation rate, plasma, plasma torch, arc discharge

For citation: Artemenko N.I., Tatarnikov S.V., Doronin O.N. Investigation of the influence of the parameters of applying the ceramic layer of the ZrO₂-7 % Y₂O₃ heat-shielding coating by plasma spraying on the productivity of the technological process. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-69-80.

Введение

Наиболее эффективным методом нанесения теплозащитных покрытий (ТЗП), в составе которых, как правило, присутствуют системы на основе оксидных керамик (например, ZrO_2 –(7–8 % (по массе)) Y_2O_3), является газоплазменное напыление. Этот вид газотермического напыления предполагает формирование жидкой фазы наносимого покрытия (как правило, непроводящей керамики) за счет нагрева плазмообразующей смеси газов энергией плазмы дугового разряда в виде малых капель-частиц с последующим их переносом на подложку потоком плазмообразующего газа при атмосферном давлении. Эффективность и технологичность метода, выгодно отличающегося от других видов плазменного распыления непроводящих материалов, заключается в том, что керамический порошковый материал подается в зону термализации в виде порошка, а размеры и форма покрываемых изделий, по сути, ограничены лишь сложностью привода плазмотрона, который обеспечивает полное покрытие обрабатываемой поверхности. Помимо этого, метод обладает высокой скоростью нанесения покрытия и высоким коэффициентом использования материала (КИМ). В то время как для альтернативных плазменных технологий (электронно-лучевой и магнетронной) при нанесении непроводящих покрытий КИМ в лучшем случае составляет 20–30 %, скорость напыления – на порядок меньше. Для двух последних способов следует учитывать необходимость поддержания высокого вакуума и ограниченность габаритов обрабатываемых деталей вместимостью вакуумной камеры. Более технологичным в газоплазменном напылении можно считать использование порошкового распыляемого материала вместо отливок катодов и штабиков аналогичного химического состава.

Принципиальное устройство плазмотрона проиллюстрировано на рис. 1.

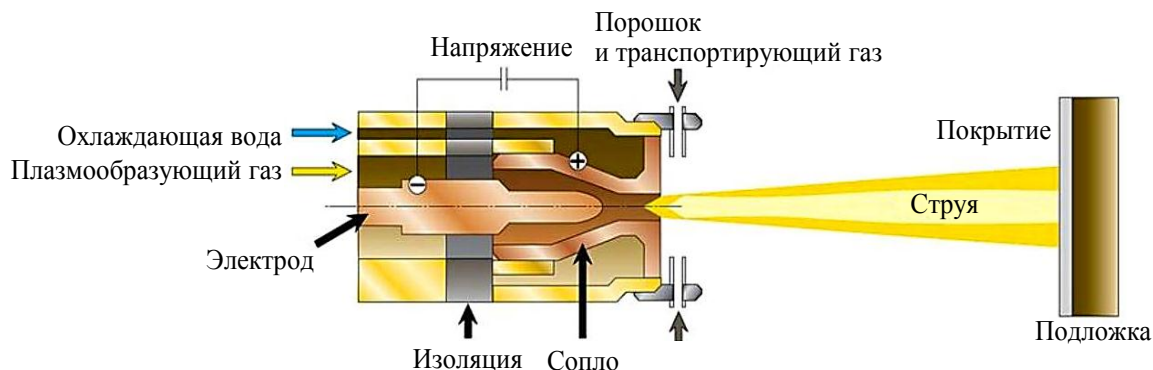


Рис. 1. Принципиальная схема плазмотрона

Проходя через зону дугового разряда между вольфрамовым катодом и вольфрамовой вставкой медного анода, плазмообразующий газ нагревается, частично ионизируется и истекает из сопла со скоростью до 200–300 м/с. В результате в зоне выходной апертуры сопла-анода формируется плазменный факел, распределение температуры которого приблизительно представлено на рис. 2 [1].

Порошок наносимого материала поступает в струю на срезе сопла и, расплавляясь, вместе с плазмообразующим газом транспортируется к подложке. Регулировкой температуры и скорости плазменной струи достигаются оптимальные режимы напыления различных материалов в широком диапазоне варьируемых параметров (ток дуги, расход рабочего тела и т. п.).

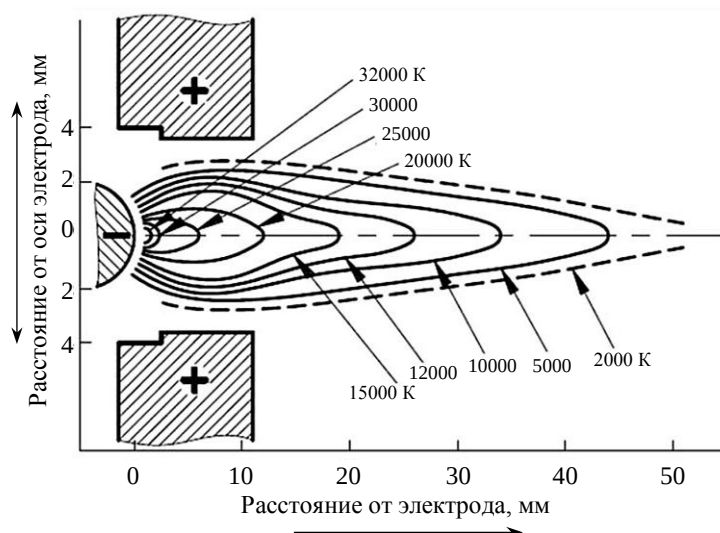


Рис. 2. Распределение температур в плазменной струе в зависимости от расстояния от среза сопла

В настоящее время перед авиадвигателестроительной отраслью стоит задача дальнейшего увеличения ресурса авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Вместе с тем повышаются требования и к жаропрочности деталей горячего тракта ГТД – необходимо увеличение его рабочей температуры с 1200 до 1300–1350 °С и более [2, 3]. Экономически целесообразным методом решения проблем жаропрочности и ресурса является применение теплозащитных покрытий, которые создают барьер разрушающему воздействию высокоэнергетичных потоков рабочих газов. Принцип действия теплозащитных покрытий заключается в снижении теплового потока ($\sim(1-2)$ МВт/м²), проходящего по толщине детали между ее рабочей и внутренней (принудительно вентилируемой) поверхностями. Достигается это за счет покрытия рабочей поверхности изделия тонким слоем термоизолирующей керамики определенного химического состава.

Основными материалами лопаток ГТД являются жаропрочные никелевые сплавы с коэффициентом теплопроводности $\lambda \geq 18-20$ Вт/(м·К) [4, 5]. Это накладывает определенные ограничения на химический состав и структуру теплозащитных покрытий.

Например, для теплозащитных покрытий на основе керамик типа $ZrO_2-(7-8\% \text{ (по массе)}) Y_2O_3$ с подслоем из $MCrAlY$ (где М: Ni, Ni–Co) коэффициенту теплопроводности $\lambda = 1,95-2,44$ Вт/(м·К) [6–8] в рабочем диапазоне температур 1200–1250 °С соответствует коэффициент линейного теплового расширения $\alpha = (8-10)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9], что сопоставимо с аналогичной характеристикой материала подложки. При этом данная керамическая система стабильна как по своей структуре, так и по фазовому составу, что позволяет на практике при толщине теплозащитного слоя 70–200 мкм гарантированно получать градиент температуры по толщине керамического слоя до 50–150 °С [10]. Но при превышении порога температуры в 1250 °С данная керамика склонна к фазовым переходам, спеканию и изменению объема, что в свою очередь приводит к увеличению вероятности скола из-за роста термостимулированной оксидной зоны.

В данной работе проведено исследование влияния параметров нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия на КИМ.

Материалы и методы

При нанесении керамического слоя теплозащитного покрытия в процессе напыления на производительность технологического процесса оказывают влияние как режим нанесения покрытия, так и технологические свойства порошкового материала.

К режиму напыления покрытия на плазмотроне типа F4, т. е. режиму работы технологического оборудования, относят следующие параметры: I – ток дуги, А; Q_{Ar} и Q_N – расход аргона и азота соответственно, л/мин; $Q_{тр}$ – расход транспортирующего газа, л/мин; $Q_{пор}$ – расход порошка, г/мин, а также параметры перемещения плазмотрона (v – скорость перемещения, мм/с; ΔS – шаг смещения плазмотрона, мм; h – дистанция напыления, мм) [11–16]. К основным технологическим параметрам порошкового материала при напылении относят гранулометрический состав и степень сферичности. Физико-химические свойства порошкового материала, такие как химический состав, коэффициент температуропроводности, температуры плавления и кипения, являются индивидуальными и неизменяемыми для вещества, из которого изготовлен порошковый материал [17].

При нанесении покрытия методом плазменного напыления часть порошкового материала после подачи из порошкового питателя покидает плазменную струю по различным причинам – широкого диапазона гранулометрического состава, неоптимального расхода транспортирующего газа. Иногда у части порошка отсутствует адгезионная связь с материалом подложки из-за неоптимальных тока дуги, расхода плазмообразующих и транспортирующего газов, а также непопадания расплавленного порошка на деталь по причине маскировки или выхода струи за пределы проекции детали. В связи с этим КИМ (отношение массы затраченного порошкового материала к привесу на материале основы в виде покрытия) всегда будет не более единицы, причем при соблюдении оптимальных параметров нанесения показатель КИМ тем выше, чем больше габариты обрабатываемой детали. В общем случае КИМ описывается формулой

$$\eta = \Delta M / M_{пор},$$

где ΔM – привес на детали в виде покрытия; $M_{пор}$ – количество израсходованного порошкового материала.

При нанесении покрытия методом плазменного напыления на плоские поверхности траектория перемещения плазмотрона представляет собой «лабиринт» с отстоящими друг от друга на расстояние шага смещения ΔS элементами траектории, как показано на рис. 3. На практике величина шага смещения не превышает 2/3 от диаметра пятна от расплавленного потока частиц на поверхности обрабатываемой детали.

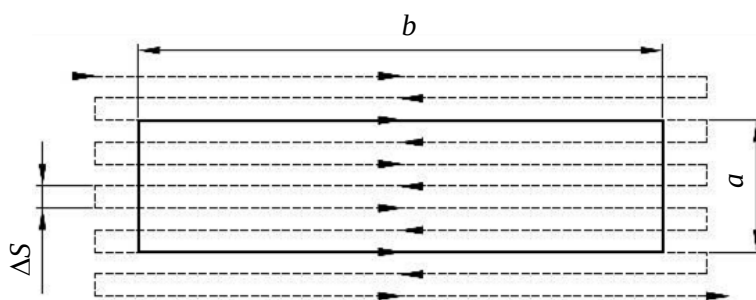


Рис. 3. Траектория перемещения среза сопла плазмотрона при напылении на плоскость

На рис. 3 также схематично изображен обрабатываемый плоский образец с размерами сторон $a \times b$ и площадью F . При нанесении покрытия на образец количество израсходованного порошкового материала составит

$$M_{пор} = Q_{пор} \cdot \tau,$$

где τ – время «сканирования» образца проекцией сопла плазмотрона, с.

В свою очередь

$$\tau = \frac{L}{v} \cdot N,$$

где L – длина пути «сканирования» образца проекцией сопла плазмотрона, мм; N – количество слоев покрытия.

Длина пути «сканирования» рассчитывается как количество длин b , пройденных проекцией сопла плазмотрона $a/\Delta S$ раз:

$$L = b \cdot \frac{a}{\Delta S}.$$

С учетом размерности расхода порошка (г/мин) после преобразований получаем формулу расчета КИМ при нанесении покрытия на плоскость методом плазменного напыления:

$$\eta = \frac{60 \cdot \Delta M \cdot \Delta S \cdot v}{N \cdot F \cdot Q_{\text{пор}}}.$$

Форма экспериментального образца в конечном итоге не имеет значения, так как любую геометрическую фигуру можно представить в виде суммы бесконечно малых прямоугольников, а следовательно, площадь проекции образца F вычисляется в соответствии с его геометрическими характеристиками.

Для исследования влияния параметров процесса напыления использовали керамический порошковый материал марки Z7Y 45-140S состава ZrO_2 –7 % (по массе) Y_2O_3 производства ООО «Т:СП» фракцией 45–140 мкм. Порошковый материал изготовлен методом агломерирования и спекания, в связи с чем частицы имеют сферическую форму. Изображение частиц порошка представлено на рис. 4.

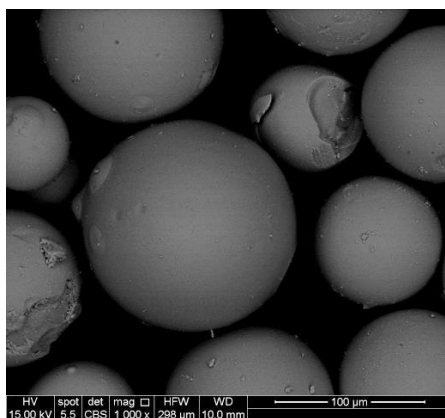


Рис. 4. Порошковый материал марки Z7Y 45-140S

Для исследования влияния параметров напыления фиксировали также значения расхода порошка $Q_{\text{пор}}$, скорость перемещения среза сопла плазмотрона v , шаг смещения среза сопла плазмотрона ΔS и количество слоев покрытия N . Для начала исследования выбран базовый режим напыления с параметрами: ток дуги I_0 , расход аргона Q_{Ar0} и азота Q_{N0} , расход транспортирующего газа $Q_{\text{тр0}}$ и дистанция напыления h_0 .

При исследовании проводили измерение массы образцов до и после нанесения покрытия с точностью до 0,0001 г с целью вычисления КИМ. Съёмку микроструктуры получаемого покрытия производили методом оптической микроскопии, получение изображения частиц порошкового материала – методом растровой электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

В ходе исследования в первой итерации проводили варьирование значений тока дуги в диапазоне $(0,8-1,2) \cdot I_0$ и расхода аргона в диапазоне $(1,0-1,66) \cdot Q_{Ar0}$, все остальные параметры фиксировали в соответствии с их базовыми значениями. Результаты представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 5.

Таблица 1

Привес на образцах в первой итерации при базовом расходе азота Q_{N0}

Ток дуги I , А	Привес на образцах, г, при расходе аргона Q_{Ar} , л/мин		
	$1,0 \cdot Q_{Ar0}$	$1,33 \cdot Q_{Ar0}$	$1,66 \cdot Q_{Ar0}$
$0,8 \cdot I_0$	0,0467	0,0182	0,0010
$1,0 \cdot I_0$	0,1028	0,0467	0,0145
$1,2 \cdot I_0$	0,1628	0,0979	0,0476

Таблица 2

Коэффициент использования материала в первой итерации при базовом расходе азота Q_{N0}

Ток дуги I , А	Коэффициент использования материала, %, при расходе аргона Q_{Ar} , л/мин		
	$1,0 \cdot Q_{Ar0}$	$1,33 \cdot Q_{Ar0}$	$1,66 \cdot Q_{Ar0}$
$0,8 \cdot I_0$	3,53	1,37	0,08
$1,0 \cdot I_0$	7,76	3,53	1,09
$1,2 \cdot I_0$	12,29	7,39	3,59

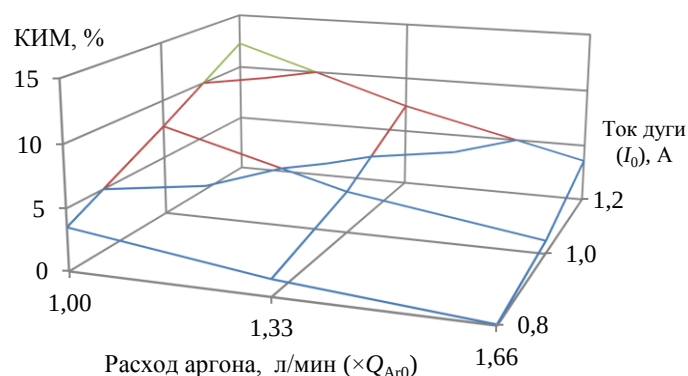


Рис. 5. Коэффициент использования материала (КИМ) в первой итерации

В результате варьирования значений тока дуги и расхода аргона при фиксации остальных параметров напыления на уровне базовых значений установлено, что при увеличении тока дуги происходит повышение значений КИМ материала, а при увеличении соотношения расходов аргона и азота – уменьшение значений КИМ. Для второй итерации варьирования параметров напыления выбрано соотношение $Q_N/Q_{Ar} = Q_{N0}/Q_{Ar0}$.

В ходе исследования во второй итерации проводили варьирование значений тока дуги в диапазоне $(0,8-1,2) \cdot I_0$, расход азота (Q_{N0}) и аргона (Q_{Ar0}) в одинаковом диапазоне $1,0-1,33$ при соблюдении строгого соотношения между плазмообразующими газами $Q_N/Q_{Ar} = Q_{N0}/Q_{Ar0}$. Остальные параметры фиксировали в соответствии со своими базовыми значениями. Результаты представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 6.

Таблица 3

Привес на образцах во второй итерации при строгом соотношении плазмообразующих газов

Ток дуги I , А	Привес на образцах, г, при суммарном расходе плазмообразующих газов, л/мин		
	$1,0 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$	$1,17 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$	$1,33 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$
$0,8 \cdot I_0$	0,0467	0,0210	0,0083
$1,0 \cdot I_0$	0,1028	0,0754	0,0585
$1,2 \cdot I_0$	0,1628	0,1451	0,1089

Таблица 4

**Коэффициент использования материала во второй итерации
при строгом соотношении плазмообразующих газов**

Ток дуги I , А	Коэффициент использования материала, %, при суммарном расходе плазмообразующих газов, л/мин		
	$1,0 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$	$1,17 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$	$1,33 \cdot (Q_{Ar0} + Q_{N0})$
$0,8 \cdot I_0$	3,53	1,59	0,63
$1,0 \cdot I_0$	7,76	5,69	4,42
$1,2 \cdot I_0$	12,29	10,95	8,22

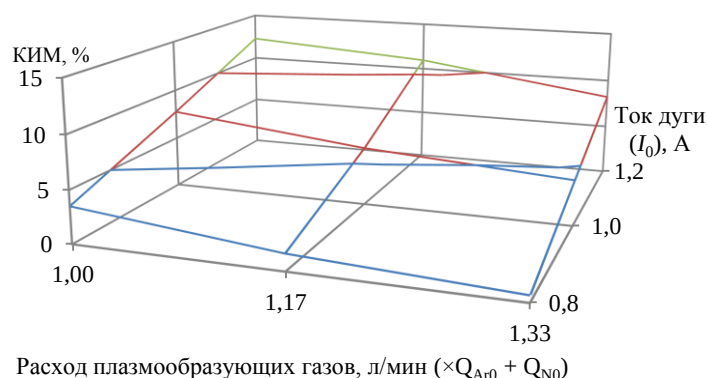


Рис. 6. Коэффициент использования материала (КИМ) во второй итерации

В результате варьирования значений тока дуги и суммарного расхода плазмообразующих газов в определенном соотношении при фиксации остальных параметров напыления на уровне базовых значений установлено, что при увеличении суммарного расхода плазмообразующих газов происходит уменьшение КИМ.

Таким образом, для дальнейших исследований базовое значение тока дуги фиксируется на уровне $1,2 \cdot I_0$, а остальные параметры остаются без изменений.

В ходе исследования в третьей итерации проводили варьирование значений дистанции напыления в диапазоне $(0,83-1,17)h_0$ и расхода транспортирующего газа в диапазоне $(0,75-1,25)Q_{тр0}$, все остальные параметры фиксировали в соответствии с их базовыми значениями. Результаты представлены в табл. 5 и 6 и на рис. 7.

Таблица 5

**Привес на образцах в третьей итерации при изменении
дистанции напыления и расхода транспортирующего газа**

Дистанция напыления h , мм	Привес на образцах, г, при расходе транспортирующего газа $Q_{тр}$, л/мин		
	$0,75 \cdot Q_{тр0}$	$1,0 \cdot Q_{тр0}$	$1,25 \cdot Q_{тр0}$
$0,83 \cdot h_0$	0,1682	0,1931	0,1699
$1,0 \cdot h_0$	0,1186	0,1467	0,1389
$1,17 \cdot h_0$	0,1140	0,1292	0,1151

Таблица 6

**Коэффициент использования материала в третьей итерации
при изменении дистанции напыления и расхода транспортирующего газа**

Дистанция напыления h , мм	Коэффициент использования материала, %, при расходе транспортирующего газа $Q_{тр}$, л/мин		
	$0,75 \cdot Q_{тр0}$	$1,0 \cdot Q_{тр0}$	$1,25 \cdot Q_{тр0}$
$0,83 \cdot h_0$	12,70	14,58	12,83
$1,0 \cdot h_0$	8,95	11,07	10,49
$1,17 \cdot h_0$	8,61	9,75	8,69

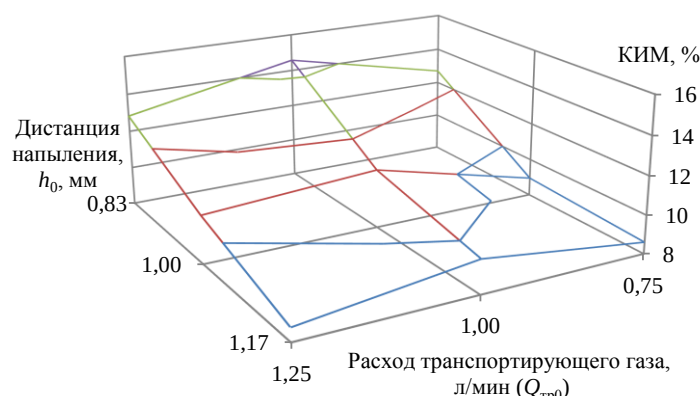


Рис. 7. Коэффициент использования материала (КИМ) в третьей итерации

В результате варьирования значений дистанции напыления и расхода транспортирующего газа при фиксации остальных параметров напыления на уровне базовых значений установлено, что при уменьшении дистанции напыления повышается КИМ, в то время как при изменении значений расхода транспортирующего газа в диапазоне варьирования наблюдаются локальные экстремумы, т. е. оптимальные значения расхода газа.

Таким образом, для дальнейших исследований базовое значение дистанции напыления фиксируется на уровне $0,83h_0$, прочие параметры остаются без изменений.

В целом следует отметить, что выявленные тенденции влияния параметров напыления могут иметь некоторые ограничения:

- увеличение тока дуги ограничивается возможностями источника питания и ограничением энергетики процесса из-за недопустимости перегрева напыляемой детали;
- уменьшение соотношения расходов плазмообразующих газов аргона и азота ограничивается возможностью выхода из строя плазмотрона при недостатке основного плазмообразующего газа аргона ввиду его склонности «укорачивать» длину электрической дуги между электродом и соплом;
- уменьшение суммарного расхода плазмообразующих газов аргона и азота ограничивается возможностью выхода из строя плазмотрона за счет перегрева газовой смеси;
- уменьшение дистанции напыления ограничивается процессом перемещения плазмотрона (взаимное расположение детали и плазмотрона, геометрическая форма поверхности напыляемой детали) и возможностью перегрева напыляемой детали из-за воздействия плазменной струи.

Проведены исследования влияния технологических свойств порошкового материала на процесс его нанесения методом плазменного напыления. С этой целью проведено разделение исходного порошкового материала на пять более узких фракций в соответствии со стандартными размерами ячеек сеток для просеивания по ГОСТ 6613–86, мкм: 50–63, 63–80, 80–100, 100–125, 125–140. Проведен процесс нанесения керамического слоя покрытия состава $ZrO_2-7\%$ (по массе) Y_2O_3 из порошковых материалов узких фракций по скорректированным базовым режимам. Результаты расчета КИМ представлены в табл. 7.

Таблица 7

Коэффициент использования материала (КИМ) для разного диапазона фракций

Диапазон фракции, мкм	Среднее значение диапазона фракции, мкм	КИМ, %
50–63	56,5	28,75
63–80	71,5	16,61
80–100	90	10,20
100–125	112,5	7,62
125–140	132,5	4,92

В результате исследования показано, что КИМ при нанесении покрытия методом плазменного напыления тем выше, чем меньше фракция используемого порошкового материала. С целью анализа полученных результатов проведена их аппроксимация методом наименьших квадратов [18]. Предположим, что функция зависимости КИМ (η) от среднего значения диапазона фракции (D) имеет вид $\eta(D) = a \cdot D^b$, после чего логарифмированием приводится к виду $y(x) = ax + b$:

$$\ln(\eta(D)) = b \cdot \ln D + \ln a.$$

Далее коэффициенты a и b вычисляются по формулам [16]

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2},$$

$$a = \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \right),$$

где $x_i = \ln D_i$, $y_i = \ln \eta_i$.

Достоверность аппроксимации определяется коэффициентом детерминации R^2 , который в свою очередь является квадратом коэффициента корреляции r :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \eta(D_i))^2}{\sum_{i=1}^n \left(\eta_i - \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{n} \right)^2},$$

$$r = \sqrt{R^2},$$

где $\eta(D_i)$ – значение функции аппроксимирующей зависимости в точке D_i .

Коэффициент корреляции r характеризует тесноту связи экспериментальных параметров с уравнением регрессии. По шкале Чеддока значения $0,7 \leq r \leq 0,9$ соответствуют высокой корреляционной связи, при $0,9 \leq r \leq 0,99$ – очень высокой.

В результате вычислений аппроксимирующая зависимость КИМ от среднего значения диапазона фракции имеет вид $\eta(D) = 86366,7 \cdot D^{-1,995}$ при $R^2 = 0,993$, $r = 0,996$.

Графический результат вычислений представлен на рис. 8.

При проведении практического эксперимента и его аналитической обработке установлено, что с очень высокой точностью коэффициент использования керамического порошкового материала при плазменном напылении обратно пропорционален квадрату среднего значения диапазона фракции в пределах от 50 до 150 мкм. При этом речь идет о порошковом материале, изготовленном одним методом, имеющим одинаковый химический состав и форму частиц.

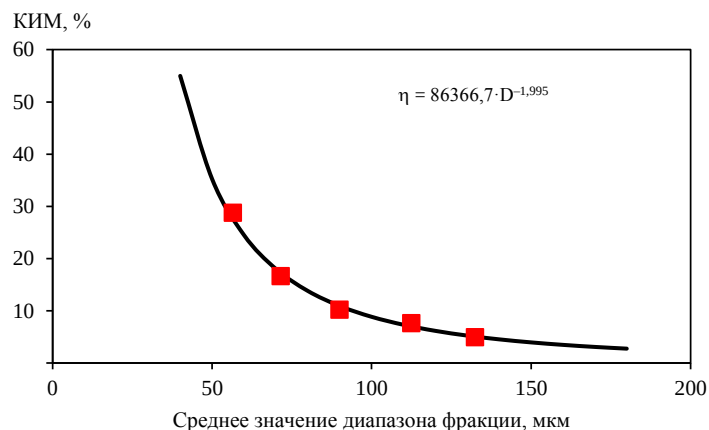


Рис. 8. Зависимость коэффициента использования материалов (КИМ) от среднего значения диапазона фракции

Заключения

При проведении исследований влияния параметров нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия состава $ZrO_2-7\%$ (по массе) Y_2O_3 методом плазменного напыления на производительность технологического процесса получена зависимость КИМ от параметров напыления. Установлено, что к повышению значений КИМ при плазменном напылении приводит:

- увеличение тока дуги, однако его увеличение ограничивается возможностями источника питания и ограничением энергетики процесса из-за недопустимости перегрева напыляемой детали;
- уменьшение соотношения расходов плазмообразующих газов аргона и азота, однако его уменьшение ограничивается возможностью выхода из строя плазматрона при недостатке основного плазмообразующего газа аргона ввиду его склонности «укорачивать» длину электрической дуги между электродом и соплом;
- уменьшение суммарного расхода плазмообразующих газов аргона и азота, однако его уменьшение ограничивается возможностью выхода из строя плазматрона вследствие перегрева газовой смеси;
- уменьшение дистанции напыления, однако ее уменьшение ограничивается процессом перемещения плазматрона (взаимное расположение детали и плазматрона, геометрической формы поверхности напыляемой детали) и возможностью перегрева напыляемой детали из-за воздействия плазменной струи;
- уменьшение фракционного состава порошкового материала. С очень высокой точностью коэффициент использования керамического порошкового материала при плазменном напылении обратно пропорционален квадрату среднего значения диапазона фракции в пределах от 50 до 150 мкм. При этом речь идет о порошковом материале, изготовленном одним методом, имеющим одинаковый химический состав и форму частиц.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий методом плазменного напыления.

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

Список источников

1. Хасуй А. Техника напыления / пер. с яп. С.Л. Масленникова; под ред. В.С. Блохина, Е.В. Мельникова. М.: Машиностроение, 1975. 288 с.

2. Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др. Современные теплозащитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей и оборудование для их получения // Наукові нотатки. 2011. № 31. С. 92.
3. Gurrappa I., Sambasiva Rao A. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines // Surface Coatings Technol. 2006. No. 201. P. 3016. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.026.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
5. Тренингов И.А., Заводов А.В., Петрушин Н.В. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, синтезированного методом селективного лазерного сплавления, после высокотемпературных механических испытаний // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-57-65.
6. Лощинин Ю.В., Будиновский С.А., Размахов М.Г. Теплопроводность теплозащитных легированных оксидами РЗМ покрытий $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных магнетронным нанесением // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
7. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
8. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
9. Kablov E.N., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ system studied by the high-temperature mass spectrometric method // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2018. Vol. 32. No. 9. P. 686–694.
10. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Горлов Д.С., Журавлева П.Л. Исследование влияния подготовки поверхности и асистируемого осаждения на структуру и свойства эрозионно-стойкого ионно-плазменного покрытия // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-62-73.
11. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating // Science and Technology of Advanced Materials. 2003. No. 4. P. 153. DOI: 10.1016/S1468-6996(03)00009-3.
12. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2013. 406 с.
13. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление / пер. с яп. В.Н. Попова; под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
14. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
15. Газотермическое напыление: учеб. пособие / под общ. ред. Л.Х. Балдаева. М.: Маркет ДС, 2007. 344 с.
16. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование: учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1992. 432 с.
17. Сидоров А.И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М.: Машиностроение, 1987. 192 с.
18. Кибзун А.И., Горянова Е.Р., Наумов А.В., Сиротин А.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. Базовый курс с примерами и задачами. М.: Физматлит, 2002. 224 с.

References

1. Hasui A. *Spraying technique*. Ed. V.S. Blokhin, E.V. Melnikov. Moscow: Mashinostroyeniye, 1975, 288 p.
2. Grechanyuk N.I., Kucherenko P.P., Grechanyuk I.N. et al. Modern heat-shielding coatings for gas turbine engine blades and equipment for their production. *Naukovi notatki*, 2011, no. 31, p. 92.

3. Gurrappa I., Sambasiva Rao A. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines. *Surface Coatings Technol*, 2006, no. 201, pp. 3016. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.026.
4. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Svetlov I.L. Highly efficient cooling of GTE hot section blades. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
5. Treninkov I.A., Zavodov A.V., Petrushin N.V. Research of crystal structure and microstructure of the ZhS32-VI nickel-base superalloy synthesized by selective laser fusion method, after high-temperature mechanical tests. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-57-65.
6. Loshchinin Yu.V., Budinovskiy S.A., Razmakhov M.G. Heat conductivity of heat-protective coatings ZrO_2 – Y_2O_3 alloyed by REM oxides obtained by magnetron application. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
7. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system Gd_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 and Sm_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 . *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
8. Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G. et al. *Physical and chemical properties of oxides: a reference book*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p.
9. Kablov E.N., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the La_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 system studied by the high-temperature mass spectrometric method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, vol. 32, no. 9, pp. 686–694.
10. Aleksandrov D.A., Muboyadzhyan S.A., Zhuravleva P.L., Gorlov D.S. Investigation of the effect of surface preparation and ion-assisted deposition on the structure and properties of erosion-resistant ion-plasma coating. *Trudy VIAM*, 2018, no. 10 (70), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-62-73.
11. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, no. 4, pp. 153. DOI: 10.1016/S1468-6996(03)00009-3.
12. Sosnin N.A., Ermakov S.A., Topolyansky P.A. *Plasma technologies. Guide for engineers*. St. Petersburg: Publishing house of Polytech. Univ., 2013, 406 p.
13. Hasui A., Morigaki O. *Surfacing and spraying*. Trans. from Japanese. Ed. V.S. Stepin, N.G. Shesterkin. Moscow: Mashinostroenie, 1985, 240 p.
14. Kudinov V.V. *Plasma coatings*. Moscow: Nauka, 1977, 184 p.
15. *Thermal spraying: textbook*. Ed. L.H. Baldaev. Moscow: Market DS, 2007, 344 p.
16. Kudinov V.V., Bobrov G.V. *Spray coating. Theory, technology and equipment: textbook for universities*. Moscow: Metallurgiya, 1992, 432 p.
17. Sidorov A.I. *Restoration of machine parts by spraying and welding*. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 192 p.
18. Kibzun A.I., Goryanova E.R., Naumov A.V., Sirotin A.N. *Theory of Probability and Mathematical Statistics. Basic course with examples and tasks*. Moscow: Fizmatlit, 2002, 224 p.

Информация об авторах

Артемченко Никита Игоревич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Татарников Сергей Владимирович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Nikita I. Artemenko, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey V. Tatarnikov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 05.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.12.2022.

The article was submitted 05.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 12.12.2022.

Научная статья

УДК 620.197

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ (обзор)А.В. Лосев¹

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

Аннотация. Представлен обзор разработок и научных публикаций в области защитных покрытий на основе гомополимера винилиденфторида и его сополимеров. Описаны химические свойства полимера, полиморфные модификации, его особенности растворимости и свойства получаемых дисперсий в среде органических растворителей. Приведены основные преимущества и недостатки получаемых защитных покрытий. Представлены результаты исследований по модификации дисперсий поливинилиденфторида неорганическими наполнителями и получению супергидрофобных покрытий.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), полимерное покрытие, фторополимеры, лакокрасочные покрытия, адгезия, химическая стойкость, фторолефины

Для цитирования: Лосев А.В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.

Scientific article

PROPERTIES AND FEATURES OF PROTECTIVE COATINGS BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND ITS COPOLYMERS (review)A.V. Losev¹

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

Abstract. A review of developments and scientific publications in the field of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and vinylidene fluoride copolymers is presented. Chemical properties of the polymer, its polymorphic modifications, peculiarities of dissolution and properties of obtained dispersions in the environment of organic solvents are described. Advantages and disadvantages of obtained protective coatings are given. A review of research results on modification of polyvinylidene fluoride dispersions with inorganic fillers and preparation of superhydrophobic coatings is presented.

Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF) coatings, polymer coating, fluoropolymers, paint coatings, adhesion, chemical resistance, fluoroolefins

For citation: Losev A.V. Properties and features of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and its copolymers (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.

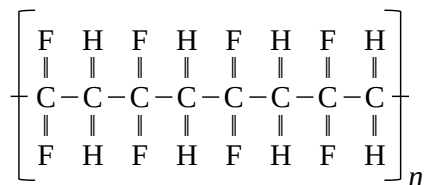
Введение

Органические покрытия широко используются для защиты от коррозии черных и цветных металлов, а также от воздействия факторов внешней среды [1]. В авиастроении одним из важнейших критериев для материала является срок его эксплуатации, поскольку полимерные композиционные материалы активно подвергаются разрушению под действием различных природных факторов [2, 3]. Покрытия на основе

фторолефинов характеризуются высокой атмосферостойкостью, а лакокрасочные материалы, содержащие поливинилиденфторид (ПВДФ) в качестве связующего, могут эксплуатироваться в течение нескольких лет на открытом воздухе без изменения механических свойств. При этом ПВДФ обладает высоким коэффициентом светопропускания, чем обусловлено его массовое применение в строительстве в качестве защитного материала для стеклянных и металлических конструкций. Поливинилиденфторид – один из фторполимеров с самой низкой стоимостью.

Аэрокосмическая промышленность является крупным потребителем конечных продуктов на основе фторолефинов. Различные компоненты самолетов, двигатели, роторы и другие механические детали требуют твердых износостойких покрытий, способных выдерживать высокие температуры [4]. В авиастроении ПВДФ может применяться в качестве защитного слоя для внутренней отделки воздушных судов, как термопласт с пониженной горючестью [5].

Поливинилиденфторид (фторопласт Ф-2, Ф-2М) представляет собой аморфно-кристаллический полимер, получаемый суспензионной или эмульсионной полимеризацией, имеет показатель текучести расплава 2,0–10,0 г/10 мин, температуру плавления 171–178 °С и температуру стеклования –40 °С. Структура молекулы ПВДФ (см. рисунок) – зигзагообразной конфигурации (α -модификация): чередующиеся высокополярные группы –CF₂– образуют пространственный барьер, не позволяя сторонним атомам проникнуть в структуру основной цепи.



Структурная формула поливинилиденфторида

Максимальную скорость потери массы при нагреве ПВДФ, по данным термогравиметрического анализа [6], наблюдают при температуре ~460 °С; наиболее интенсивное выделение фтора происходит в довольно узком интервале температур – от 415 до 515 °С. Поливинилиденфторид гораздо менее термоустойчив по сравнению с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) (см. таблицу). При этом ПВДФ значительно легче растворяется и поддается механической переработке по сравнению с ПТФЭ вследствие высокой кристалличности и жесткости основной цепи последнего. Покрытия, изготавливаемые с использованием суспензий ПТФЭ, имеют высокую пористость, поэтому возникают трудности в получении необходимой толщины.

Температурные, механические и электрические свойства
фторполимеров, используемых в покрытиях

Свойства	Метод по стандарту	Значение свойств для фторполимеров			
		политетрафторэтилен	поливинилиденфторид	поливинилфторид	политрифторхлорэтилен
Температура непрерывного использования, °С	UL-Sub 94	260	120	120	120
Температура плавления, °С	ASTM D4591	320–340	155–195	190	210–215
Вязкость расплава, Па·с	–	10 ¹⁰ –10 ¹²	0,2–17·10 ³	–	1–10
Удельная плотность, г/см ³	ASTM D792	2,14–2,22	1,78	1,37–1,39	2,1–2,18
Удлинение при разрыве, %	ASTM D638	300–550	250–500	90–250	80–250
Модуль упругости при растяжении, МПа	ASTM D638	550	1040–2070	2100–2600	1300–1800
Диэлектрическая прочность, кВ/мм	ASTM D149	19,7	63–67	20	48
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	ASTM D257	>10 ¹⁸	>10 ¹⁴	>10 ¹³	>10 ¹⁸

Получение защитных покрытий и их модификация

Покрытия из фторполимеров получают обычно двумя основными методами нанесения. Первый – мокрое распыление водных дисперсий фторполимерных смол с последующей термообработкой при температурах 260–360 °С [7]: данный метод позволяет получить пленку толщиной до 1 мм. Второй метод – электростатическое осаждение через специальное распылительное устройство, при котором порошок распыляется на заземленную заготовку. Используется также еще один метод нанесения – термическое напыление, при котором порошковый материал наносится уже в расплавленном состоянии, однако при данном способе предъявляются особые требования к размеру частиц и их распределению. В лакокрасочной промышленности в качестве пленкообразователей используют сополимеры ПВДФ, трифторхлорэтилена, трифторэтилена и гексафторпропилена. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны фторопластовые лакокрасочные материалы марок ВЭ-46, ФП-566, ФП-5105 и ФП-5182 [8]. Атмосферостойкая эмаль ВЭ-46 способна выдерживать срок эксплуатации до 2 лет без изменения защитных свойств в условиях влажного климата, с повышенным содержанием SO_2 в атмосфере. В работе [9] показана сохраняемость декоративных свойств данной эмали по сравнению с эпоксидной (ЭП-140) и акрилстирольной эмалями (АС-1115). Эмаль ФП-5105 не имеет аналогов по сочетанию влагозащитных свойств и теплостойкости, применяется для защиты элементов конструкций из полимерных композиционных материалов в сверхзвуковых летательных аппаратах [10]. Известна также эмаль ФП-1414 производства компании ЗАО «НПК ЯрЛИ» с содержанием не менее 70 % (по массе) ПВДФ.

В настоящее время ПВДФ-покрытия наряду с полиэтиленовыми и полиэтилен-терефталатными лакокрасочными составами активно применяются в окраске листов металла по технологии рулонного металлопроката (coil coating) с помощью валковых машин на автоматизированных линиях с последующей стадией отверждения. Данная технология позволяет предельно точно контролировать толщину покрытия по сравнению с традиционным пневматическим напылением. Поливинилиденфторид также используется в составах порошковых покрытий, в том числе наносимых методом газопламенного напыления. Одним из крупнейших разработчиков порошковых (Ф-30ПС, Ф-2М, Ф-4МБП и др.) и лаковых композиций (ЛФ-32Л, ЛФ-42Л, ЛФ-32ЛНХ и др.) для получения защитных покрытий из фторопластов является предприятие ОАО «Пластполимер».

Для улучшения адгезионных свойств полимерного покрытия используют ПВДФ в смеси с эпоксидными и акриловыми смолами (например, с полиметилметакрилатом (ПММА)) с различным их содержанием. Адгезия лакокрасочных покрытий к подложке повышается по мере увеличения молекулярной массы эпоксидной смолы [11]. При таком соотношении ПВДФ и ПММА, как 60:40 % (по массе), покрытие имеет наибольшую коррозионную устойчивость при нанесении на углеродистую сталь [12, 13].

Поливинилиденфторид растворим в ограниченном числе органических растворителей, таких как диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, метилпирролидон, метилэтилкетон, толуол и тетрагидрофуран. Активными растворителями, которые способны растворять ПВДФ при комнатной температуре, являются амиды, фосфаты, высшие кетоны и дисперсии, обладающие высокой вязкостью. Неактивными растворителями являются спирты, гликолевые эфиры и нитросоединения. Диметилацетамид и 1-метил-2-пирролидон образуют наиболее стабильные бесцветные растворы, в то время как растворы на основе диметилформамида и диметилсульфоксида подвергаются гелеобразованию [14]. Однако наиболее часто приготовление раствора путем перемешивания проводят в диметилформамиде при температурах ~ (60–120) °С. В работах [15, 16] установлено, что в дисперсии ПВДФ в толуоле сильно снижается вязкость раствора с увеличением содержания ПММА, обратная зависимость наблюдается при использовании изофорона. Дисперсии ПВДФ или его сополимера с тетрафторэтиленом,

содержащие высококипящие растворители (диметилсульфоксид, триэтилфосфат, диэтилформамид и др.), характеризуются невысокой стабильностью при хранении, кроме того, наблюдается остаточное содержание растворителя в конечной пленке. В патенте [17] приводится сравнительная характеристика рецептур органодисперсий ПВДФ в смеси амидных растворителей со спиртами, устойчивых к расслаиванию.

Модификация фторуглеродных покрытий неорганическими наночастицами позволяет значительно улучшить антикоррозионные характеристики. Во-первых, неорганические частицы нанонаполнителя могут эффективно заполнять микроструктуру, образующуюся в процессе отверждения органических покрытий. Во-вторых, наночастицы выполняют функцию точек физического сшивания, что может улучшать пленкообразующие свойства и адгезию между органическим покрытием и подложкой. В-третьих, добавление неорганических наночастиц также может снизить скорость проникновения агрессивной среды и улучшить коррозионную стойкость покрытия [18]. Покрытия на основе ПВДФ прозрачны для ультрафиолетового излучения, поэтому оно воздействует на нижележащие слои. Для достижения долговечности покрытия используют наполнители: диоксид титана (рутильная модификация), слюду и чешуйчатый алюминий. Известна экранирующая композиция на основе ПВДФ с одностенными углеродными нанотрубками в смеси с содержанием 0,01–10 % (по массе) таких растворителей, как диметилсульфоксид и диметилацетамид [19]. Результат применения подобной полимерной пленки заключается в повышении способности к экранированию от электромагнитного излучения. В качестве компатибилизатора при использовании графеновых наполнителей может выступать полиметилметакрилат [20], за счет делокализованных π -связей графена с π -связями ПММА. Кроме того, ПВДФ термодинамически совместим с ПММА, следовательно, удастся достичь однородной дисперсии. С другой стороны, молекулярная и супрамолекулярная структура, а также подвижность цепи ПВДФ изменяются в присутствии цепей ПММА из-за взаимодействия $C=O$ -групп ПММА и CH_2 -групп ПВДФ.

Основные промышленно выпускаемые фторкаучуки СКФ-32 и СКФ-26 являются сополимерами винилиденфторида и также активно применяются в качестве антикоррозионных лакокрасочных покрытий. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны эрозионностойкие эмали марок КЧ-5185 и КЧ-5230, которые могут использоваться для защиты конструкций из полимерных композиционных материалов. В работе [21] приведены результаты влияния дисперсных наполнителей на скорость термоокислительной деструкции. Установлено, что такие дисперсные наполнители, как диоксид титана и оксид цинка, оказывают противоположное воздействие на значение потери массы при термоокислении для каучуков СКФ-32 и СКФ-26. На основе фторкаучука СКФ-26 и фторопласта Ф-42 получено фотокаталитическое покрытие для резиноканевых материалов [22] при введении наноразмерного диоксида титана анатазной модификации. Однако фотокаталитические свойства данного материала снижаются при уменьшении содержания наноразмерного наполнителя: оптимальным являлось его содержание по отношению к полимерной композиции как 1:4 мас.ч.

В работе [23] использован низкомолекулярный каучук марки СКФ-26 ОНМ (аналог Элафтор-2000) и синтезированный низкомолекулярный олигомер на основе винилиденфторида и гексафторпропилена. В результате получено покрытие с улучшенными физико-механическими свойствами. В патенте [24] рассмотрено изготовление тройных низкомолекулярных сополимеров, отверждаемых при комнатной температуре, представляющих собой вязкотекучие жидкости. Соплимеры с относительной молекулярной массой >4500 не могут использоваться без растворителя при создании лакокрасочных материалов. Подобные сополимеры образуют вулканизаты с невысокими физико-механическими свойствами (предел прочности при разрыве $<1,56$ МПа при растяжении ~ 300 %).

Получение супергидрофобных и антикоррозионных покрытий

Поливинилиденфторид широко применяется для создания супергидрофобных покрытий. Краевой угол смачивания капель воды для такого материала должен составлять >150 градусов, а гистерезис угла смачивания <3 градусов [25]. В зависимости от выбранного неорганического наполнителя (например, оксидов SiO_2 , ZnO , TiO_2 и др.) в различной степени изменяется шероховатость поверхности. Однако одним из наиболее используемых наполнителей при создании гидрофобных покрытий является аэросил (пирогенный диоксид кремния), поскольку имеет большое количество гидроксильных групп на поверхности. Так, в работе [26] использован аэросил, модифицированный разными массовыми концентрациями триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана, который затем введен в 7%-ный раствор ПВДФ в диметилформамиде. В результате подобной модификации шероховатость поверхности увеличивается до определенного содержания триметилхлорсилана: 30 % (по массе). В случае гексаметилдисилазана краевой угол смачивания линейно растет с увеличением концентрации последнего. Химически осажденный карбонат кальция придает органическим покрытиям непрозрачность и повышенную гладкость [27]. При добавлении частиц карбоната кальция (CaCO_3) в растворенный ПВДФ (марки Kynar[®] Film компании ATOFINA) [28] получено высокогидрофобное покрытие с краевым углом смачивания 153 ± 2 градуса (по сравнению с исходным, без наполнителя: 108 ± 3 градуса). Поливинилиденфторид находит применение при получении антикоррозионных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в качестве поверхностного слоя [29] путем погружения в раствор N-метил-2-пирролидона. При трехкратном нанесении на оксидированный слой сплава магния плотность тока коррозии снижается в 4 раза по сравнению со значениями для сплава без фторполимерного покрытия. Разработан также подобный способ получения супергидрофобного ПЭО-покрытия на сплаве алюминия с применением ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) с соотношением УПТФЭ к ПВДФ как 1:(1–5). Микрочастицы УПТФЭ в силу несколько различающихся размеров формируют выраженную многоуровневую шероховатость, которая, в свою очередь, значительно увеличивает гидрофобные свойства поверхности [30]. Максимальный краевой угол смачивания достигал значения $160 \pm 3,8$ градуса при общей толщине покрытия 63 мкм. В работе [31] получено ПВДФ-покрытие с антиобледенительными свойствами путем диспергирования гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) в растворе N,N-диметилформамида. После сушки в течение 48 ч при температуре 80°C получено супергидрофобное покрытие с краевым углом смачивания $156 \pm 1,9$ градуса, а угол скольжения составил 2 градуса. Авторы объясняют процесс образования пористой структуры следующим образом: гидрокарбонат аммония (NH_4HCO_3) имеет низкую температуру разложения ($\sim 60^\circ\text{C}$). В процессе сушки покрытия он разлагался на NH_3 , H_2O и CO_2 . Непрерывное улетучивание этих компонентов привело к образованию множества пор в пленке ПВДФ.

Полиморфные модификации и пьезоэлектрические свойства ПВДФ

Поливинилиденфторид, обладая химической стойкостью и стойкостью к ультрафиолетовому излучению, применяется в качестве пьезоэлектрика и пьезоэлектрика, имеет спонтанную поляризацию и высокую диэлектрическую проницаемость: 8,9–12,2. Для ПВДФ характерно явление полиморфизма (т. е. возможность формирования различных кристаллических модификаций), а также формирование трех основных видов конформаций: α -TTTT (транс-транс-транс-транс), β -TGTG' (транс-гош-транс-гош'), γ -T3GT3G' (транс-транс-транс-гош-транс-транс-гош'). Полиморфные состояния ПВДФ отличаются видами конформаций и их взаимной упаковкой. Так, все три описанные ранее конформации обеспечивают полярность макромолекулярной цепи

за счет суммарного дипольного момента. Максимальным дипольным моментом обладает цепь в конформации ТТТТ, α -модификация ПВДФ единственная не проявляет пьезо- и пьезоэлектрических свойств. Когда кристаллическая конформация ПВДФ представляет собой β -модификацию, полимер обладает превосходными диэлектрическими и ферроэлектрическими свойствами [32]. В связи с этим особое внимание уделяется изучению полиморфизма ПВДФ [33], поскольку особый интерес представляет получение его электроактивной β -фазы исходя из условий кристаллизации из раствора (меняются тип растворителя, температура отжига и давление при получении пленок).

Так, в работе [34] показан полиморфный переход α -фазы в β - и γ -фазы путем отжига полимерного покрытия (в растворе диметилсульфоксида). Установлено, что полярные β - и γ -фазы образуются преимущественно при температуре 180 °С.

Заключения

В данной статье рассмотрены исследования по получению композиций полимерных покрытий на основе ПВДФ, который имеет различные области применения, основанные на его механических, химических и электрических свойствах. Поливинилиденфторид в первую очередь находит применение как термопласт для производства изделий для химической промышленности (трубки, клапаны, мембраны, оболочки и т. д.). Данные научно-технической литературы свидетельствуют о том, что зачастую используются совершенно разные условия получения покрытий и пленок на основе ПВДФ, в частности тип растворителя, продолжительность и температура термической обработки (сушки) и т. д. В последнее время расширяются сферы применения фторолефинов, в частности и ПВДФ, куда можно включить лакокрасочные материалы, различные амфифильные, оптические, антиобледенительные, антинакипные композиционные покрытия и антикоррозионные составы.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Сб. тез. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. С. 24.
4. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of acephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // Progress in Aerospace Sciences. 2019. Vol. 105. P. 74–97.
5. Шульдешов Е.М., Назаров И.А., Иванов М.С., Донских И.Н. Декоративно-отделочные материалы для стеновых панелей пассажирского салона и кабины экипажа воздушных судов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 11 (93). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-38-47.
6. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М. и др. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 2. С. 394–398.
7. Leivo E., Wilenius T., Kinos T. et al. Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings // Progress in Organic Coatings. 2004. Vol. 49. P. 69–73.
8. 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: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
9. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе фторопласта и особенности его деструкции // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.

10. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. LI. № 3. С. 30–44.
11. 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://journal.viam.ru> (дата обращения: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
12. Yun H.K., Yong S.K., Min Y.S., Myung J.M. Corrosion Protection Performance of PVDF/PMMA-Blended Coatings by Electrochemical Impedance Method // Journal Electrochemical Science and Technology. 2018. Vol. 9. No. 1. P. 1–8.
13. Wood K.A., Tanaka A., Zheng M., Garcia D. 70 % PVDF Coatings for Highly Weatherable Architectural Coatings // Arkema Inc. 2005. URL: https://www.researchgate.net/publication/238712168_70_PVDF_Coatings_for_Highly_Weatherable_Architectural_Coatings (дата обращения: 03.08.2022).
14. Sonnendecker A., Crouse P.L. PVDF coatings: Solvent compatibility and the effect of plasticisers on the morphology, physical and mechanical properties of high molecular-weight PVDF // Фторполимеры: исследования, проблемы производства, новые области применения: сб. тезисов Междунар. конф. (Киров, 14–17 окт. 2019 г.). Киров: Изд-во Вятск. гос. ун-та, 2020. С. 55–59.
15. Костицын А.В., Голиков И.В., Куликова О.А. Влияние концентрации сеткообразующего компонента на свойства полимерных смесей на основе поливинилиденфторида // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 8. С. 82–84.
16. Костицын А.В., Голиков И.В., Сахаров Л.А. Влияние полиметилметакрилата на реологические свойства дисперсий поливинилиденфторида в органических растворителях различной природы // Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 4. С. 77–78.
17. Органодисперсия фторполимера: пат. 2047625 Рос. Федерация; заявл. 02.07.82; опубл. 10.11.95.
18. McKeen L.W. Fluorinated coatings and finishes handbook: the definitive user's guide and data-book. William Andrew Inc., 2006. 367 p.
19. Экранирующая полимерная пленка и способ ее получения: пат. 2705967 Рос. Федерация; заявл. 23.05.18; опубл. 12.11.19.
20. Mohamdi S., Sharifi-Sanjani N., Foyouhi A. Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend // Journal of Polymer Research. 2013. Vol. 20. No. 46. P. 1–10.
21. Кондрашов Э.К., Малова Н.Е. Лакокрасочные покрытия на основе сополимеров трифторхлорэтилена // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
22. Фотокаталитическое покрытие защитного резиноктаневого материала: пат. RU 2622439C2; заявл. 13.10.15; опубл. 15.06.17.
23. Чернявский Г.Г., Баранец И.В., Пурцеладзе В.И., Емельянов Г.А. Смесевые композиции на основе низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и определение физико-механических свойств их вулканизатов // Молодой ученый. 2014. № 14.1 (73.1). С. 48–50.
24. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу: пат. RU 2432366C1; заявл. 09.04.10; опубл. 27.10.11.
25. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1 (26). С. 29–34.
26. Nam K.L., Young H.K., Tae G.I. et al. Analysis of PVDF Coating Properties with Addition of Hydrophobically Modified Fumed Silica // Corrosion science and technology. 2019. Vol. 18. No. 6. P. 232–242.
27. 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.
28. Liling Y., Ke W., Lin Y. Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings // Journal of Material Science Letters. 2003. Vol. 22. P. 1713–1717.
29. Способ получения антикоррозионного износостойкого покрытия на сплавах магния: пат. 2617088 Рос. Федерация; заявл. 18.02.16; опубл. 19.04.17.

30. Способ получения защитных супергидрофобных покрытий на сплавах алюминия: пат. 2617088 Рос. Федерация; заявл. 29.06.21; опубл. 13.05.22.
31. Chaoyi P., Suli X., Zhiqing Y. et al. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 259. P. 764–768.
32. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. No. 25. P. 15382–15389.
33. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 10. С. 936–987.
34. Кочервинский В.В. Структурообразование в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 6. С. 1016–1018.

References

1. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, p. 24.
4. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of acephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 2019, vol. 105, pp. 74–97.
5. Shuldeshev E.M., Nazarov I.A., Ivanov M.S., Donskih I.N. Decoratively finishing materials for wall panels of passenger cab and the crew cockpit of air vehicles (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-38-47.
6. Zhivulin B.E., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M. Synthesis and properties of products of high-temperature heat treatment of polyvinylidene fluoride. *Fizika tverdogo tela*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 394–398.
7. Leivo E., Wilenius T., Kinos T. et al. Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 49, pp. 69–73.
8. 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 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
9. Pavlov A.V., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Merkulova Yu.I. Climatic tests of paint coating based on fluoroplastic and features of its destruction. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
10. Beider E.Ya., Donskoy A.A., Zhelezina G.F. and others. Experience in the use of fluoropolymer materials in aviation technology. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008, vol. LII, no. 3, pp. 30–44.
11. 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 03, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
12. Yun H.K., Yong S.K., Min Y.S., Myung J.M. Corrosion Protection Performance of PVDF/PMMA-Blended Coatings by Electrochemical Impedance Method. *Journal Electrochemical Science and Technology*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 1–8.
13. Wood K.A., Tanaka A., Zheng M., Garcia D. 70 % PVDF Coatings for Highly Weatherable Architectural Coatings. Available at: https://www.researchgate.net/publication/238712168_70_PVDF_Coatings_for_Highly_Weatherable_Architectural_Coatings (accessed: August 03, 2022).
14. Sonnendecker A., Crouse P.L. PVDF coatings: Solvent compatibility and the effect of plasticisers on the morphology, physical and mechanical properties of high molecular-weight PVDF. *Fluoropolymers: research, production problems, new applications: coll. abstracts of the Intern. conf.* Kirov: Publishing House of Vyatsk State Univ., 2020, pp. 55–59.
15. Kostitsyn A.V., Golikov I.V., Kulikova O.A. Influence of the concentration of the network-forming component on the properties of polymer mixtures based on polyvinylidene fluoride. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 52, no. 8, pp. 82–84.

16. Kostitsyn A.V., Golikov I.V., Sakharov L.A. Influence of polymethyl methacrylate on the rheological properties of polyvinylidene fluoride dispersions in organic solvents of various nature. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 51, no. 4, pp. 77–78.
17. *Fluoropolymer organodispersion*: pat. 2047625 Rus. Federation; filed 02.07.82; publ. 10.11.95.
18. McKeen L.W. *Fluorinated coatings and finishes handbook*: the definitive user's guide and data-book. William Andrew Inc., 2006, 367 p.
19. *Screening polymer film and method for its production*: pat. 2705967 Rus. Federation; filed 23.05.18; publ. 12.11.19.
20. Mohamdi S., Sharifi-Sanjani N., Foyouhi A. Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend. *Journal of Polymer Research*, 2013, vol. 20, no. 46, pp. 1–10.
21. Kondrashov E.K., Malova N.E. Paint coatings based on copolymers of trifluorochloroethylene. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
22. hotocatalytic coating of protective rubber-fabric material: pat. RU 2622439C2; filed 13.10.15; publ. 15.06.17.
23. Chernyavsky G.G., Baranets I.V., Purtseladze V.I., Emelyanov G.A. Mixed compositions based on low molecular weight fluoro(co)polymers of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene and determination of the physical and mechanical properties of their vulcanizates. *Molodoy ucheniy*, 2014, no. 14.1 (73.1), pp. 48–50.
24. *Low molecular weight ternary copolymers of vinylidene fluoride and a monomer containing a fluorosulfate group*: pat. RU 2432366C1; filed 09.04.10; publ. 27.10.11.
25. Buznik V.M. Superwaterproof materials on the basis of fluoropolymers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 1, pp. 29–34.
26. Nam K.L., Young H.K., Tae G.I. et al. Analysis of PVDF Coating Properties with Addition of Hydrophobically Modified Fumed Silica. *Corrosion science and technology*, 2019, vol. 18, no. 6, pp. 232–242.
27. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
28. Liling Y., Ke W., Lin Y. Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings. *Journal of Material Science Letters*, 2003, vol. 22, pp. 1713–1717.
29. *Method for obtaining an anticorrosive wear-resistant coating on magnesium alloys*: pat. 2617088 Rus. Federation; filed 18.02.16; publ. 19.04.17.
30. *Method for obtaining protective superhydrophobic coatings on aluminum alloys*: pat. 2617088 Rus. Federation; filed 29.06.21; publ. 13.05.22.
31. Chaoyi P., Suli X., Zhiqing Y. et al. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp. 764–768.
32. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 25, pp. 15382–15389.
33. Kochervinsky V.V. Structure and properties of block polyvinylidene fluoride and systems based on it. *Uspekhi khimii*, 1996, vol. 65, no. 10, pp. 936–987.
34. Kochervinsky V.V. Structure formation in crystallizing ferroelectric polymers. *Fizika tverdogo tela*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 1016–1018.

Информация об авторах

Лосев Андрей Валерьевич, техник,
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ,
admin@viam.ru

Information about the authors

Andrei V. Losev, Technician, NRC «Kurchatov
Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 05.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.10.2022.
The article was submitted 05.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.10.2022.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-90-98

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАСЕЛ

Н.Г. Кравченко¹, В.К. Щекин¹, Е.А. Ефимова¹, Д.В. Жердев¹

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

Аннотация. Проведены эксперименты по определению защитных свойств перспективных консервационных масел в сравнении со штатным маслом К-17. Определены наиболее эффективные консервационные масла, которые можно использовать при разработке рекомендаций для защиты деталей авиационной техники и пересмотре действующей нормативной документации. На основе анализа содержащихся маслорастворимых ингибиторов коррозии в испытанных маслах и механизма их действия выдвинуто предположение по объяснению эффективности того или иного масла.

Ключевые слова: временная противокоррозионная защита, консервационное масло, натурные климатические испытания, защитная способность, маслорастворимый ингибитор коррозии

Для цитирования: Кравченко Н.Г., Щекин В.К., Ефимова Е.А., Жердев Д.В. Защитные свойства консервационных масел // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-90-98.

Scientific article

CONSERVATION OILS PROTECTIVE ABILITY

N.G. Kravchenko¹, V.K. Shchekin¹, E.A. Efimova¹, D.V. Zherdev¹

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

Abstract. Comparative experiments were carried out to determine the protective properties of promising conservation oils in comparison with standard K-17 oil. The most effective conservation oils that can be used in the development of recommendations for the protection of aircraft parts and the revision of current regulatory documentation have been determined. Based on the analysis of the oil-soluble corrosion inhibitors contained in the tested oils and the mechanism of their action, an assumption was made to explain the effectiveness of a particular oil.

Keywords: temporary anticorrosive protection, preservation oil, full-scale climatic tests, protective ability, oil-soluble corrosion inhibitor

For citation: Kravchenko N.G., Shchekin V.K., Efimova E.A., Zherdev D.V. Conservation oils protective ability. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-90-98.

Введение

Производство деталей и узлов в авиационной промышленности включает различные промежуточные операции в пределах одного предприятия. В перерывах между операциями или в процессе обработки, при контрольных операциях, а также при транспортировании и хранении на территории цеха или складе готовой продукции детали и узлы подлежат межоперационной защите. При подготовке к хранению материалов и

изделий авиационной техники выполняют операции по временной противокоррозионной защите, руководствуясь действующей нормативной документацией. Под термином «временная противокоррозионная защита» понимают защиту от коррозии металлов и изделий на время их изготовления, транспортирования, хранения и эксплуатации средствами ингибиторной защиты, удаляемыми перед использованием металлов и изделий по назначению или не требующими удаления, если они не препятствуют их использованию.

Основными критериями выбора консервационных материалов являются способ хранения, состояние защищаемой поверхности, технология применения и упаковки, срок хранения и т. д. В частности, согласно ОСТ 1 90257–77 «Детали и узлы авиационной техники в механических, сборочных цехах и в хранилищах готовых деталей. Межоперационная противокоррозионная защита», детали из углеродистых и малолегированных сталей после механической обработки не допускается хранить без консервации >4 ч. В качестве консервационных материалов предлагается применение консервационных масел и смазок, защитных эмульсий, водных растворов ингибиторов, противокоррозионных бумаг, ингибированных полимерных покрытий и др. При консервации маслом марки К-17 и упаковке в два слоя парафинированной бумаги детали и узлы из углеродистых и малолегированных сталей могут храниться на отапливаемом складе готовой продукции до 2 лет.

Согласно РТМ 1.2.142–2021 «Двигатели, редукторы авиационные и запасные части к ним. Общие требования к временной противокоррозионной защите», в зависимости от макроклиматических районов размещения по ГОСТ 15150–69 (тропический морской, умеренный и холодный климат) и условий хранения (под навесом, открытое или закрытое, отапливаемое или неотапливаемое помещение) сроки хранения запасных деталей при применении масла К-17 в качестве средства временной противокоррозионной защиты при наружной консервации с упаковкой в парафинированную и оберточную бумаги, чехол из полиэтиленовой пленки, а также с использованием силикагеля-осушителя и деревянного ящика могут достигать 10 лет.

Межгосударственный стандарт ГОСТ 9.014–78 регламентирует выбор средств временной противокоррозионной защиты, который включает: консервационные масла, рабочие масла с маслорастворимыми ингибиторами, смазки, водно-восковой состав «Герон», ингибированные полимерные покрытия, смываемые ингибированные покрытия (НГ-222А, Мовиль, ИФХАН-29, МОПЛ-2(3), Оремин, Кабинор, Мольвин-МЛ, Ингибит-С), водорастворимые ингибиторы коррозии (М-1, Н-М-1) [1], а также противокоррозионные бумаги, содержащие летучие ингибиторы коррозии.

Применение консервационных масел является одним из простых и распространенных способов защиты от атмосферной коррозии. В состав консервационного масла чаще всего входит минеральное или синтетическое масло, содержащее различные присадки, в том числе маслорастворимые ингибиторы коррозии, вытесняющие воду с поверхности и образующие на металле адсорбционные (экранирующие) и хемосорбционные пленки [2–4].

Ингибиторы коррозии классифицируют на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые соединения (поверхностно-активные вещества – ПАВ). В состав нефтепродуктов входят противокоррозионные присадки, которые тормозят химическую и электрохимическую коррозию металлов непосредственно самой среды. В состав также добавляют маслорастворимые присадки, уменьшающие скорость коррозии в присутствии электролитов, проникающие из внешней среды к поверхности металлов, т. е. данные присадки улучшают защитные свойства смазочных материалов. Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы маслорастворимых ингибиторов и снижением величины гидрофильно-липофильного баланса ухудшаются поверхностно-активные свойства и, соответственно, защитная способность ПАВ.

При рассмотрении механизма действия маслорастворимых ингибиторов коррозии их принято условно делить на хемосорбционные (доноры электронов – анодного действия, акцепторы – катодного действия) и адсорбционные (экранирующие) ингибиторы, взаимодействие которых с поверхностью металла связано с физическим процессом адсорбции и определяется в основном вандерваальсовым взаимодействием.

Как показано ранее, для наружной и внутренней консервации неокрашенных поверхностей изделий авиационной техники традиционно используют консервационное масло К-17 (по ГОСТ 10877–76). Известно, что данное масло может вызвать потемнение меди и ее сплавов. В настоящее время рынок может предложить множество других консервационных масел, значительно превосходящих по защитным свойствам штатное масло К-17.

Цель данной работы – определение защитной способности перспективных консервационных масел в лабораторных и естественных морских климатических условиях.

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

Материалы и методы

Объектами исследования являются консервационные масла Маякор (ТУ 38.401-58-67-93) и Росойл-700 (ТУ 0253-027-06377289–2000). Штатное консервационное масло К-17 (ГОСТ 10877–76) использовали в качестве объекта сравнения при проведении испытаний. Физико-химические свойства масел представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства консервационных масел

Свойства	Значение свойств для масел		
	Маякор	Росойл-700	К-17 (эталон сравнения)
Кинематическая вязкость при температуре 40 °С, мм/с	37,8	33,7	46,9
Кислотное число, мг КОН/г	0,9	0,3	Отсутствует
Температура вспышки в открытом тигле, °С (не менее)	183	170	180
Содержание воды	Отсутствует		Следы
Содержание механических примесей, % (по массе) (не более)	0,07	0,047	0,07

Испытания по определению защитных свойств консервационных масел проводили в соответствии с ГОСТ 9.054–75 (по методам 1 и 3) на следующих металлах: сталь конструкционная марки 30ХГСА, сталь углеродистая марки Ст. 10, медь марки М1 и алюминиевый сплав марки Д16-Т без покрытий. Шероховатость пластинок находилась в пределах 1,25–0,65 мкм.

Консервационные масла наносили на испытываемые пластинки следующим образом: металлические пластинки, подвешенные на крючки, вертикально погружали на 1 мин в консервационный состав при температуре 20–25 °С, затем пластинку извлекали и выдерживали на воздухе в подвешенном состоянии не менее 1 ч.

Метод 1 предполагает осуществление испытаний в условиях повышенной относительной влажности и температуры с периодической конденсацией влаги на образцах. Испытания проводят в климатической камере по следующему циклическому режиму: при температуре 40±2 °С – в течение 7 ч, при температуре 30±2 °С – в течение 17 ч и при влажности воздуха 98±2 %.

Испытания по методу 3 заключаются в выдерживании металлических пластинок с нанесенными на них консервационными материалами в атмосфере солевого тумана с распылением 5%-ного раствора хлористого натрия при температуре 35±2 °С.

Защитные свойства оценивали по времени появления первого минимального коррозионного очага.

При выборе средств временной противокоррозионной защиты необходимо учитывать характеристику климата и условия хранения. Жесткие условия натурных испытаний позволяют наиболее полно за короткое время установить разницу в защитной эффективности консервационных составов и спрогнозировать их поведение в других районах Российской Федерации [5, 6]. Соответственно, проведение натурных климатических испытаний является целесообразным для определения эффективного по защите консервационного масла [7, 8]. Натурные климатические испытания защитных свойств смазочных материалов проводили в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» [9, 10], расположенном в районе умеренно теплого климата с наличием в атмосфере большого количества хлоридов [11]. Экспозицию образцов осуществляли под навесом для имитации жестких условий хранения. Контроль выполняли ежедневно в течение всей продолжительности испытаний. Определяли время до появления первых очагов коррозионных поражений, а также состояние образцов после экспозиции в течение 6 мес с помощью бинокулярного микроскопа при увеличении $\times 16$.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний по определению защитных свойств консервационных составов в климатической камере (по ГОСТ 9.054–75, методы 1 и 3) представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Защитная способность консервационных масел в соответствии с ГОСТ 9.054–75 (метод 1)

Металл	Время до появления первых признаков коррозии, цикл, для масел		
	Маякор	Росойл 700	К-17 (эталон сравнения)
Сталь конструкционная 30ХГСА	65	54	50
Медь М1	30	25	24
Алюминиевый сплав Д16-Т	>75	>75	75

Таблица 3

Защитная способность консервационных масел в соответствии с ГОСТ 9.054–75 (метод 3)

Металл	Время до появления первых признаков коррозии, сут, для масел		
	Маякор	Росойл 700	К-17 (эталон сравнения)
Сталь конструкционная 30ХГСА	6	3	2
Медь М1	3	2	1
Алюминиевый сплав Д16-Т	6	4	4

На основе представленных данных можно отметить, что масло Маякор обладает более высокими защитными свойствами в условиях повышенной влажности по сравнению с маслом Росойл-700 и штатным маслом К-17. Масло Росойл-700 незначительно превосходит масло К-17 по защитной способности. Все испытанные масла являются высокоэффективными по отношению к алюминиевому сплаву Д16-Т.

Результаты испытаний по определению защитных свойств консервационных составов в камере солевого тумана подтвердили, что масла Маякор и Росойл-700 являются более эффективными защитными средствами по сравнению с широко применяемым для защиты изделий консервационным маслом К-17.

Для проведения натурных испытаний выбрали масла Маякор, показавшее лучшую защитную способность при проведении лабораторных испытаний, и К-17 в качестве эталона сравнения.

Данные осмотра металлических образцов после сравнительных натурных испытаний представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Результаты натурных испытаний консервационных масел

Металл	Время до появления первых признаков коррозии, сут, для масел	
	Маякор	К-17 (эталон сравнения)
Сталь углеродистая Ст. 10	30	16
Медь М1	45	30
Алюминиевый сплав Д16-Т	45	30

Таблица 5

Состояние металлических образцов после натурных испытаний в течение 6 мес

Масло	Состояние образцов		
	из стали углеродистой Ст. 10	из меди М1	из алюминиевого сплава Д16-Т
Маякор	Поверхностная коррозия в виде точек на 30 % поверхности	Сильное потемнение поверхности с единичными точками зеленого цвета на 30 % поверхности	Общая коррозия в виде язв диаметром 5–7 мм на 30 % поверхности
К-17	Поверхностная коррозия в виде точек на 80 % поверхности	Сильное потемнение поверхности с единичными точками зеленого цвета на 60 % поверхности	Общая коррозия в виде язв диаметром 5–7 мм на 30 % поверхности
Контрольные образцы (без масла)	Поверхностная коррозия в виде точек на 100 % поверхности	Сильное потемнение поверхности с единичными точками зеленого цвета на 100 % поверхности	Общая коррозия в виде язв диаметром 8–10 мм на 60 % поверхности

Установлено, что после натурных испытаний в течение 6 мес количество коррозионных поражений на углеродистой стали Ст. 10 и меди М1 при применении масла Маякор в ~2 раза меньше по сравнению с использованием масла К-17. При этом состояния образцов из алюминиевого сплава Д16-Т под всеми испытанными маслами практически не отличались друг от друга.

Для объяснения полученных результатов следует обратиться к составу указанных консервационных масел и механизму электронного донорно-акцепторного взаимодействия маслорастворимых ингибиторов коррозии и металла.

Из данных научно-технической литературы известно, что наблюдается синергетический эффект усиления защитных свойств консервационных масел при одновременном сочетании маслорастворимых ПАВ – ингибиторов коррозии донорного, акцепторного и экранирующего типов. На данном факторе основана система изготовления комплексных присадок в нефтепродуктах [2, 3].

В состав защитного масла К-17 включены следующие компоненты: авиационное масло марки МС-20 с добавлением трансформаторных масел, загущенное окисленным петролатумом с добавлением каучука СКБ-45 (1 % (по массе)), сульфонатные присадки, присадки ЦИАТИМ-339 (2,5 % (по массе)), гидроксид лития и дифениламин [12].

Окисленный петролатум в композиции является маслорастворимым ингибитором коррозии адсорбционно-экранирующего типа, характеризуется быстроедействием и водовытесняющей эффективностью. В качестве загустителя используют каучук, а также литиевое мыло, получаемое из технического гидроксида лития и окисленного петролатума. Присадка ЦИАТИМ-339 в основном выполняет функцию антиокислителя, хотя и обладает противокоррозионными свойствами. Сульфонатные присадки предназначены для улучшения моюще-диспергирующих свойств, а также относятся к ПАВ анодного действия (доноры электронов). Маслорастворимые амины, в частности дифениламин, применяют как антиокислительные присадки к маслам.

Таким образом, можно предположить, что для консервационного масла К-17 реализовано сочетание донорного и экранирующего ингибиторов коррозии.

В научно-технической литературе и на электронных ресурсах [12] приведена ограниченная информация по составу консервационного масла Маякор: оно изготовлено

из смеси трансформаторного и нитрованного масел с добавлением загустителя, аминов, окисленных углеводородов и сульфонатных присадок. По-видимому, точный состав представляет собой коммерческую тайну. Указанные в составе компоненты относятся к маслорастворимым ПАВ. Масла трансформаторное и нитрованное защищают как черные, так и цветные металлы. Нитрованное масло относится к классу доноров электронов. Окисленные углеводороды широко применяют в качестве маслорастворимых ингибиторов коррозии адсорбционного типа в смазочных композициях в сочетании с детергентно-диспергирующими маслорастворимыми ПАВ (сульфонатами, нитрованными маслами), обеспечивающими лучшие растворимость и стабильность образующейся коллоидной системе. Соединения аминов не уточнены. Возможно, их присутствие в сочетании с другими компонентами обеспечивает более высокую защиту поверхностей металлов. Следует отметить, что амины относят к ингибиторам акцепторного действия.

Согласно патенту [13], консервационное масло Росойл-700 содержит олеиновую, борную кислоты, ди- и триэтаноламин, бензотриазол, окисленный петролатум и индустриальное масло.

Расширение функциональных возможностей в отношении защитной способности наблюдается для масла Росойл-700 благодаря введению олеиновой и борной кислот, аминспиртов, бензотриазола. При изготовлении этого масла производят нагревание компонентов до температуры 60–70 °С, при этом, по-видимому, образуются водомаслорастворимые ингибиторы коррозии хемосорбционного типа (вещества, принимающие электроны): соли жирной кислоты с ди- и триэтаноламином, а также соли борной кислоты и аминов. Продукты реакции непредельных и предельных жирных кислот и различных аминов широко известны и активно применяются в качестве ингибиторов коррозии [14–16]. Известно, что использование борорганических соединений в этом качестве позволяет усилить защитный эффект металлических поверхностей [17–20]. Жирные кислоты (в данном случае олеиновая кислота) и окисленный петролатум относят к ингибиторам коррозии, образующим защитные пленки и тем самым тормозящим электрохимические реакции. Бензотриазол известен как ингибитор атмосферной коррозии меди [21]. Вопрос о присутствии в составе масла Росойл-700 ингибиторов-доноров электронов остается открытым.

Таким образом, более высокую защитную эффективность консервационных масел Маякор и Росойл-700 по сравнению с испытанным маслом К-17, по-видимому, можно объяснить тем, что присутствующие ингибиторы экранирующего типа в составе данных масел синергетически усиливают защитные свойства при сочетании одновременно с ингибиторами анодного и катодного типов, т. е. наблюдается комбинация действия различных ингибиторов коррозии. За счет образования водородных связей экранирующие ингибиторы обеспечивают быстрое удаление воды с поверхности металла. На его обезвоженной поверхности сорбируются ингибиторы хемосорбционного типа. При сочетании анодных и катодных ПАВ создаются необходимые условия для образования хемосорбционных пленок как на отрицательно, так и на положительно заряженных участках металла. Далее поверх хемосорбционных пленок накладывается следующий слой ингибиторов адсорбционного типа.

Заключения

Проведены сравнительные эксперименты по определению защитных свойств перспективных консервационных масел в климатической камере при периодической конденсации влаги на поверхности металлических образцов, в камере солевого тумана и в натуральных морских условиях.

По результатам ускоренных лабораторных испытаний установлено, что консервационные масла Росойл-700 и Маякор являются эффективными средствами временной противокоррозионной защиты как для черных, так и для цветных металлов. Защитная

способность указанных консервационных масел превосходит защитную способность масла К-17.

Данные лабораторных испытаний по высокой защитной способности масла Маякор подтверждены сравнительными климатическими натурными испытаниями – при нанесении масла Маякор первые коррозионные поражения на углеродистой стали Ст. 10 обнаружены через 30 сут, а при нанесении масла К-17 – через 16 сут.

По итогам проведенных экспериментов сформулированы предположения по объяснению полученных результатов, основанные на данных по рецептурам указанных масел и исходя из типов маслорастворимых ингибиторов коррозии и механизма их действия. Предположили, что высокую защитную эффективность консервационных масел Маякор и Росойл-700 по сравнению с испытанным маслом К-17, по-видимому, можно объяснить тем, что присутствующие в маслах ингибиторы экранирующего типа, а также донорные и акцепторные ингибиторы взаимным действием усиливают защитные свойства масла.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при разработке рекомендаций для защиты деталей авиационной техники и пересмотре действующей нормативной документации.

В дальнейшем является целесообразным проведение испытаний по оценке воздействия новых консервационных масел на металлы с органическими и неорганическими покрытиями, в том числе гальваническими, а также сравнение способа консервации по вариантам защиты ВЗ-10 (в соответствии с ГОСТ 9.014–78) с применением консервационных масел и упаковкой в полиэтиленовый чехол с силикагелем-осушителем с другими средствами временной противокоррозионной защиты, в частности с противокоррозионными бумагами и пленками, активно внедряемыми в авиационную отрасль в последнее время.

Список источников

1. Крымская Р.С., Трусов В.И., Алцыбеева А.И. и др. Ингибитор коррозии Н-М-1 // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 32–35.
2. Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И., Милованов В.Д. Рабоче-консервационные смазочные материалы. М.: Химия, 1979. 256 с.
3. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. 304 с.
4. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
5. 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.
6. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
7. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
8. 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.
9. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.

10. Старцев В.О., Славин А.В., Николаев Е.В. Изучение содержания агрессивных ионов в атмосфере и морской воде Геленджикской бухты // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.
11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Часть 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.
12. Школьников В.М. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. М.: Техинформ, 1999. 596 с.
13. Консервационное масло «Росойл-700»: пат. 2232794С1 Рос. Федерация; заявл. 26.12.02; опубл. 20.07.04.
14. Концентрат моюще-консервационной жидкости: пат. 2024605 Рос. Федерация; заявл. 14.04.92; опубл. 15.12.94.
15. Концентрат моюще-консервационной жидкости: пат. 2218385 Рос. Федерация; заявл. 29.08.02; опубл. 10.12.03.
16. Концентрат моюще-консервационной жидкости: пат. 2215777 Рос. Федерация; заявл. 22.04.02; опубл. 10.11.03.
17. Гайдар С.М., Низамов Р.К., Голубев М.И., Голубев И.Г. Защитная эффективность водорастворимых ингибиторов коррозии // Вестник Мордовского университета. 2018. Т. 28. № 3. С. 429–444.
18. Гайдар С.М., Петровский Д.И., Посушко И.А. Борные производные аминов в качестве водорастворимых ингибиторов коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 12. С. 27–35.
19. Левашова В.И., Янгирова И.В., Казакова Е.В. Обзор ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 10–17.
20. Кузнецов Ю.И. Прогресс в науке об ингибиторах коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 3. С. 12–23.
21. Кузнецов Ю.И. Триазолы – класс многофункциональных ингибиторов коррозии. Обзор. Ч. I-1. 1, 2, 3-бензотриазол, его производные, медь, цинк и их сплавы // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 1. С. 1–14.

References

1. Krymskaya R.S., Trusov V.I., Altsybeeva A.I. Corrosion inhibitor N-M-1. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2011, no. 9, pp. 32–35.
2. Shekhter Yu.N., Shkolnikov V.M., Bogdanova T.I., Milovanov V.D. *Working-preservation lubricants*. Moscow: Khimiya, 1979, 256 p.
3. Shekhter Yu.N., Krein S.E., Teterina L.N. *Oil-soluble surfactants*. Moscow: Khimiya, 1978, 304 p.
4. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Report of XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
5. 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.
6. Vetrova E.Yu., Shchekin V.K., Kurs M.G. Comparative evaluation of methods for the determination of corrosion aggressivity of the atmosphere. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
7. Kurs M.G., Nikolayev E.V., Abramov D.V. Full-scale and accelerated tests of metallic and non-metallic materials: key factors and specialized stands. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
8. 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.
9. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.

10. Startsev V.O., Slavin A.V., Nikolaev E.V. Study of the content of aggressive ions in the atmosphere and sea water of the Gelendzhik bay. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 07, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.
11. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 1. Factors of influence (review). *Corrosion: materials, protection*. 2013, no. 12, pp. 6–18.
12. Shkolnikov V.M. *Fuel. Lubricants. Technical liquids. Range and application*. Moscow: Tekhinform, 1999, 596 p.
13. *Conservation oil "Rosoil-700"*: pat. 2232794C1 Rus. Federation; filed 26.12.02; publ. 20.07.04.
14. *Washing-preservation liquid concentrate*: pat. 2024605 Rus. Federation; filed 14.04.92; publ. 15.12.94.
15. *Washing-preservation liquid concentrate*: pat. 2218385 Rus. Federation; filed 29.08.02; publ. 10.12.03.
16. *Washing-preservation liquid concentrate*: pat. 2215777 Rus. Federation; filed 22.04.02; publ. 10.11.03.
17. Gaidar S.M., Nizamov R.K., Golubev M.I., Golubev I.G. Protective efficiency of water-soluble corrosion inhibitors. *Vestnik Mordovskogo universiteta*, 2018, vol. 28, no. 3, pp. 429–444.
18. Gaidar S.M., Petrovsky D.I., Posunko I.A. Boric derivatives of amines as water-soluble corrosion inhibitors. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2017, no. 12, pp. 27–35.
19. Levashova V.I., Yangirova I.V., Kazakova E.V. Review of corrosion inhibitors based on organo-boron compounds. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2014, no. 6, pp. 10–17.
20. Kuznetsov Yu.I. Progress in the science of corrosion inhibitors. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2015, no. 3, pp. 12–23.
21. Kuznetsov Yu.I. Triazoles are a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part I-1. 1, 2, 3-benzotriazole, its derivatives, copper, zinc and their alloys. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2019, no. 1, pp. 1–14.

Информация об авторах

Кравченко Наталья Геннадьевна, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щекин Виталий Константинович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ефимова Екатерина Анатольевна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Жердев Денис Валерьевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya G. Kravchenko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vitaly K. Shchekin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ekaterina A. Efimova, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Denis V. Zherdev, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.12.2022.
The article was submitted 15.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 15.12.2022.

Научная статья

УДК 539.32:620.179.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ
ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ****Часть 3. Климатическое старение наномодифицированного
цианэфирного углепластика**В.О. Старцев¹, А.М. Варданян¹

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

Аннотация. В третьей части статьи рассмотрено влияние добавок многослойных углеродных нанотрубок (астралена) на изменение коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего, экспонированного 24 мес в условиях умеренного климата и в лабораторных имитационных условиях. Показано, что присутствие 0,5 и 3,0 % (по массе) астралена существенно изменяет КЛТР в стеклообразном и высокоэластическом состояниях связующего для углепластика в исходном состоянии и на этапах 24 мес климатических испытаний в режимах стандартного экспонирования на открытом атмосферном стенде и экспонирования с еженедельными термоциклами, имитирующими режим взлета и посадки самолета. Выявлен механизм стабилизирующего влияния наномодификатора при сопоставлении значений КЛТР, пределов прочности при сжатии и изгибе, температуры стеклования связующего в процессе старения углепластика в натурных и имитационных лабораторных условиях.

Ключевые слова: углеродное волокно, цианэфирное связующее, углепластик, многослойные нанотрубки, коэффициент линейного теплового расширения, прочность, температура стеклования, термоциклы, доотверждение, деструкция, микротрещины, старение

Для цитирования: Старцев В.О., Варданян А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 3. Климатическое старение наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117.

Scientific article

**INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE COEFFICIENT
OF LINEAR THERMAL EXPANSION OF CARBON FIBER PLASTICS
Part 3. Climatic aging of nanomodified cyanester carbon plastic**V.O. Startsev¹, A.M. Vardanyan¹

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

Abstract. In the third part of the article, the influence of additives of multilayer carbon nanotubes (astralene) on the change in the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of CFRP based on a cyanoether binder, exposed for 24 months in a temperate climate and laboratory simulation conditions, is considered. It is shown that the presence of 0.5 and 3.0 wt. % astralene significantly changes the CLTE in the glassy and highly elastic states of the binder carbon fiber in the initial state and at the stages of 24 months of climatic testing in the modes of standard exposure on an open atmospheric stand and exposure with weekly thermal cycles simulating the mode of takeoff and landing of an aircraft. The mechanism of the stabilizing effect of the nanomodifier was revealed when comparing the CLTE, compressive and bending strengths, and the glass transition temperature of the binder during the aging of carbon fiber in natural and simulated laboratory conditions.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 2 (120), 2023; часть 2 – см. «Труды ВИАМ», № 3 (121), 2023.

Keywords: carbon fiber, cyanoether binder, carbon plastics, multilayer nanotubes, coefficient of linear thermal expansion, strength, glass transition temperature, thermal cycles, post-curing, degradation, microcracks, aging

For citation: Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 3. Climatic aging of nanomodified cyanester carbon plastic. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117.

Введение

Добавка нескольких массовых процентов однослойных (SWCNTs) и многослойных (MWCNTs) углеродных нанотрубок, графеновых нанопластинок (GNPs), наногуглеродного аэрогеля (NCA) и других наночастиц в состав термореактивных полимерных матриц позволяет улучшить механические свойства конструкционных углепластиков [1–3]. Эффективность наномодифицирования возрастает при предварительном оксидировании поверхности частиц функциональными группами C–COOH, C–OH и C–O–C, повышающими их химическую активность [4, 5].

При использовании наномодификаторов улучшение механических показателей происходит как в отдельно отвержденных полимерах, так и в углепластиках [6–8]. Например [6], при содержании в отвержденном эпоксидном полимере MY0510 смеси MWCNTs + GNPs в количестве 2 % (по массе) в сочетании с меламином предел прочности при растяжении σ_t возрастает с 85 до 105 МПа (на 24 %), а модуль упругости E_t – с 3,3 до 4,4 ГПа (на 33 %). Подобное повышение значений σ_t (на 28 %) и E_t (на 18 %) получено в работе [7] при добавлении в отвержденный эпоксидный полимер на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) наночастиц графена с присоединенными группами OH и COOH в количестве 0,2 % (по массе). По данным работы [8], под влиянием GNPs происходит не только улучшение механических показателей эпоксидного полимера Epon 828 и углепластика на его основе, но и изменяется характер разрушения – от хрупкого к пластичному.

Поверхностная модификация поверхности MWCNTs и недопущение агрегирования наночастиц в объеме термореактивных связующих повышают эффективность наномодифицирования углепластиков [4–6, 9, 10]. Главной причиной улучшения механических свойств композитов считается создание мостиков между наночастицами и макромолекулами, повышение межмолекулярного взаимодействия и улучшение передачи нагрузки посредством мостиков, ослабляющих разрушение [6].

Под влиянием наночастиц изменяются не только механические показатели и температура стеклования отвержденных сетчатых полимеров, но также и их коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) в широком интервале температур [11]. В работе [12] методом рентгеновской дифракции показано, что значение КЛТР шестислойного оксида графена из-за слабого межслоевого взаимодействия на 22 % больше, чем в графите. По данным работы [13], значения КЛТР для однослойных углеродных нанотрубок SWCNTs в продольном и трансверсальном направлениях составляют соответственно $-12 \cdot 10^{-6}$ и $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По этой причине добавки наночастиц вызывают снижение КЛТР сетчатых полимеров [14–18].

Например, по результатам моделирования и прямых дилатометрических измерений [14] значение КЛТР эпоксидного полимера DGEBA/DDS (диглицидилового эфира бисфенола А/диаминодифенилсульфона) в стеклообразном состоянии составляет $(54,4 \pm 2,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в сочетании с SWCNTs уменьшается до $(39,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т. е. на 28 %. Подобное уменьшение значений КЛТР (с $80 \cdot 10^{-6}$ до $75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) произошло в эпоксидном полимере Biresin CR83/CH3-10 при добавлении 1,5 % (по массе) оксида графена [15]. Присутствие 5 % (по массе) оксида графена снизило значение КЛТР в стеклообразном состоянии эпоксидного полимера Epon 825 на 32 % [16].

Таким образом, углеродные трубки и пластинки графена снижают значение КЛТР полимеров вследствие отрицательного КЛТР частиц, наноразмеров и большой площади поверхности. Эффективность наномодификаторов SWNTs, MWCNTs и GNPs возрастает по мере улучшения дисперсности, усиления межфазного взаимодействия посредством ковалентных и нековалентных связей. При температуре меньше температуры стеклования значение КЛТР снижается при измельчении и окислении поверхности и достигает 42–52 % [17, 18].

Для расчета значений КЛТР углепластика в направлении армирования (α_1) и в трансверсальном направлении (α_2) используются простые соотношения [19, 20]:

$$\alpha_1 = \frac{E_{fL} \alpha_{fL} V_f + E_m \alpha_m V_m}{E_{fL} V_f + E_m V_m}, \quad (1)$$

$$\alpha_2 = (\alpha_{fH} + \alpha_{fL} \nu_f) V_f + \alpha_m (1 + \nu_m) (1 - V_f) - \alpha_1 [\nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f)], \quad (2)$$

где E – модуль упругости; V – объемное содержание; ν – коэффициент Пуассона; индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице соответственно; индексы L и H обозначают продольное и трансверсальное направление волокна.

Следует отметить, что значение КЛТР наномодифицированных полимеров или связующих в углепластиках при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние возрастает [14, 17, 21].

Экспериментально установлено, что наномодифицированные полимеры и углепластики на их основе более стойки к агрессивным термовлажностным воздействиям. Подтверждением этой закономерности являются выборочные результаты ряда исследований [22–36], представленные в табл. 1. Представлены механические показатели материалов (σ_b , E_b , ε – предел прочности, модуль упругости и предельная деформация при растяжении; σ_b , E_b – предел прочности и модуль упругости при изгибе; τ – предел прочности при сдвиге; a – ударная вязкость), а также T_g – температура стеклования полимера или полимерной матрицы углепластика. Сопоставлены значения показателей в исходном состоянии R_0 и их коэффициенты сохранения $k_R = R/R_0$ после пребывания материалов в термовлажностной атмосфере [22–24, 32, 36], в воде [25, 27–30, 33–35], при ультрафиолетовом (УФ) облучении [22, 23], действии химических растворов [30, 31], повышенной температуры [35] и термоциклов [26].

Во всех случаях добавки наномодификаторов SWCNTs, MWCNTs, GNPs и NCA улучшают показатели отвержденных полимеров как в исходном состоянии, так и после воздействия агрессивных сред. Даже при несущественных стабилизирующих эффектах использование нанодобавок улучшает свойства материалов. Например [22], после сочетания термовлажностного воздействия и УФ-облучения показатель E_t гидрированного эпоксидного полимера HDGEBA/TMDA (триметилгександиамин) уменьшился на 30 %, а в сочетании с 0,5 % (по массе) MWCNTs – на 39 % (табл. 1). Однако из-за существенного увеличения этого показателя под воздействием нанотрубок в исходном состоянии (с 500 до 1450 МПа) даже после ускоренного старения показатель E_t имеет величину 885 МПа, что намного превосходит исходное значение данного показателя без добавки наномодификатора.

Общей закономерностью стабилизирующего влияния нанодобавок является улучшение межмолекулярного взаимодействия и повышение стойкости к термоокислению, деструкции и внутренним напряжениям. Наночастицы способствуют увеличению температуры стеклования полимерных матриц и ее сохранению на высоком уровне в термовлажностных условиях [22, 23, 27, 29, 32]. Из данных табл. 1 видно, что среди измеренных показателей R отсутствуют сведения об изменении значений КЛТР при старении полимеров и углепластиков. Поэтому подробное исследование теплового расширения при климатическом старении наномодифицированного углепластика является

Таблица 1
Влияние наномодификаторов на изменение показателей оксидных полимеров и углепластиков в термовлажностных условиях

Материал*	Условия испытаний (T – температура, ϕ – влажность)	Результаты**			Литературный источник
		Показатель R^{***}	Значение показателя в исходном состоянии R_0	Коэффициент сохранения показателя $k_R = R/R_0$	
Гидрированный оксидный полимер HDGEBA/TMDA + 0,5 % (по массе) MWCNTs	2 недели УФ-облучение + 2 недели выдержка при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ в течение 6 мес	σ_b , МПа	14/28	0,79/0,82	[22]
		E_b , МПа	500/1450	0,70/0,61	
		ε , %	4,5/2,6	1,5/1,7	
		T_g , $^\circ\text{C}$	185,5/188,5	0,956/0,980	
Эпоксид DGEBA/TMDA + 0,5 % (по массе) MWCNTs	2 недели УФ-облучение + 2 недели выдержка при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ в течение 6 мес	σ_b , МПа	42/59	0,60/0,81	[23]
		E_b , ГПа	7,0/13,5	0,63/0,93	
		ε , %	1,8/0,8	1,4/1,5	
		T_g , $^\circ\text{C}$	80,6/150,5	0,75/0,90	
Углепластик на основе растворного оксидного полимера EPO-622 с добавкой 0,5 % (по массе) GNP и NCA	Термовлажностное старение при $T = 85^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$ в течение 7 сут	σ_b , МПа	580/640	0,91/0,92	[24]
		E_b , ГПа	31,3/36,3	0,87/0,88	
		τ , МПа	53/55,5	0,80/0,85	
		σ_b , МПа	52,7/44,1	0,91/1,11	
Эпоксидный полимер MGS-L285/H285 с добавкой 1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 22^\circ\text{C}$ в течение 30 сут	E_b , ГПа	1,94/1,49	0,71/0,79	[25]
Эпоксид DGEBA + 0,5 % (по массе) SWCNTs	84 цикла по ISO 9142-D3: 16 ч при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ + 2 ч при $T = -20^\circ\text{C}$ + 4 ч при $T = 70^\circ\text{C}$ и $\phi = 50\%$	τ , МПа	14/19,7	0,46/0,70	[26]
			14/20,3	0,46/0,60	
			14/20,8	0,46/0,75	
Эпоксид DGEBA + 0,1 % (по массе) SWCNTs + 0,5 % (по массе) GNP	Выдержка в воде при $T = 40^\circ\text{C}$ в течение 365 сут	$E_b^{60^\circ}$, ГПа	2,1/2,3	0,86/0,85	[27]
		T_g , $^\circ\text{C}$	165/170	1,01/1,00	
		σ_b , МПа	402/471	0,86/0,83	
		ε , мм	3,14/3,61	0,84/0,91	
Эпоксидный углепластик на основе Araldite MY740 с добавкой 0,3 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 21 сут	E_b , ГПа	2,55/2,95	0,89/0,82	[28]
			168/174	0,97/0,98	
Эпоксидная клеевая пленка FM 300K с добавкой 0,1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 20 сут	E_b , ГПа	2,55/2,95	0,89/0,82	[29]
		T_g , $^\circ\text{C}$	168/174	0,97/0,98	

Таблица 1. Окончание

Материал*	Условия испытаний (T – температура, ϕ – влажность)	Результаты**			Литературный источник
		Показатель R^{***}	Значение показателя в исходном состоянии R_0	Коэффициент сохранения показателя $k_R = R/R_0$	
Однонаправленный углепластик на основе эпоксидного связующего E51 с добавкой 0,5 % (по массе) MWCNTs	30 сут в воде при $T = 20^\circ\text{C}$	σ_b , МПа	1098/1150	0,92/0,94	[30]
	30 сут в воде при $T = 60^\circ\text{C}$			0,82/0,86	
	30 сут в растворе HCl при $T = 20^\circ\text{C}$			0,89/0,93	
	30 сут в растворе NaOH при $T = 20^\circ\text{C}$			0,91/0,94	
Углепластик на основе бисмаленидинового связующего + 1,5 % (по массе) MWCNTs	7 сут при $T = 80^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$	σ_b , МПа	910/1300	1,02/1,03	[31]
	7 сут солевого орошения при $T = 80^\circ\text{C}$	a , кДж/м ²	17/24	0,76/0,94	
Двухкомпонентное эпоксидное клеящее соединение AX115S + 0,8 % (по массе) GNPs	300 ч при $T = 125^\circ\text{C}$ и $\phi = 56\%$	T_g при повторном нагреве, $^\circ\text{C}$	83/116	1,93/1,47	[32]
	300 ч при $T = 85^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$			1,57/1,05	
Эпоксидный полимер RTM6 с добавкой 1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 7 мес	σ_b , МПа	100/110	0,83/0,93	[33, 34]
		E_b , ГПа	3,0/2,5	0,71/0,79	
	Выдержка в воде при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 7 мес	σ_b , МПа	600/770	0,87/0,93	
		E_b , ГПа	17/18	0,82/0,94	
Эпоксидный полимер RTM6 с добавкой 0,1 % (по массе) MWCNTs	28 сут выдержки в воздухе при $T = 70^\circ\text{C}$	E_b , ГПа	2,93/2,99	1,03/1,03	[35]
	28 сут выдержки в воде при $T = 70^\circ\text{C}$			1,07/1,07	
Эпоксидный полимер ЭД-22/УП-610 с добавкой 1,5 % (по массе) MWCNTs	Термовлажностное старение при $T = 60^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$ в течение 20 сут	σ_b , МПа	134/118	0,73/0,96	[36]
		E_b , ГПа	2,77/2,40	0,87/1,06	

* SWCNTs – однослойные углеродные нанотрубки; MWCNTs – многослойные углеродные нанотрубки; GNPs – графеновые нанопластинки; NCA – наноуглеродный аэрогель.

** В числителе – без наномодификатора, в знаменателе – с добавкой наномодификатора.

*** Показатели R : σ_b , E_b , ε – предел прочности, модуль упругости и предельная деформация при растяжении; σ_b , E_b – предел прочности и модуль упругости при изгибе; τ – предел прочности при сдвиге; a – ударная вязкость; T_g – температура стеклования полимера или полимерной матрицы углепластиков.

Материалы и методы

Для приготовления углепластика использовали цианэфирное растворное связующее ВСЦ-14 с добавками углеродных наночастиц (астраленов) типа MWCNTs в количестве 0; 0,5 и 3 % (по массе). Частицы имели размеры 80–150 нм. Плиты углепластика изготовлены на основе углеродного наполнителя ВТкУ-2.200 из волокон SYT45. Получены следующие характеристики углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200:

Плетение	Саржа
Количество нитей основа/уток, нитей/см	5,0/5,0
Основа	3 К
Уток	3 К
Распределение нитей, %	50/50
Поверхностная плотность, г/м ²	200±10

Плиты углепластиков получали при ступенчатом режиме формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отверждения 230 °С и удельном давлении 0,6 МПа в течение 6 ч. Характеристики использованных MWCNTs рассмотрены в работе [1]. При изготовлении астралены подвергали обработке в азотной и серной кислотах, благодаря чему на поверхности частиц образовались функциональные группы С–COOH, С–ОН и С–О–С, повышающие их химическую активность [2, 4, 5].

Климатические испытания углепластиков проведены в натуральных условиях умеренного климата г. Москвы, среднегодовые показатели которого представлены в работе [37]. Проведенные ранее полугодовые климатические испытания аналогичного углепластика ВКУ-27л [38] не показали значимых эффектов старения. Поэтому в данной работе продолжительность экспонирования составила 24 мес с определением показателей после 3, 6, 9, 12, 18 и 24 мес. Использовали два режима испытаний: экспонирование и экспонирование + термоциклирование, имитирующее режим взлета и посадки. Для этого 5 раз в неделю плиты из углепластиков, экспонируемые на открытом атмосферном стенде, переносили на 1 ч в камеру холода с температурой –60 °С, а затем нагревали при 65 °С в течение 1 ч. За 24 мес климатических испытаний проведено 480 термоциклов.

Дополнительно выполнены лабораторные ускоренные климатические испытания, имитирующие 12 и 24 мес экспонирования углепластиков. Имитацию умеренного климата обеспечивали последовательным воздействием: повышенной температуры и относительной влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры, УФ-облучения. Подробные сведения о режиме ускоренных испытаний изложены в работе [21].

Пределы прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b определяли по аналогии с работами [39, 40]. Для исключения влияния обратимого пластифицирующего воздействия влаги по рекомендациям работы [41] перед проведением прочностных измерений образцы углепластиков высушивали при 60 °С до стабилизации массы.

Измерения значений КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, проводили на термомеханическом анализаторе в интервале температур от 20 до 220 °С. Температуру стеклования T_g связующего определяли методом динамического механического анализа (ДМА) по температуре максимума динамического модуля потерь E'' . Измерения вели в диапазоне температур от 20 до 240 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, частотой 1 Гц и амплитудой 10 мкм. Для повышения достоверности результатов, измерения выполняли на пяти параллельных образцах углепластиков в исходном состоянии и после каждого срока экспонирования. Методические особенности определения значений КЛТР и температуры T_g рассмотрены в работах [42–44].

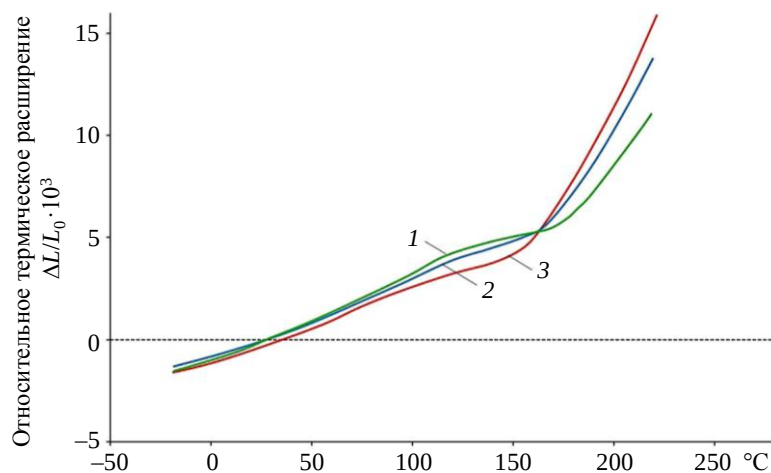
Результаты и обсуждение

Влияние астралена на значения КЛТР

для углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 в исходном состоянии

На рисунке изображены температурные зависимости относительного термического расширения $\Delta L/L_0$ исходных образцов углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, где L_0 – толщина образца при комнатной температуре; L – толщина образца при произвольной температуре T в интервале температур от -20 до $+220$ °С; ΔL – изменение толщины образца при изменении T на 1 °С. Зависимости получены осреднением измерений пяти параллельных образцов углепластика без наномодификатора и с добавлением частиц астралена.

В стеклообразном состоянии связующего кривые 1–3 практически совпадают, однако добавка 3,0 % (по массе) наночастиц снижает прирост толщины образцов при увеличении температуры. Температура $T = 150 \pm 10$ °С показывает начало перехода связующего ВСП-14 из стеклообразного в высокоэластическое состояние в полном соответствии с результатами аналогичных измерений [14, 17, 21, 44]. При превышении этой температуры эффект увеличения толщины возрастает, а влияние астралена изменяется: при температуре 220 °С при содержании наномодификатора 3,0 % (по массе) величина $\Delta L/L_0$ повышается на 30 % (см. рисунок).



Температурные зависимости относительного термического расширения исходных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 при содержании астралена 0 (1), 0,5 (2) и 3,0 % (по массе) (3)

Из температурных зависимостей $\Delta L/L_0$ дифференцированием вычисляют значения КЛТР при постоянном давлении p в направлении, перпендикулярном плоскости армирования (α_3), как [44]

$$\alpha_3 = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_p. \quad (3)$$

В соответствии с существующей практикой [42–44] результаты вычислений по формуле (3) аппроксимированы линейными зависимостями $\alpha_3(T)$ для стеклообразного состояния связующего ($T < T_g$) и для области его перехода в высокоэластическое состояние ($T > T_g$). Полученные значения КЛТР всей совокупности испытанных образцов углепластиков представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние условий и продолжительности испытаний на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 при $T < T_g$

Продолжительность испытаний, мес	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–100 °С, при содержании астралена, % (по массе)		
	0	0,5	3,0
0	38	34,8	35,3
3	38/40	35/34	36/35
6	37/42	36/34	37/34
9	41/45	38/34	40/33
12	42/45	40/34	43/31
18	46/39	42/32	45/30
24	47/33	45/31	45/28
Имитация 12	38	35	35
Имитация 24	46	38	38

Примечание. В числителе – при натурном экспонировании, в знаменателе – при натурном экспонировании + термоциклировании.

Таблица 3

Влияние условий и продолжительности испытаний на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 при $T > T_g$

Продолжительность испытаний, мес	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 170–220 °С, при содержании астралена, % (по массе)		
	0	0,5	3,0
0	140	155	182
3	120/85	170/190	170/200
6	170 /150	180/220	210/220
9	220/220	240/260	250/230
12	240/225	270/280	260/250
18	250/270	290/300	270/300
24	270/330	300/350	270/360
Имитация 12	170	210	220
Имитация 24	230	240	260

Примечание. В числителе – при натурном экспонировании, в знаменателе – при натурном экспонировании + термоциклировании.

Добавка астралена снижает значение КЛТР для исходных образцов углепластиков в стеклообразном состоянии связующего на 7–8 % (табл. 2), что соответствует результатам работ [14–18]. При размягчении связующего в интервале температур 170–220 °С астрален увеличивает значение КЛТР на 11–30 %. По-видимому, присутствие наночастиц способствует восстановлению свободного объема в структуре сетчатого связующего при возрастании температуры, как это показано в работах [45, 46].

Таким образом, наномодифицирование цианэфирного связующего уменьшает значения КЛТР углепластика в стеклообразном состоянии полимерной матрицы и увеличивает его величину при переходе в высокоэластическое состояние.

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при экспонировании в условиях умеренного климата*

По мере увеличения продолжительности экспонирования углепластика в открытых климатических условиях значения КЛТР монотонно возрастают как при $T < T_g$, так и при $T > T_g$ (табл. 2 и 3). Для объяснения этой закономерности воспользуемся данными о коэффициентах сохранения предела прочности при сжатии $k_c = \sigma_c / \sigma_{c0}$ и изгибе $k_b = \sigma_b / \sigma_{b0}$, где индекс 0 относится к показателю в исходном состоянии. Эти сведения суммированы в табл. 4, в которой также представлены значения температуры стеклования цианэфирной матрицы углепластика, измеренные в течение 24 мес экспонирования плит с различным содержанием астралена.

Как видно из данных табл. 4, в углепластике без добавки астралена показатель σ_c возрастает на 19 % за 18 мес испытаний, а к завершению 24 мес снижается на 33 %. Показатель σ_b стабилен в течение первых 9 мес экспонирования (рост на 3 %), после чего происходит его снижение на 20 %. Температура стеклования связующего этого варианта углепластика возрастает со 193 на 10 °С за первые 3 мес климатического воздействия, после чего снижается до 195 °С. Эти результаты доказывают, что в цианфирном связующем в открытых климатических условиях происходят процессы дополимеризации и деструкции связующего, причем дополимеризация активна в первые месяцы экспонирования, а деструкция хорошо выражена в период от 18 до 24 мес выдержки.

Можно сделать вывод, что указанное в табл. 2 и 3 возрастание значений КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающей над сшивкой при дополимеризации, которая снижает температуру стеклования, густоту пространственной сетки и позволяет достичь увеличенного свободного объема сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это показано в работе [47].

Добавка астралена в количестве 0,5 % (по массе) способствует еще большему возрастанию показателя σ_c (до 23 % после 3–18 мес испытаний), после чего происходит его уменьшение. При содержании астралена 3,0 % (по массе) отмечено существенное сохранение значений предела прочности при сжатии после 24 мес климатического старения (96 %). Подобная тенденция характерна для показателя σ_b . В углепластике с содержанием астралена на начальном этапе климатического воздействия температура T_g также возрастает на 10 ± 1 °С по причине дополимеризации. После 12–24 мес испытаний в результате развивающейся деструкции температура T_g закономерно уменьшается, причем добавки астралена препятствуют этому уменьшению.

Добавки астралена незначительно ослабляют эффект возрастания значений КЛТР углепластика в стеклообразном состоянии связующего, но способствуют дополнительному увеличению значений КЛТР при температуре $T > T_g$ (табл. 2 и 3).

Таким образом, наномодифицирование связующего в углепластике ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 не изменяет механизм его климатического старения, но препятствует развитию деструктивных процессов, тем самым стабилизируя прочностные показатели материала. Подобный результат наблюдался в отвержденном эпоксидном полимере на основе DGEBA и углепластика на его основе [48]. Полимер и углепластик подвергались воздействию термовлажностных циклов, имитирующих воздействие средиземноморского климата. После завершения 210 циклов отмечена дополимеризация связующего, доказанная возрастанием температуры T_g с 67 до 84 °С. Дополимеризация и повышение густоты сшивки компенсируют снижение параметров σ_t и E_t , особенно при повышенной температуре измерений 70 °С. Добавка в связующее 3,3 % (по массе) наночастиц кремнезема позволяет сохранить показатель σ_t на уровне 98 % и даже повысить значение E_t при 70 °С на 5 %.

Таблица 4

Влияние добавок астралена на коэффициенты сохранения пределов прочности и температуры стеклования углепластика ВТКУ-2.200/ВСПД-14 при климатических испытаниях

Вид испытаний	Длительность испытаний, мес	Коэффициент сохранения предела прочности при сжатии $k_c = \sigma_c/\sigma_{c0}$		Коэффициент сохранения предела прочности при изгибе $k_b = \sigma_b/\sigma_{b0}$		Температура стеклования $T_g, ^\circ\text{C}$				
		при содержании астралена, % (по массе)								
		0	0,5	3,0	0	0,5	3,0	0	0,5	3,0
В исходном состоянии	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	193	192	198
	3	1,04	1,23	1,07	1,01	1,0	1,02	203	201	202
	6	1,09	1,17	1,09	1,03	1,07	1,09	202	203	199
	9	1,16	1,12	1,12	1,03	0,95	1,06	195	200	203
	12	1,09	1,14	1,02	0,98	1,06	1,0	195	195	204
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата	18	1,19	1,22	1,07	0,90	0,92	0,87	195	197	198
	24	0,67	0,68	0,96	0,80	0,81	0,86	195	201	196
	3	1,20	1,20	1,15	1,02	0,93	0,96	209	210	209
	6	1,21	1,21	1,16	1,09	1,03	1,12	203	203	201
	9	1,18	1,15	1,19	1,05	1,01	1,09	204	202	207
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета	12	1,10	1,13	1,06	1,02	0,97	0,99	198	192	196
	18	0,81	0,85	1,04	0,79	0,84	0,87	194	194	195
	24	0,62	0,70	0,82	0,62	0,71	0,82	191	197	196
	12	0,98	1,05	0,76	1,04	1,01	0,75	207	207	206
	24	0,93	1,07	0,74	0,85	0,86	0,72	201	206	201
Лабораторные имитационные испытания										

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при экспонировании в условиях умеренного климата с наложением термоциклов*

Как показывают данные табл. 4, экспонирование углепластика на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета, оказывает более существенное воздействие на прочностные показатели, чем простое экспонирование. Так, в углепластике без добавки астралена показатель σ_c возрос на 20 ± 2 % за 3–9 мес испытаний, после чего уменьшился на 38 %. Подобным образом изменялся и показатель σ_b . Периодические нагревы плит углепластика при 65 °С способствовали еще большей дополимеризации связующего ВСЦ-14. Это подтверждается возрастанием температуры T_g с 193 до 209 °С после 3 мес комбинированного воздействия. После этого температура стеклования стала снижаться и оказалась на 2 °С меньше своего исходного состояния.

Причиной уменьшения температуры T_g на 18 °С, показателей σ_c и σ_b на 38 % после 24 мес испытаний является сочетание двух факторов: деструкции связующего, характерной для углепластиков при климатическом старении [39–41], и увеличения плотности микротрещин, возникающих из-за скачков внутренних напряжений при термоциклах [21].

Добавки астралена заметно повышают стойкость углепластика к данному режиму испытаний. При его содержании 3,0 % (по массе) снижение показателей σ_c и σ_b составляет не 38 %, а только 18 % (табл. 4). По-видимому, присутствие нанодобавок препятствует деструкции. Это подтверждается снижением температуры T_g не до 191, а до 196–197 °С.

Сочетание климатического воздействия и термоциклов заметно изменило зависимости КЛТР от продолжительности испытаний. В отсутствие астралена после 18 мес экспонирования значения КЛТР в стеклообразном состоянии связующего снизились до $39 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а после 24 мес – до $33 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, т. е. на 13 % по сравнению с начальным состоянием и на 27 % – со значением, достигнутым после 9–12 мес испытаний (табл. 2). При температуре $T > T_g$ увеличение значений КЛТР оказалось еще более значительным, чем при простом экспонировании. Такое поведение КЛТР является следствием термоциклирования, при котором повышенный уровень внутренних напряжений вызывает микрорастрескивание полимерных матриц в углепластике, и соответствует результатам работ [42, 49–51].

Деструктивные процессы и микротрещины уменьшают густоту пространственной сетки связующего, облегчают упаковку макроцепей в стеклообразном состоянии и благодаря этому значения КЛТР снижаются. При температуре $T > T_g$ возрастание значений КЛТР объясняется увеличением свободного объема деструктированной матрицы. Введение астралена в состав связующего ВСЦ-14 способствует улучшению молекулярной упаковки в стеклообразном состоянии и более свободной сегментальной молекулярной подвижности при повышенных температурах. Полученные результаты демонстрируют высокую чувствительность показателя КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, к физико-химическим и структурным превращениям в полимерной матрице при климатическом старении углепластика.

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при лабораторных имитационных испытаниях*

В углепластике без астралена после имитации 12 мес климатического старения из-за более активной дополимеризации цианэфирной матрицы достигается значение температуры $T_g = 207$ °С (табл. 4), которое уменьшается до 201 °С после имитации 24 мес экспонирования. Следовательно, как и при натурных испытаниях, при имитации

конкурируют процессы дополимеризации и деструкции. В результате начальное увеличение показателей σ_c и σ_b сменяется их уменьшением.

В результате выполненных лабораторных испытаний значения КЛТР углепластика без содержания астралена в стеклообразном состоянии достигают такого же значения, как и после 24 мес экспонирования, из-за увеличения свободного объема сетчатого полимера. Из-за менее выраженной деструкции показатель КЛТР в высокоэластическом состоянии составляет $230 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что на 30 % меньше, чем после 24 мес натуральных испытаний.

При содержании астралена 0,5 % (по массе) стойкость углепластика при ускоренных испытаниях повышается. Это подтверждается увеличением параметров σ_c и σ_b по сравнению с аналогичными параметрами для углепластика без астралена (табл. 4), достижением лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном состоянии и облегчением сегментальной подвижности при температуре $T > T_g$.

Из приведенных в табл. 2–4 результатов видно, что при имитационных испытаниях достигается более высокий уровень дополимеризации связующего ВСЦ-14, а астрален оказывает дополнительное стабилизирующее воздействие и препятствует деструкции.

Заключения

В дополнение к методам диагностики на ранних стадиях старения углепластиков, таких как методы ДМА [18, 30, 32, 36, 48, 52, 53], влагопереноса [54–56], профилометрии [40, 57–59], контроля деструктивных потерь массы [39, 40, 54], целесообразно проводить измерение и анализ значений КЛТР в широком интервале температур, что позволяет получить новую информацию о механизмах старения углепластиков, в том числе при добавлении наномодификаторов в термореактивные связующие. Анализ научно-технических литературных данных и результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При добавлении однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, графеновых нанопластинок и других наночастиц изменяются не только механические показатели и температура стеклования отвержденных сетчатых полимеров и термореактивных матриц углепластиков, но также и их КЛТР в широком интервале температур.

2. Термореактивные полимеры и углепластики на их основе приобретают повышенную стойкость к агрессивным термовлажностным воздействиям при добавлении наночастиц.

3. Добавки наночастиц астралена в количестве 0,5 и 3,0 % (по массе) в состав цианэфирного связующего ВСЦ-14 уменьшают значения КЛТР углепластиков в стеклообразном состоянии полимерной матрицы и увеличивают его величину при переходе в высокоэластическое состояние.

4. Результаты измерения пределов прочности при сжатии и изгибе и температуры стеклования углепластиков показывают, что при экспонировании этого материала в открытых условиях умеренного климата происходят процессы дополимеризации и деструкции связующего, причем дополимеризация проходит активнее в первые месяцы экспонирования, а деструкция хорошо выражена в период с 18 до 24 мес выдержки.

5. По мере увеличения продолжительности экспонирования углепластиков в открытых климатических условиях значения КЛТР монотонно возрастают как при $T < T_g$, так и при $T > T_g$ из-за увеличения свободного объема сетчатого полимера матрицы в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Добавки астралена незначительно ослабляют эффект возрастания значений КЛТР углепластиков в стеклообразном состоянии связующего, но способствуют дополнительному увеличению величины КЛТР при $T > T_g$.

6. Наномодифицирование связующего в углепластике ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 не изменяет механизм его климатического старения, но препятствует развитию деструктивных процессов, тем самым стабилизируя прочностные показатели материала.

7. Экспонирование плит на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета, усиливает эффект старения углепластика из-за повышенного уровня внутренних напряжений и микрорастрескивания полимерной матрицы. При температуре $T > T_g$ величина КЛТР углепластика возрастает, что вызвано увеличением свободного объема деструктированной матрицы. Введение астралена в состав связующего ВСЦ-14 способствует улучшению молекулярной упаковки в стеклообразном состоянии и более свободной сегментальной молекулярной подвижности при повышенных температурах.

8. При ускоренных лабораторных испытаниях, имитирующих воздействие умеренно холодного климата, достигается более высокий уровень дополимеризации связующего ВСЦ-14, а астрален оказывает дополнительное стабилизирующее воздействие и препятствует деструкции.

9. Общей закономерностью стабилизирующего влияния нанодобавок является улучшение межмолекулярного взаимодействия и повышение стойкости к термоокислению, деструкции и возникновению внутренних напряжений. Наночастицы способствуют увеличению температуры T_g полимерных матриц и ее сохранению на высоком уровне при экспонировании углепластика в открытых климатических условиях.

10. Параметр КЛТР, измеренный в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, чувствителен к физико-химическим и структурным превращениям в полимерной матрице при климатическом старении углепластика.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

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

Список источников

1. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 277–286.
2. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Молниестойкость современных полимерных композитов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 2. С. 36–42.
3. Liew K.M., Lei Z.X., Zhang L.W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review // *Composite Structures*. 2015. Vol. 120. P. 90–97.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2012. № 3–4. С. 28–46.
5. Sharma H., Kumar A., Rana S., Guadagno L. An Overview on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites: Effect of Graphene Oxide Incorporation on Composites Performance // *Polymers*. 2022. Vol. 14. Art. 1548.
6. Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // *Composites. Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 283–288.
7. Chhetri S., Adak N.C., Samanta P. et al. Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 63. P. 1–11.
8. Shivakumar H., Renukappa N.M., Shivakumar K.N., Suresha B. The Reinforcing Effect of Graphene on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites // *Open Journal of Composite Materials*. 2020. Vol. 10. P. 27–44.

9. Большаков В.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П., Юрков Г.Ю., Ильичев А.В. Исследование свойств наномодифицированных углекомполитов до и после термо-влажностного старения // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2 (35). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-61-66.
10. Raimondo M., Catauro M., Guadagno L. Strategic Role of Carbon Nanotube Functionalization on the Multifunctional Properties of Structural Epoxy Nanocomposites // *Macromolecular Symposia*. 2022. Vol. 404. Art. 2100275.
11. Liang X., Dai F. Epoxy Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide-Constructed Three-Dimensional Networks of Single Wall Carbon Nanotube for Enhanced Thermal Management Capability with Low Filler Loading // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 3051–3058.
12. Huh S.H., Choi S.H., Ju H.M., Kim D.H. Properties of interlayer thermal expansion of 6-layered reduced graphene oxide // *Journal of the Korean Physical Society*. 2014. Vol. 64. P. 615–618.
13. Dong C. Coefficient of thermal expansion of single-wall carbon nanotube reinforced nanocomposites // *Journal of Composites Science*. 2021. Vol. 5. Art. 26.
14. Fasanella N., Sundararaghavan V. Atomistic modeling of thermomechanical properties of SWNT/Epoxy nanocomposites // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 23. Art. 065003.
15. Ackermann A.C., Fischer M., Wick A. et al. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites with Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide via Plasma Treatment // *Journal of Composites Science*. 2022. Vol. 6. Art. 153.
16. Wang S., Tambraparni M., Qiu J. et al. Thermal expansion of graphene composites // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42. P. 5251–5255.
17. Wang S., Liang Z., Gonnet P. et al. Effect of nanotube functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites // *Advanced Functional Materials*. 2007. Vol. 17. No. 1. P. 87–92.
18. Seong M., Kim D.S. Effects of facile amine-functionalization on the physical properties of epoxy/graphene nanoplatelets nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. Art. 42269.
19. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles // *Journal of Composite Materials*. 1968. Vol. 2. No. 3. P. 380–404.
20. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B. et al. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations // *Mechanics Based Design of Structures and Machines*. 2021. Vol. 49. No. 2. P. 217–232.
21. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.
22. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Effects of accelerated weathering on the chemical, mechanical, thermal and morphological properties of an epoxy/multi-walled carbon nanotube composite // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 66. P. 70–77.
23. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Evaluation of bisphenol A-based epoxy resin containing multiwalled carbon nanotubes to improve resistance to degradation // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53. P. 2981–2991.
24. Chiang C.-L., Chou H.-Y., Shen M.-Y. Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. Vol. 130. Art. 105718.
25. Aslan A., Salur E., Düzcükoğlu H. et al. The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 272. Art. 121929.
26. Jojibabu P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging // *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 140. P. 84–94.
27. Arribas C., Prolongo M.G., Sánchez-Cabezudo M. et al. Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 170. Art. 109003.

28. Kara M., Ak S., Uyaner M. et al. The Effect of Hydrothermal Aging on the Low-Velocity Impact Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Pipes // *Applied Composite Materials*. 2021. Vol. 28. No. 5. P. 1567–1587.
29. Sánchez-Romate X.F., Terán P., Prolongo S.G. et al. Hydrothermal ageing on self-sensing bonded joints with novel carbon nanomaterial reinforced adhesive films // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 177. Art. 109170.
30. Yang T., Lu S., Song D. et al. Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions // *Materials*. 2021. Vol. 14. Art. 7810.
31. Wang J., Guan L., Ge J. Research on Aging Resistance of Three Phase Composites for Anti-collision Intelligent Control of Bridge Engineering // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2095. Art. 012041.
32. Mach P., Geczy A., Polanský R., Bušek D. Glass transition temperature of nanoparticle-enhanced and environmentally stressed conductive adhesive materials for electronics assembly // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 4895–4907.
33. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Zarrelli M. et al. Effect of filler on the creep characteristics of epoxy and epoxy-based CFRPs containing multi-walled carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 100. P. 198–203.
34. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Martone A. et al. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016. Vol. 90. P. 522–527.
35. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Papanicolaou G. et al. Hydrothermal aging of an epoxy resin filled with carbon nanofillers // *Polymers*. 2020. Vol. 12. Art. 1153.
36. Kondrashov S.V., Merkulova Yu. I., Marakhovskii P.S. et al. Degradation of physicomachanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes upon heat and humidity aging // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. No. 5. P. 788–796.
37. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
38. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю. и др. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // *Материаловедение*. 2017. № 2. С. 3–9.
39. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
40. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавленных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
41. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
42. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 4 (76). С. 77–85.
43. Startsev V.O., Molokov M.V., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy-diane resin-diaminodiphenylsulfon system by moisture // *Polymer Science. Series A*. 2017. Vol. 59. No. 5. P. 640–648.
44. Startsev O.V., Vapirova Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 227–240.
45. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49. No. 24. P. 1695–1716.
46. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites // *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986. P. 125–171.

47. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63. No. 3. P. 353–358.
48. Di Ludovico M., Piscitelli F., Prota A. et al. Improved mechanical properties of CFRP laminates at elevated temperatures and freeze-thaw cycling // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 31. P. 273–283.
49. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.
50. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // *Engineering Fracture Mechanics*. 1986. Vol. 25. No. 5. P. 779–791.
51. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // *ICCM International Conferences on Composite Materials*. 2017. Vol. 2017. Art. 138793.
52. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler // *Mechanics of Composite Materials*. 1984. Vol. 20. No. 3. P. 271–274.
53. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mechanics of Composite Materials*. 1985. Vol. 20. No. 4. P. 406–409.
54. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.
55. Сальников В.Г., Старцев О.В., Лебедев М.П. и др. Влияние суточных и сезонных изменений относительной влажности и температуры на влагонасыщение углепластика в открытых климатических условиях // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. № 5. С. 2–10.
56. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влагоперенос в цианэфирном углепластике при ускоренных и натурных климатических испытаниях // *Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов: материалы XIV Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат»*. М., 2022. С. 214–226.
57. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Медведев И.М., Фролов А.С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D-микроскопии // *Труды ВИАМ*. 2014. № 12. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 0.18577/2307-6046-2014-0-12-12-12.
58. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 0.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
59. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 16–19.

References

1. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunyaeva A.G. Constructional carbon the plastics modified by nanoparticles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 277–286.
2. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Raskutin A.E., Gunyaeva A.G. Lightning firmness of modern polymeric composites. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 2, pp. 20–22.
3. Liew K.M., Lei Z.X., Zhang L.W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review. *Composite Structures*, 2015, vol. 120, pp. 90–97.
4. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2012, no. 3–4, pp. 28–46.
5. Sharma H., Kumar A., Rana S., Guadagno L. An Overview on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites: Effect of Graphene Oxide Incorporation on Composites Performance. *Polymers*, 2022, vol. 14, art. 1548.
6. Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Composites. Part B: Engineering*, 2019, vol. 162, pp. 283–288.

7. Chhetri S., Adak N.C., Samanta P. et al. Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability. *Polymer Testing*, 2017, vol. 63, pp. 1–11.
8. Shivakumar H., Renukappa N.M., Shivakumar K.N., Suresha B. The Reinforcing Effect of Graphene on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites. *Open Journal of Composite Materials*, 2020, vol. 10, pp. 27–44.
9. Bolshakov V.A., Kondrashov S.V., Merkulova Y.I., Dyachkova T.P., Yurkov G.Y., Ilyichyov F.V. Research of nanomodified carbon composites before and after hydrothermal aging. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-61-66.
10. Raimondo M., Catauro M., Guadagno L. Strategic Role of Carbon Nanotube Functionalization on the Multifunctional Properties of Structural Epoxy Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 2022, vol. 404, art. 2100275.
11. Liang X., Dai F. Epoxy Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide-Constructed Three-Dimensional Networks of Single Wall Carbon Nanotube for Enhanced Thermal Management Capability with Low Filler Loading. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 3051–3058.
12. Huh S.H., Choi S.H., Ju H.M., Kim D.H. Properties of interlayer thermal expansion of 6-layered reduced graphene oxide. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, vol. 64, pp. 615–618.
13. Dong C. Coefficient of thermal expansion of single-wall carbon nanotube reinforced nanocomposites. *Journal of Composites Science*, 2021, vol. 5, art. 26.
14. Fasanella N., Sundararaghavan V. Atomistic modeling of thermomechanical properties of SWNT/Epoxy nanocomposites. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 23, art. 065003.
15. Ackermann A.C., Fischer M., Wick A. et al. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites with Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide via Plasma Treatment. *Journal of Composites Science*, 2022, vol. 6, art. 153.
16. Wang S., Tambraparni M., Qiu J. et al. Thermal expansion of graphene composites. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, pp. 5251–5255.
17. Wang S., Liang Z., Gonnet P. et al. Effect of nanotube functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2007, vol. 17, no. 1, pp. 87–92.
18. Seong M., Kim D.S. Effects of facile amine-functionalization on the physical properties of epoxy/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, art. 42269.
19. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles. *Journal of Composite Materials*, 1968, vol. 2, no. 3, pp. 380–404.
20. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B. et al. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*, 2021, vol. 49, no. 2, pp. 217–232.
21. Startsev V.O., Nikolaev E.V., Vardanyan A.M., Nechaev A.A. The influence of climatic factors on residual stresses in nanomodified cyanate ester-based CFRP. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.
22. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Effects of accelerated weathering on the chemical, mechanical, thermal and morphological properties of an epoxy/multi-walled carbon nanotube composite. *Polymer Testing*, 2018, vol. 66, pp. 70–77.
23. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Evaluation of bisphenol A-based epoxy resin containing multiwalled carbon nanotubes to improve resistance to degradation. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, pp. 2981–2991.
24. Chiang C.-L., Chou H.-Y., Shen M.-Y. Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, vol. 130, art. 105718.
25. Aslan A., Salur E., Düzcükoğlu H. et al. The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 272, art. 121929.
26. Jojibabu P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 140, pp. 84–94.

27. Arribas C., Prolongo M.G., Sánchez-Cabezudo M. et al. Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, vol. 170, art. 109003.
28. Kara M., Ak S., Uyaner M. et al. The Effect of Hydrothermal Aging on the Low-Velocity Impact Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Pipes. *Applied Composite Materials*, 2021, vol. 28, no. 5, pp. 1567–1587.
29. Sánchez-Romate X.F., Terán P., Prolongo S.G. et al. Hydrothermal ageing on self-sensing bonded joints with novel carbon nanomaterial reinforced adhesive films. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 177, art. 109170.
30. Yang T., Lu S., Song D. et al. Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions. *Materials*, 2021, vol. 14, art. 7810.
31. Wang J., Guan L., Ge J. Research on Aging Resistance of Three Phase Composites for Anti-collision Intelligent Control of Bridge Engineering. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2095, art. 012041.
32. Mach P., Geczy A., Polanský R., Bušek D. Glass transition temperature of nanoparticle-enhanced and environmentally stressed conductive adhesive materials for electronics assembly. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, pp. 4895–4907.
33. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Zarrelli M. et al. Effect of filler on the creep characteristics of epoxy and epoxy-based CFRPs containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 100, pp. 198–203.
34. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Martone A. et al. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 90, pp. 522–527.
35. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Papanicolaou G. et al. Hydrothermal aging of an epoxy resin filled with carbon nanofillers. *Polymers*, 2020, vol. 12, art. 1153.
36. Kondrashov S.V., Merkulova Yu I., Marakhovskii P. S. et al. Degradation of physicommechanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes upon heat and humidity aging. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 5, pp. 788–796.
37. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
38. Perov N.S., Startsev V.O., Chutskova E.Yu. et al. Properties of carbon plastic based on polycyanurate binder after exposure to various natural and artificial environments. *Materialovedenie*, 2017, no. 2, pp. 3–9.
39. Slavin A.V., Startsev O.V. Properties of aircraft glass- and carbonfibers reinforced plastics at the early stage of natural weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
40. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solvent-free binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
41. Startsev V.O., Plotnikov V.I., Antipov Yu.V. Reversible influence of moisture on the mechanical properties of PCM after weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
42. Startsev O.V., Kurs I.S., Deev I.S., Nikishin E.F. Thermal expansion of KMU-4L carbon fiber after 12 years of exposure in outer space. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4 (76), pp. 77–85.
43. Startsev V.O., Molokov M.V., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy-diane resin-diaminodiphenylsulfon system by moisture. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 5, pp. 640–648.
44. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 227–240.
45. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, no. 24, pp. 1695–1716.
46. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites. *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986, pp. 125–171.

47. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 63, no. 3, pp. 353–358.
48. Di Ludovico M., Piscitelli F., Prota A. et al. Improved mechanical properties of CFRP laminates at elevated temperatures and freeze-thaw cycling. *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 31, pp. 273–283.
49. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption. *Composite Structures*, 2019, vol. 207, pp. 81–92.
50. Herakovitch C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986, vol. 25, no. 5, pp. 779–791.
51. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2017, vol. 2017, art. 138793.
52. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler. *Mechanics of Composite Materials*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 271–274.
53. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate. *Mechanics of Composite Materials*, 1985, vol. 20, no. 4, pp. 406–409.
54. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface. *Doklady Physical Chemistry*, 2015, vol. 461, no. 2, pp. 80–83.
55. Salnikov V.G., Startsev O.V., Lebedev M.P. et al. Influence of daily and seasonal changes in relative humidity and temperature on moisture saturation of carbon fiber in open climatic conditions. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 5, pp. 2–10.
56. Startsev V.O., Nechaev A.A. Moisture transfer in cyanoether carbon plastic during accelerated and full-scale climatic tests. *Physical and mechanical tests, strength and reliability of modern structural and functional materials: materials of XIV All-Russia. conf. for testing and research of the properties of materials "TestMat"*. Moscow, 2022, pp. 214–226.
57. Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S., Medvedev I.M., Frolov A.S. Corrosion and aging of structural materials surface studied by 3D microscopy. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-12-12.
58. Startsev V.O., Valevin E.O., Gulyaev A.I. The influence of polymer composite materials' surface weathering on its mechanical properties. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
59. Startsev O.V., Medvedev I.M., Kurs M.G. Hardness as the indicator of corrosion of aluminum alloys in sea conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 3, pp. 16–19.

Информация об авторах

Валерий Олегович Старцев, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Арутюн Мигранович Варданян, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Arutyun M. Vardanyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.01.2023.
 The article was submitted 29.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.01.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-118-127

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ТКАНЕПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВОЗДУХОВОДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

М.С. Иванов¹, Н.Г. Павлюкович¹, И.Н. Донских¹, В.С. Морозова¹

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

Аннотация. В рамках общей квалификации разработанного в НИИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ тканепленочного материала марки ВРТ-12 для изготовления герметичной оболочки гибких воздуховодов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов проведены исследования характеристик пожаробезопасности и влияния на свойства материала эксплуатационных факторов. Установлено соответствие материала авиационным правилам по горючести, дымообразованию и выделению токсичных газов. Подтверждена устойчивость к воздействию температур от –60 до +80 °С, повышенной влажности, плесневых грибов и агрессивных жидкостей.

Ключевые слова: воздуховоды низкого давления, система кондиционирования воздуха, тканепленочный материал, ресурсные испытания, старение материала, климатические факторы, эксплуатационные факторы

Для цитирования: Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Донских И.Н., Морозова В.С. Влияние эксплуатационных факторов на свойства тканепленочного материала для воздуховодов низкого давления системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-118-127.

Scientific article

INFLUENCE OF OPERATIONAL FACTORS ON THE PROPERTIES OF FABRIC-FILM MATERIAL FOR LOW-PRESSURE AIR DUCTS OF THE AIR CONDITIONING SYSTEM OF AIRCRAFT

M.S. Ivanov¹, N.G. Pavlukovich¹, I.N. Donskih¹, V.S. Morozova¹

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

Abstract. Within the framework of the general qualification of the VRT-12 brand coated textile material developed by the «Kurchatov Institute» – VIAM for the manufacture of a sealed shell of flexible air ducts of the air conditioning system of aircraft, studies of fire safety characteristics and the influence of operational factors on the properties of the material were carried out. Compliance of the material with aviation regulations on flammability, smoke formation and release of toxic gases has been established. Resistance to temperatures from –60 to +80 °C, high humidity, mold fungi and aggressive liquids has been confirmed.

Keywords: low pressure air ducts, air conditioning system, coated textile material, resource tests, material aging, climatic factors, operational factors

For citation: Ivanov M.S., Pavlukovich N.G., Donskih I.N., Morozova V.S. Influence of operational factors on the properties of fabric-film material for low-pressure air ducts of the air conditioning system of aircraft. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-118-127.

Введение

Современное авиастроение уже немыслимо без использования полимерных композиционных материалов (ПКМ). Различные виды ПКМ применяются в самых разных конструкциях и системах летательных аппаратов, обеспечивая не только существенное уменьшение массы планера, но и повышение ресурса его узлов и систем, снижение затрат на производство и эксплуатацию самолетов. В конструкциях некоторых современных летательных аппаратов объем использования ПКМ достигает >50 %.

Одной из основных систем жизнеобеспечения воздушного судна является система кондиционирования воздуха (СКВ). Она предназначена для поддержания давления и температуры воздуха в гермокабине летательного аппарата на уровне, необходимом для нормальной жизнедеятельности экипажа и пассажиров. Рабочее давление в воздуховодах СКВ не превышает значения 10 кПа [1]. В последнее время как за рубежом, так в России особенно активно разрабатываются новые ПКМ, пригодные для изготовления гибких воздуховодов в составе СКВ воздушных судов [2–4].

Тканепленочные материалы (ТПМ) – один из видов ПКМ, в которых полимерная матрица армирована текстильным (тканым) материалом. Такие материалы обладают аддитивными свойствами структурообразующей армирующей основы и эластичного полимерного покрытия. Тканепленочные композиционные материалы отличаются высокой прочностью при растяжении, хорошая изгибаемость и герметичность, что обуславливает постоянный научно-практический интерес к разработке подобных материалов [5–7].

Согласно научно-техническим литературным данным, композиционный материал для изготовления гибких воздуховодов СКВ летательных аппаратов должен иметь следующие характеристики [8]:

- массу 1 м² – не более 300 г;
- разрывную нагрузку полосы размером 50×200 мм по основе – не менее 500 Н, по утку – не менее 400 Н;
- пожаробезопасность в соответствии с требованиями авиационных правил по пожаробезопасности АП-25 [9,10];
- сохранение герметичности при давлении не менее 0,01 МПа;
- возможность эксплуатации в диапазоне температур от –60 до +80 °С;
- влагостойкость [11];
- высокий эксплуатационный ресурс (сохраняемость свойств под воздействием эксплуатационных и климатических факторов).

Авиационная техника должна быть максимально безопасна при эксплуатации. Поэтому к материалам, используемым в конструкциях и системах летательных аппаратов, предъявляются жесткие требования по пожаробезопасности и сохраняемости их свойств в эксплуатационный период. Полимерная составляющая композиционных материалов может быть особенно подвержена влиянию различных эксплуатационных и климатических факторов – например таких, как тепловое старение, циклический перепад температур, повышенная влажность, микологическое воздействие, воздействие агрессивных сред и т. д. Такие воздействия могут существенно изменять первоначальные характеристики композиционного материала, поэтому особое внимание уделяется исследованиям изменения свойств материалов после воздействия различных эксплуатационных факторов [12–16]. Учет влияния климатических факторов на характеристики материалов отражен в Авиационных правилах [17]. Вид и режим климатического воздействия (или его имитации), а также

исследуемые показатели свойств (характеристики) после климатического старения определяют в зависимости от области применения материала.

Согласно ГОСТ Р 70165–2022 «Воздуховоды низкого давления системы кондиционирования воздушных судов. Методы ресурсных испытаний», к материалам, используемым при изготовлении воздуховодов, предъявляется ряд требований, которые регламентируют необходимую устойчивость материала к воздействию различных эксплуатационных факторов внешней среды – прежде всего таких, как повышенная и пониженная температуры, влажность, агрессивные среды, плесневые грибы.

Разработка новых тканепленочных материалов входит в «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.6. «Тканепленочные материалы» [18].

Материалы и методы

Цель данной работы – определение влияния эксплуатационных и климатических факторов на свойства разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ тканепленочного материала марки ВРТ-12, предназначенного для изготовления герметичной оболочки гибких воздуховодов СКВ летательных аппаратов.

Разработанный ТПМ марки ВРТ-12 на основе отечественной электроизоляционной стеклоткани Э1-100 (ГОСТ 19907–2015) с двухсторонним наполненным фторполимерным покрытием белого цвета гладкой фактуры изготовлен по технологии прямого послойного нанесения раствора полимерной композиции на текстильную основу при помощи ракельного ножа (шпредингование).

Для проведения исследований на промышленном оборудовании изготовлены три партии ТПМ марки ВРТ-12 по ТУ 1-595-9-1792–2019. Внешний вид полученного материала представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид тканепленочного материала марки ВРТ-12

У изготовленных партий ТПМ марки ВРТ-12 определены следующие характеристики:

- масса 1 м^2 – по ГОСТ 17073–71;
- разрывная нагрузка и удлинение при разрыве по основе/утку при температурах -60 , 20 , 80 и $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – по ГОСТ 17316–71;
- сопротивление раздиранию по основе/утку при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – по ГОСТ 17074–71;
- степень герметичности – по СТО 1-595-20-581–2018;

- морозостойкость в статических условиях при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – по ГОСТ 5162–49 (метод 1).

Исследованы также пожаробезопасные свойства:

- горючесть, дымообразование и тепловыделение – по АП-25;
- концентрация токсичных газов – по ММ 1.595-20-441–2012.

Проведены испытания материала в условиях, имитирующих влияние эксплуатационных факторов: тепловое старение; циклический перепад температур; воздействие агрессивных сред, повышенной влажности и микологической среды.

– *Тепловое старение* проводили по СТП 1-595-11-101–83 двумя способами: при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1000 ч; при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500 ч.

– *Циклический перепад температур* осуществляли по ГОСТ 30630.2.1–2013 и ГОСТ 9.707–81 в диапазоне температур от -60 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (8 циклов) с режимом цикла: выдержка при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч; выдержка при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин; выдержка при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч; выдержка при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин.

– *Экспозицию в тропической камере* проводили в течение 1 и 3 мес по СТП 1-595-20-100–2002. Суточный тропический цикл: при температуре $50\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности $98\pm 2\%$ в течение 8 ч; при температуре $20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности $98\pm 2\%$ в течение 12 ч; при температуре $50\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности $50\pm 10\%$ в течение 4 ч.

– *Микологическое воздействие* (воздействие плесневых грибов) проводили в течение 3 мес по ГОСТ 9.049–91;

– *Воздействие агрессивных сред* осуществляли обливом топлива ТС-1 и масла ИПМ-10 в течение 7 сут по ГОСТ 12020–2018. Экспозиция в камере солевого (морского) тумана (КСТ) проведена по ГОСТ 9.719–94 при температуре $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 сут.

После воздействия эксплуатационных факторов определены следующие характеристики материала марки ВРТ-12:

- разрывная нагрузка и удлинение при разрыве – по ГОСТ 17316–71;
- сопротивление раздиранию – по ГОСТ 17074–71;
- сохранение герметичности – по СТО 1-595-20-581–2018.

Температура испытания образцов после всех воздействий составляла $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

Результаты и обсуждение

В рамках общей квалификации проведены исследования пожаробезопасных свойств ТПМ марки ВРТ-12. Полученные данные приведены в табл. 1.

Установлено, что по горючести ТПМ марки ВРТ-12 отвечает требованиям АП-25, Приложение F, Часть 1; по дымообразованию соответствует требованиям АП-25, Приложение F, Часть V, п. 853(d); по тепловыделению соответствует требованиям АП-25, Приложение F, Часть IV, п. 853(d). При его горении токсичные газы выделяются в концентрациях в несколько десятков раз меньше, чем допустимо по стандарту АІТМ 3.0005 для самолетов Airbus. Таким образом, материал марки ВРТ-12 испытан по АП-25 и является пожаробезопасным, трудносгорающим, среднедымящим материалом, практически не выделяющим при горении токсичные газы.

Проведены исследования прочностных свойств ТПМ при непосредственном воздействии в течение 15 мин повышенных и пониженной температур: -60 , 20 , 80 и 105°C . Средние значения полученных свойств приведены в табл. 2.

Таблица 1

Пожаробезопасные свойства тканепленочного материала марки ВРТ-12

Показатели	Допустимые значения (не более)	Значения показателей
Толщина, мм	–	0,15
Горючесть*: – классификация (группа) – время остаточного горения, с – длина прогорания, мм	Трудногорящий (1) 15 203	0 43
Дымообразование: – классификация (группа) – D ₂ (горение/пиролиз) – D ₄ (горение/пиролиз) – D _{max} (горение/пиролиз)	Среднедымный (3) – 200 –	17/2 20/13 23/26
Тепловыделение: – максимальная интенсивность тепловыделения (пик), кВт/м ² – общее количество выделившегося тепла за 2 мин, (кВт·мин)/м ²	65 65	19 7
Концентрация токсичных газов, ppm – при горении: CO ₂ , % CO, мг/м ³ HCl HF H ₂ S+SO ₂ NO _x HCN – при пиролизе: CO ₂ , % CO, мг/м ³ HCl HF H ₂ S+SO ₂ NO _x HCN	– 1153 150 100 100 100 150 – 1153 150 100 100 100 150	0,3 183 2,4 10,2 0,7 4,0 0,7 0,1 77 1,2 4,0 0,0 0,3 0,3

* Ориентация образца – вертикально, время экспозиции 12 с.

Таблица 2

Зависимость механических свойств тканепленочного материала марки ВРТ-12 от температуры

Свойства		Значения свойств при температуре, °С			
		–60	20	80	105
Разрывная нагрузка (образец размером 50×200 мм), Н	по основе	1480	1510	1297	933
	по утку	1031	864	861	819
Удлинение при разрыве, %	по основе	3,6	3,6	3,6	3,5
	по утку	3,9	3,7	4,2	4,6

Результаты испытаний прочностных свойств ТПМ марки ВРТ-12 при непосредственном воздействии температур подтверждают возможность эксплуатации данного материала в интервале температур от –60 до +80 °С без существенной потери прочностных характеристик, при температуре 105 °С сохранение разрывной нагрузки по основе/утку составляет соответственно 61 и 95 %. Благодаря армирующему каркасу из стеклоткани изменение температуры практически не влияет на относительное удлинение разработанного ТПМ.

Материал марки ВРТ-12 морозостоек. Установлено, что при температуре –60 °С при сдавливании образца сложенного петлей на полимерном покрытии не образуется трещин.

Для подтверждения стабильности характеристик материала ВРТ-12 при эксплуатации проведена экспозиция образцов ТПМ в условиях, имитирующих тепловое старение, циклический перепад температур, воздействие агрессивных сред, повышенной влажности и микологической среды (грибостойкость).

Средние значения полученных показателей по результатам исследования физико-механических свойств и степени герметичности образцов ТПМ марки ВРТ-12 после воздействия эксплуатационных факторов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние эксплуатационных факторов на свойства
тканепленочного материала марки ВРТ-12**

Фактор воздействия	Сопротивление раздиранию, Н		Разрывная нагрузка, Н		Удлинение при разрыве, %		Степень герметичности, %, при $P_{изб} = 20$ кПа и продолжительности испытания 900 с
	по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку	
В исходном состоянии	9,0	16,0	1510	864	3,6	3,7	99
После теплового ресурса при температуре: 80 °С в течение 1000 ч 105 °С в течение 500 ч	6,7 8,2	12,7 15,1	1503 1284	741 1049	3,4 3,9	3,3 4,1	98 92
После испытания в тропической камере в течение, мес: 1 3	6,4 6,0	9,2 9,0	1069 958	790 708	2,3 2,6	2,4 2,8	99 98
После циклического перепада температур	–		1405	848	3,0	2,7	98
После воздействия в течение 3 мес: влажности 98 % микологической среды	– –		1175 1299	759 934	3,1 3,3	3,3 3,3	99 99
После воздействия в течение 7 сут: топлива ТС-1 масла ИПМ-10	– –		1457 1484	1004 998	3,5 3,3	3,4 3,0	99 97
После экспозиции в камере солевого тумана в течение 7 сут	–		643	750	1,8	1,8	–

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам для изготовления оболочки воздухопроводов СКВ летательных аппаратов, является их высокая герметичность, сохраняющаяся при эксплуатации. Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о высокой сохраняемости степени герметичности разработанного материала ВРТ-12. После испытаний, имитирующих тепловое старение при 80 °С в течение 1000 ч, а также 3 мес в тропической камере и после 8 циклов перепада температур от –60 до +80 °С, герметичность материала снизилась всего на 1 % – с 99 до 98 %. В то же время воздействие на материал повышенной (98 %) влажности, микологической среды и топлива ТС-1 не оказали зафиксированного изменения в степени герметичности разработанного ТПМ.

Анализ результатов испытаний ТПМ марки ВРТ-12 показал, что прочностные характеристики разработанного материала до и после теплового воздействия при температуре 80 °С изменились менее чем на 15 %. Это свидетельствует о высокой термостабильности разработанного ТПМ и подтверждает возможность его эксплуатации при указанной температуре. Высокие тепло- и морозостойкость разработанного ТПМ подтверждаются проведенными испытаниями на циклический перепад температур – от –60 до +80 °С. После 8 циклов прочность ТПМ марки ВРТ-12 снизилась на 7 %.

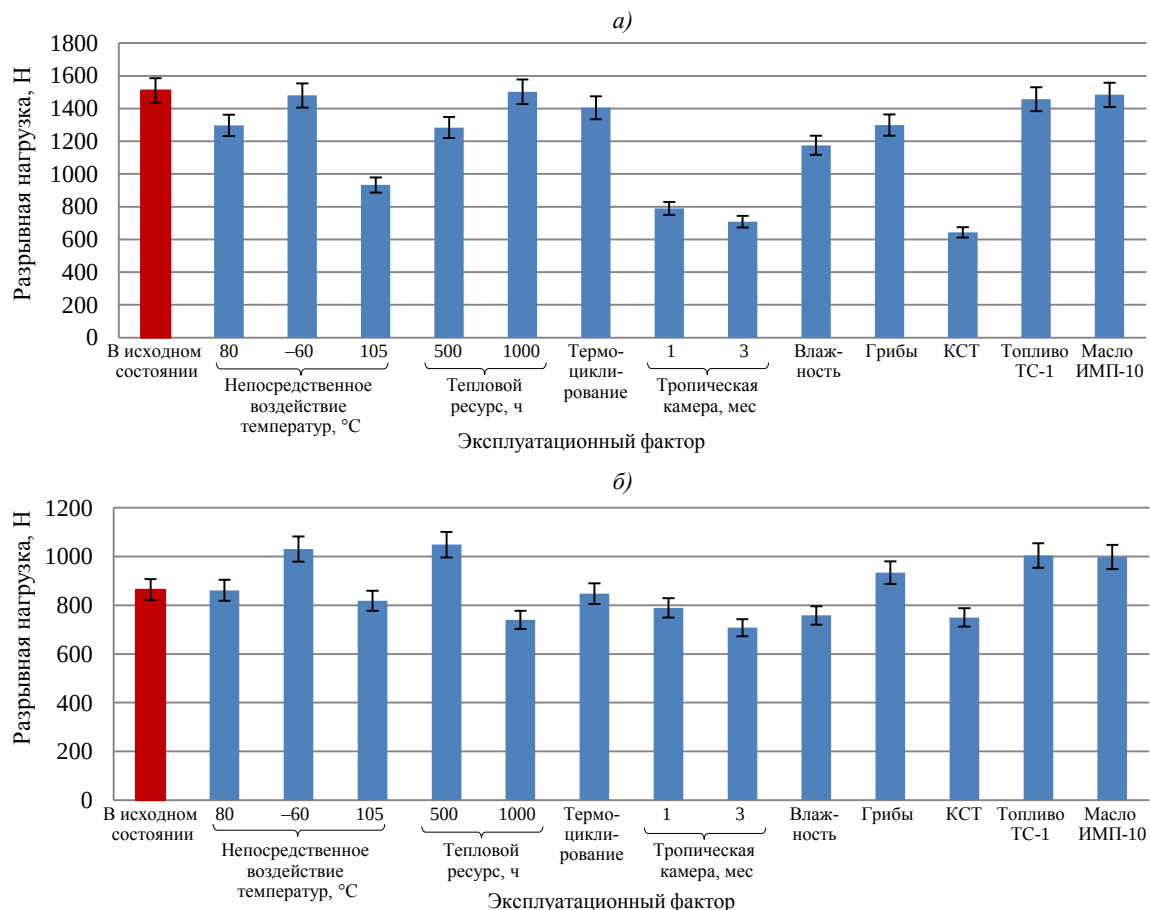


Рис. 2. Разрывная нагрузка при растяжении по основе (а) и утку (б) материала ВРТ-12 до и после воздействия эксплуатационных факторов

По результатам микологического воздействия (плесневых грибов в течение 3 мес) установлено, что ТПМ марки ВРТ-12 грибостоек – степень развития плесневых грибов 1 балл. Воздействие не оказало значимого влияния на разрывную нагрузку разработанного материала. Прочность материала ВРТ-12 после микологического воздействия снизилась менее чем на 15 %.

Материал ВРТ-12 является масло- и бензостойким – воздействие топлива и масла в течение 7 сут не оказало влияния на прочностные характеристики испытанных образцов (зафиксировано уменьшение не более чем на 3,5 %).

На рис. 2 приведены диаграммы, иллюстрирующие изменение разрывной нагрузки ТПМ марки ВРТ-12 в исходном состоянии и после воздействия различных эксплуатационных факторов, а также при повышенных и пониженных температурах.

Видно, что снижение свойств по основе ТПМ превышает снижение свойств по утку, особенно после экспозиции в тропической камере и камере солевого тумана – на 22 и 44 % соответственно. Для изготовления гибкой оболочки воздуховода ТПМ вырезают под углом 45 градусов, при этом деформация ТПМ возрастает до 250 %. Следовательно, в готовой конструкции воздуховода материал ВРТ-12 будет работать аддитивно (и по основе, и по утку), поэтому такое снижение свойств по основе не окажет ощутимого влияния на свойства конструкции.

Таким образом, результаты исследования свойств материала ВРТ-12 после проведения испытаний, имитирующих влияние различных эксплуатационных факторов, подтверждают высокую стабильность разработанного материала.

Заключения

В рамках общей квалификации проведено исследование комплекса свойств тканепленочного материала марки ВРТ-12, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ и предназначенного для изготовления герметичной оболочки гибких воздуховодов СКВ летательных аппаратов.

Установлено, что разработанный ТПМ соответствует требованиям АП-25 по горючести и дымообразованию, при его горении токсичные газы выделяются в концентрациях на несколько порядков ниже допустимых по стандарту АITM 3.0005 для самолетов Airbus.

Определено влияние эксплуатационных факторов на свойства тканепленочного материала марки ВРТ-12.

Установлено, что на степень герметичности и прочность разработанного материала не оказали существенного влияния ни имитация теплового старения, ни экспозиция в тропической камере, ни циклические перепады температур от –60 до +80 °С, ни воздействие микологической среды или топлива/масла.

Подтверждена высокая стабильность характеристик разработанного ТПМ марки ВРТ-12 и сохраняемость его свойств при эксплуатационно-климатических испытаниях, а следовательно, перспективность применения для изготовления трубопроводов СКВ летательных аппаратов.

Список источников

1. Воронин Г.И. Системы кондиционирования воздуха на летательных аппаратах. М.: Машиностроение. 1973. 443 с.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
3. Кравченко А.Г., Шилова А.К., Тамба-Тамба В.П., Озерский А.И. Обзор основных агрегатов систем кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Техника. Технологии. Инженерия. 2017. № 3. С. 24–27. URL: <https://moluch.ru/th/8/archive/62/2532/> (дата обращения: 01.12.2022).
4. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (2). С. 686–693.
5. Платонов М.М., Назаров И.А., Нестерова Т.А. Тканепленочные материалы для надувных авиационных средств спасения // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 2. Ст. 6. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.12.2022).
6. Левант М.Г., Пономарев П.А. Создание отечественных материалов для изготовления оболочек воздухоплавательных комплексов // Полет. 2008. № 12. С. 57–60.
7. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
8. Иванов М.С., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Донских И.Н. Новый отечественный тканепленочный материал для гибких трубопроводов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25. 5-е изд., с поправками 1–8. М.: Авиаиздат, 2015. 278 с.
10. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.

11. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщене конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
12. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
13. Каблов Е.Н. Создание национальной сети климатических станций – необходимое условие надежности и ресурса авиационной техники // *Крылья Родины*. 2010. № 8. С. 3–6.
14. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
15. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
16. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
17. Нормы летной годности гражданских легких самолетов: АП-23. 4-е изд., с поправками 1–5. М.: Авиаиздат, 2014. 207 с.
18. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Voronin G.I. *Air conditioning systems on aircraft*. Moscow: Mashinostroenie., 1973, 443 p.
2. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
3. Kravchenko A.G., Shilova A.K., Tamba-Tamba V.P., Ozersky A.I. Overview of the main units of air conditioning systems for aircraft. *Tekhnika. Tekhnologii. Inzheneriya*, 2017, no. 3, pp. 24–27. Available at: <https://moluch.ru/th/8/archive/62/2532/> (accessed: December 01, 2022).
4. Savin S.P. The use of modern polymeric composite materials in airframe construction. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 14, no. 4 (2), pp. 686–693.
5. Platonov M.M., Nazarov I.A., Nesterova T.A. Tissue-film materials for inflatable air rescue equipment. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2013, no. 2, art. 6. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: December 01, 2022).
6. Levant M.G., Ponomarev P.A. Creation of domestic materials for the manufacture of shells for aeronautical complexes. *Polet*, 2008, no. 12, pp. 57–60.
7. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
8. Ivanov M.S., Veshkin E.A., Satdinov R.A., Donskikh I.N. New domestic coated textile material for flexible air conditioning ducts of flight vehicles. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. *Aviation regulations. Airworthiness standards for transport category aircraft: AP-25*. 5th ed., rev. 1–8. Moscow: Aviaizdat, 2015, 278 p.

10. Barbotko S.L. Development of the fire safety test methods for aviation materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
11. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
12. Kablov E.N. The key problem is materials. *Trends and guidelines for Russia's innovative development*. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
13. Kablov E.N. Creation of a national network of climatic stations is a necessary condition for the reliability and resource of aviation equipment. *Krylya Rodiny*, 2010, no. 8, pp. 3–6.
14. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Current trends in the development of testing materials for resistance to climate factors (review). Part 1. Testing of new materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577 / 2307-6046-2021-0-1-114-122.
15. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
16. Kurs M.G., Nikolayev E.V., Abramov D.V. Full-scale and accelerated tests of metallic and nonmetallic materials: key factors and specialized stands. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
17. *Aviation regulations. Airworthiness standards for civil light aircraft: AP-23*. 4th ed., rev. 1–5. Moscow: Aviaizdat, 2014, 207 p.
18. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

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

Павлюкович Надежда Геннадьевна, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Донских Ирина Николаевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Морозова Вероника Сергеевна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Nadezhda G. Pavlukovich, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Veronika S. Morozova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 16.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.02.2023.

The article was submitted 16.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.02.2023.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-128-136

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ДЕФЕКТОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КАПИЛЛЯРНОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ (обзор)

Д.С. Скоробогатько¹, А.Н. Головков¹, И.И. Кудинов¹, С.И. Куличкова¹

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

Аннотация. Проведен обзор физико-химических свойств дефектоскопических материалов, влияющих на результаты капиллярного контроля. Представлено обоснование необходимости определения и проверки каждого параметра набора дефектоскопических материалов. Рассмотрены свойства компонентов наборов, не указанные в паспортах качества и сертификатах производителей. Установлено, что для оценки качества дефектоскопических материалов указанных в технической документации производителя характеристик и свойств недостаточно. Предложены параметры для оценки качества, которые позволят выбрать наиболее технологичные современные наборы дефектоскопических материалов.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, капиллярный контроль, качество дефектоскопических материалов, технология капиллярного контроля, выявляющая способность

Для цитирования: Скоробогатько Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. Критерии оценки качества дефектоскопических материалов в капиллярной дефектоскопии (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-128-136.

Scientific article

CRITERIA FOR EVALUATING THE QUALITY OF DEFECTOSCOPIC MATERIALS IN PENETRANT TESTING (review)

D.S. Skorobogatko¹, A.N. Golovkov¹, I.I. Kudinov¹, S.I. Kulichkova¹

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

Abstract. A review of the physicochemical properties of defectoscopic materials that affect the results of penetrant testing has been carried out. The rationale for the need to determine and verify each parameter of a set of defectoscopic materials is presented. The properties of the components of the kits that are not specified in the quality certificates and manufacturer's certificates are considered. It has been established that the characteristics and properties specified in the technical documentation of the manufacturer are not enough to assess the quality of defectoscopic materials. Parameters for quality assessment are proposed, which will allow choosing the most technologically advanced modern sets of defectoscopic materials.

Keywords: non-destructive testing, penetrant testing, quality of defectoscopical materials, penetrant testing technology, reveal ability

For citation: Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Criteria for evaluating the quality of defectoscopic materials in penetrant testing (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-128-136.

Введение

Основными показателями конкурентоспособности авиационной продукции являются ее качество, надежность и рабочий ресурс. Неразрушающий контроль – один из основных инструментов оценки качества выпускаемой продукции. Массовое использование авиационной техники в производстве требует постоянного контроля качества деталей [1–4]. Капиллярная дефектоскопия является широко применяемым и самым чувствительным методом неразрушающего контроля для выявления поверхностных дефектов. Высокая чувствительность метода дает возможность находить дефекты с шириной раскрытия у выхода на поверхность не менее 0,001 мм, глубиной от 0,01 мм и длиной >0,1 мм. Достоинством капиллярной дефектоскопии является то, что она точно фиксирует расположение поверхностного дефекта и его геометрические размеры. В основе данного метода лежит явление заполнения капилляра пенетрантом, обладающим высокой проникающей способностью, с последующей регистрацией образующихся индикаторных рисунков в месте расположения дефекта [5–7].

Основной параметр эффективности капиллярного метода – его высокая чувствительность. При этом важно учитывать, что данный условный параметр контроля напрямую связан со степенью заполнения полости поверхностного дефекта пенетрантом, что, в свою очередь, зависит от физико-химических свойств используемого набора дефектоскопических материалов – плотности, вязкости, поверхностного натяжения и т. д. [8]. Чувствительность капиллярного метода зависит также от условий проведения контроля и качества используемых материалов (пенетранта, очистителя, проявителя).

При внедрении на различные предприятия новых современных дефектоскопических материалов, соответствующих требованиям отечественных и зарубежных стандартов, в паспортах качества и сертификатах необходимо обеспечить наличие расширенного списка исследуемых физико-химических параметров, а потребителю для наиболее достоверной оценки качества материала выбрать оптимальный набор методов его исследования с целью контроля выбранных параметров.

Материалы и методы

Современные дефектоскопические материалы представляют собой смеси органических растворителей, красителей, поверхностно-активных веществ и т. д., относятся к 3–4 классу опасности (в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76) и имеют температуру вспышки не менее 93 °С.

При анализе научно-технической литературы установлено, что работы по исследованию свойств дефектоскопических материалов можно разделить на следующие направления:

– моделирование физических процессов, происходящих при капиллярном контроле, с целью получения основных физических параметров материалов, оказывающих влияние на процесс контроля. Так, например, в статье [9] рассмотрено моделирование процесса заполнения пенетрантом капилляров, определены его основные параметры – вязкость и плотность, влияющие на заполнение полости капилляра жидкостью. В работе [10] представлены результаты моделирования процесса проникновения пенетранта в полимерные пористые материалы, имитирующие поверхностные дефекты. Основные параметры моделирования – поверхностное натяжение и угол смачивания. В работе [11] проведено математическое моделирование процесса экстракции порошковым проявителем пенетранта из полости поверхностного дефекта, определены значения минимальной ширины дефекта для оптимизации процесса экстракции и продолжительность данного процесса, рассмотрено влияние характеристик порошкового материала (гранулометрического состава) и начального количества пенетранта в полости дефекта на процесс экстракции;

– изучение капиллярных свойств пенетрантов. Наибольший интерес в этом направлении представляет работа [12], где отмечается, что вязкость полярных жидкостей в капиллярах и на межфазной поверхности «жидкость–твердое тело» значительно увеличивается. Считается, что в капилляре полярная жидкость находится в особом фазовом состоянии, так как молекулы жидкости существуют в более упорядоченном состоянии, чем в объеме жидкой фазы, причем степень упорядоченности полярной жидкости снижается с увеличением расстояния от межфазной границы. В работе сравниваются наборы ЛЮМ-9 (водная основа), АЭРО-12А (основа – этанол) и ЛЮМ-1 (основа – трет-бутиловый спирт). Для набора ЛЮМ-9, содержащего воду, эффективная вязкость в капилляре значительно увеличивается с уменьшением диаметра капилляра, в отличие от наборов с другими проникающими жидкостями. Получаемые данные позволяют определять время, необходимое для заполнения капилляра проникающей жидкостью. В работе [13] рассмотрена взаимосвязь между параметрами процесса адсорбции и свойствами пенетранта (капиллярный эффект, краевой угол смачивания), поскольку известно, что капиллярный эффект зависит от вязкости жидкой фазы и поверхностного натяжения.

Таким образом, из данных, представленных в научно-технической литературе, можно сделать вывод, что необходимо контролировать значение таких физико-химических параметров дефектоскопических материалов, как плотность, вязкость, краевой угол смачиваемости, растекаемость и гранулометрический состав. Отклонение этих параметров от значений, указанных производителем, может значительно снизить чувствительность капиллярного контроля.

Результаты и обсуждение

Изменение физико-химических свойств дефектоскопических материалов, влияющих на выявляющую способность, может возникать на всех этапах их «жизненного» цикла: при производстве, транспортировке, хранении, применении. Возможны воздействия пониженных и повышенных температур, прямого солнечного и ультрафиолетового излучения. При изготовлении дефектоскопических материалов наблюдаются случаи применения некачественных реактивов. Поэтому оценку качества материалов следует проводить постоянно – как при использовании их новой партии, так и при проверке качества при хранении. В настоящее время оценка качества (производительности) дефектоскопических материалов производится с использованием контрольных образцов с искусственно выращенными дефектами [14], определяется соответствие выбранного набора физико-химических параметров тем значениям, которые представлены в ТУ/паспорте качества производителя материалов. Данный набор параметров, однако, у каждого производителя может быть свой. Дополнительная причина оценки качества дефектоскопических материалов – отследить изменение физико-химических и технологических свойств с течением времени, поскольку данные свойства могут оказывать влияние на чувствительность капиллярного контроля и на его выявляющую способность [15–17].

Для определения качества и работоспособности различных дефектоскопических материалов существует две группы методик [6]: по отдельным физико-химическим свойствам и по суммарному эффекту выявляемости дефектов (класс чувствительности в составе набора таких материалов).

Методики первого направления просты, их критерии (цвет, яркость люминесценции, интенсивность окрашивания, смачивающая способность, вязкость, плотность, температура кипения, токсичность и т. д.) более понятны и удобны для исследования в связи с широким использованием физико-химических методов.

Второе направление – сложнее, однако отражает конечный результат капиллярного контроля. Это направление охватывает оптические и геометрические характеристики получаемых индикаторных рисунков и технологичность всего процесса контроля.

На качество дефектоскопических материалов и их работоспособность влияют температура, вязкость, химический состав и структура смачиваемой поверхности и ее термодинамические характеристики [18–20].

На пенетрант, очиститель и проявитель накладываются еще условия их применимости, к которым относятся: температура вспышки, токсичность, степень взаимодействия с контролируемыми материалами (коррозионная агрессивность, содержание серы и галогенов), температура применения и стабильность при низких и высоких температурах. Из физико-химических параметров и условий применимости пенетранта, очистителя и проявителя складывается чувствительность всего набора дефектоскопических материалов, а из чувствительности и технологических параметров – комплектность и экономическая эффективность. При этом следует отметить, что существующий набор физико-химических параметров, приводимых в паспортах качества продукции различных производителей, обусловлен необходимостью обеспечения контроля состава готовой продукции и не позволяет определить требуемые технологические параметры, такие как стабильность свойств и работоспособность в процессе использования.

С целью стандартизации процедуры исследования качества дефектоскопических материалов за рубежом и в России разработаны соответствующие стандарты, среди которых ASTM E165, ISO 3452-2, ГОСТ Р ИСО 3452-2–2009 «Контроль неразрушающий. Часть 2. Испытания пенетрантов», а также различные стандарты предприятий, занимающихся производством таких материалов [21].

В данной статье представлены сведения о физико-химических свойствах дефектоскопических материалов (и обоснование для их выбора), контроль за которыми необходим для определения качества и соответствия действующим нормативно-техническим документам (см. таблицу). Часть рассматриваемых параметров не указывается производителями данных материалов и не определяется на предприятиях при проведении входного контроля, в процессе их использования и при внедрении новых наборов.

**Набор физико-химических параметров,
определяющих работоспособность дефектоскопических материалов (ДМ)**

Параметры	Компонент ДМ		
	Пенетрант	Очиститель	Проявитель
Внешний вид	+	+	+
Плотность	+	+	+
Вязкость	+	+	+
Класс чувствительности в составе набора ДМ	+	+	+
Температура вспышки	+	+	+
Устойчивость пенетранта к воде*	+	–	–
Коррозионная агрессивность по отношению к металлическим материалам	+	+	+
Содержание серы и галогенов	+	+	+
Устойчивость очистителя к пенетранту*	–	+	–
Устойчивость очистителя к воде*	–	+	–
Содержание воды в пенетранте и очистителе*	+	+	–
Стабильность при низких и высоких температурах	+	–	–
Люминесцентная яркость пенетранта	+	–	–
Стойкость пенетранта к ультрафиолетовому излучению*	+	–	–
Теплостойкость пенетранта*	+	–	–
Гранулометрический состав проявителей*	–	–	+

* Параметры, не представленные в нормативной документации производителей ДМ.

Внешний вид позволяет определить наличие примесей в дефектоскопических материалах. Основные факторы, на которые следует обратить внимание, – это цвет, прозрачность и наличие осадка.

Плотность и вязкость позволяют оценить соответствие компонентного состава рецептуре приготовления, установленной производителем, а также отследить изменение свойств материалов со временем.

Класс чувствительности – основной параметр эффективности капиллярного контроля, определяющий качество готовой продукции и устанавливаемый в технических требованиях на нее.

Температура вспышки позволяет оценить эксплуатационные и технологические свойства, в том числе определяет возможность использования в автоматизированных линиях капиллярного контроля, а также условия хранения проявителей. Значение температуры вспышки проявителя оценивается на соответствие параметрам, приведенным в технических условиях или паспорте на проявитель. При температуре вспышки $<66\text{ }^{\circ}\text{C}$ в открытом тигле и $<61\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле материал относят к классу легковоспламеняющихся жидкостей.

Устойчивость очистителя/пенетранта к воде. На автоматических линиях и при потоковом контроле есть большая вероятность попадания воды на контролируемые детали (конденсат после сушки и т. д.), вследствие чего вода попадает в пенетрант и очиститель. Для оценки влияния воды на их свойства и работоспособность необходимо количественно определить содержание воды в пенетранте и очистителе, которое не ухудшает их рабочие свойства, особенно для липофильных дефектоскопических материалов. Наличие воды влияет на смачивающую/проникающую способность пенетранта и эмульгирующую способность очистителя, что значительно отражается на надежности и качестве капиллярного контроля. Причем для каждого материала существует индивидуальное критическое содержание воды, оказывающее действие на его свойства. Таким образом, важной задачей является определение критического содержания воды для дефектоскопических материалов. Однако данный параметр производители таких материалов не приводят в паспортах качества и рекомендациях по их использованию.

Устойчивость очистителя к пенетранту. Добавление пенетранта в очиститель может приводить к увеличению фоновой индикации при установленных технологических параметрах контроля. Однако данный параметр производители дефектоскопических материалов не приводят в паспортах качества.

Коррозионная агрессивность пенетранта (очистителя, проявителя) по отношению к металлическим материалам. Оценку следует проводить с целью установления соответствия требованиям ГОСТ 18442–80 в части отсутствия влияния дефектоскопических материалов на материал контролируемого изделия. Ее определяют по отношению к типовым сплавам, подвергаемым контролю капиллярным методом: алюминевому и никелевому сплавам, стали, а также к титановым сплавам с различной стойкостью к коррозии.

Содержание ионов серы и галогенов. Общее содержание массовой доли ионов серы определяет коррозионную агрессивность дефектоскопических материалов по отношению как к материалам контролируемого изделия в процессе проведения контроля, так и к его остаткам в процессе эксплуатации детали.

Стабильность пенетранта при низких и высоких температурах. При хранении и проведении контроля дефектоскопические материалы могут подвергаться воздействию высоких и низких температур. При осуществлении капиллярного контроля используют конвективную сушку контролируемой детали на этапе удаления избытка очистителя с поверхности при нагреве детали до температуры $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение до

30 мин. Вследствие этого возможно ухудшение оптических свойств люминесцентного красителя пенетранта. Деграцией материала считают любое ухудшение выявляющей способности или качества индикаций.

Люминесцентная яркость пенетранта оказывает влияние на «видимость» индикаторного рисунка. Уменьшение люминесцентной яркости может стать причиной пропуска дефекта.

Стойкость пенетранта к ультрафиолетовому излучению. Под действием ультрафиолетового излучения часто можно наблюдать фотодеструкцию люминесцентного красителя, что способствует уменьшению люминесцентной яркости пенетранта. Данный параметр производители дефектоскопических материалов не приводят в паспортах качества.

Гранулометрический состав проявителей. Важной характеристикой проявителей для использования их в капиллярной дефектоскопии являются адсорбционные свойства, которые определяются химическим составом, геометрической формой частиц и величиной удельной поверхности. Для более полного извлечения пенетранта из полостей дефектов необходимо достижение максимально возможного химического сродства поверхности адсорбента к пенетранту, превышающего его сродство к поверхности контролируемой детали. Процесс выявления дефектов проявителем зависит от его пористости и способности смачиваться пенетрантом. Пористость порошкового проявителя может быть описана как плотность заполнения поверхности его частицами, зависит от гранулометрического состава проявителя и должна учитываться при выборе новых адсорбентов для капиллярной дефектоскопии [22, 23].

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

Заключения

По результатам проведенного обзора научно-технической литературы, документов о качестве дефектоскопических материалов различных производителей и действующих стандартов в области капиллярного контроля определен набор физико-химических параметров, определяющих качество данных материалов для контроля проникающими веществами. Отмечено, что существующий набор физико-химических параметров, приводимых в паспортах качества продукции для различных производителей, обусловлен необходимостью обеспечения контроля состава готовой продукции и не позволяет определить требуемые технологические параметры, такие как стабильность свойств и работоспособность в процессе использования.

Показано, что существующие методики исследования, традиционно применяемые при оценке качества компонентов набора дефектоскопических материалов, направлены на определение параметров (цвет, яркость люминесценции, интенсивность окрашивания, смачивающая способность, вязкость, плотность, температура кипения, токсичность и т. д.), входящих в зависимости, описывающие различные физические процессы межфазного взаимодействия. Однако они не учитывают технологические параметры, как и методики, направленные на определение суммарного эффекта выявляемости дефектов – класс чувствительности в составе набора дефектоскопических материалов. При этом отмечено, что на качество таких материалов и их работоспособность влияют температура, вязкость, химический состав и структура смачиваемой поверхности и ее термодинамические характеристики.

Показано, что такие параметры дефектоскопических материалов, как устойчивость пенетранта к воде, очистителя к пенетранту, очистителя к воде, а также стойкость пенетранта к ультрафиолетовому излучению, его теплостойкость и гранулометрический состав проявителей, могут влиять на чувствительность капиллярного контроля и требуют дополнительных исследований по степени влияния и разработки методик их оценки.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. № 3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. № 28 (951). С. 48–51.
4. Скоробогатько Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. К вопросу об экологичности и эффективности различных классов промышленных неионогенных ПАВ, используемых при очистке металлических поверхностей в процессе капиллярного контроля деталей авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
5. Клюев В.В., Евлампиев А.И., Попов Е.Д. и др. Неразрушающий контроль и диагностика: справочник. М.: Машиностроение, 2003. 656 с.
6. Карякин А.В., Боровиков А.С. Люминесцентная и цветная дефектоскопия. М.: Машиностроение, 1972. 240 с.
7. ГОСТ 18442–80. Неразрушающий контроль. Капиллярные методы. М.: Изд-во стандартов, 1987. 24 с.
8. Prokhorenko P., Migun N., Dezhkunov N. Development of penetrant test theory based on new physical effects // *Proceedings of the 13th World Conference of Non-Destructive Testing (Sao Paulo, Brazil, October 18–23, 1992)*. 1992. P. 538–542. DOI: 10.1016/B978-0-444-89791-6/50116-5.
9. Prokhorenko P., Migun N. Quantitative model of liquid penetrant hydrodynamics // *AIP Conference Proceedings*. 2000. Vol. 509. Is. 1. P. 1865. DOI: 10.1063/1.1306257.
10. Gulak Y., Braid D. Capillary models of solvent diffusion // *Chemical Engineering Science*. 2013. Vol. 101. Is. 20. P. 515–522. DOI: 10.1016/j.ces.2013.07.016.
11. Prokhorenko P., Migoun N. Calculation of Penetrant Testing Sensibility for Powder Developer // *Proceeding of the 4th European Conference (London, UK, September 13–17, 1987)*. 1987. P. 2774–2782. DOI: 10.1016/B978-0-08-036221-2.50071-1.
12. Prokhorenko P., Migun N., Grebenshchikov S. Experimental studies of polar indicator liquids used in capillary penetrant testing // *International Journal of Engineering Science*. 1987. Vol. 25. Is. 7. P. 769–773.
13. Beril A. Capillarity effect analysis for alternative liquid penetrant chemicals // *NDT & E International*. 1997. Vol. 30. Is. 1. P. 19–23. DOI: 10.1016/S0963-8695(96)00044-8.
14. Краснов И.С., Ложкова Д.С., Далин М.А. Оценка дефектности заготовок из титановых сплавов для вероятностного расчета риска разрушения дисков газотурбинных двигателей в эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 11.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
15. Lobanova I., Kalinichenko A. Investigation of the Liquid Flow on Rough Surfaces to Solve the Problems of Liquid Penetrant Testing // *Progress in Material Science and Engineering*. Springer International Publishing Switzerland, 2021. P. 89–99. DOI: 10.1007/978-3-030-68103-6-9.
16. Prokhorenko P., Migun N. Film-flow mechanism of flaw development in penetrant-dye test // *Russian Journal of Nondestructive testing*. 2002. Vol. 38. P. 704–708.
17. Deutsch S. A Preliminary Study of the Fluid Mechanics of Liquid Penetrant Testing // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1977. Vol. 84. Is. 4. P. 287–292. DOI: 10.6028/jres.084.012.
18. Migoun N., Prokhorenko P., Gnusin A. et al. On the reliability of quantitative evaluation of penetrant systems quality // *AIP Conference Proceedings*. 2002. Vol. 615. P. 1991–1996. DOI: 10.1063/1.1473037.

19. Prokhorenko P., Migoun N., Stadthaus S. Quantitative model of liquid penetrant hydrodynamics // AIP Conference Proceedings. 2000. Vol. 509. P. 1865. DOI: 10.1063/1.1306257.
20. Zolfaghari A., Kolahan F. Reliability and sensitivity of visible liquid penetrant NDT for inspection of welded components // Material Testing. 2017. Vol. 59. Is. 3. P. 290–294. DOI: 10.3139/120.111000.
21. Куличкова С.И., Головков А.Н., Кудинов И.И., Лаптев А.С. Современные дефектоскопические материалы, оборудование и автоматизация процесса капиллярного неразрушающего контроля // Контроль. Диагностика. 2019. № 2. С. 52–57. DOI: 10.14489/td.2019.02.pp 052-057.
22. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Размахов М.Г. Температуры фазовых превращений и калориметрический анализ порошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.
23. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Прагер С.М., Малинин Р.Ю. К вопросу о разработке универсальной расчетной методики оценки деградации оборотных металлических порошковых материалов в зависимости от цикличности использования в процессе селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. *Metally Evrazii*, 2012, no. 3, pp. 10–15.
3. Kablov E.N. Russia in the market of intellectual resources. *Ekspert*, 2015, no. 28 (951), pp. 48–51.
4. Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Revisiting the ecotoxicity and efficiency of different classes of industrial nonionic surfaces used for cleaning metal surfaces in the process of capillary control of details of the aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
5. Klyuev V.V., Evlampiev A.I., Popov E.D. et al. *Non-destructive control and diagnostics: a reference book*. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 656 p..
6. Karyakin A.V., Borovikov A.S. *Luminescent and color flaw detection*. Moscow: Mashinostroenie, 1972, 240 p.
7. State Standard 18442-80. *Unbrakable control. capillary methods*. Moscow: Publishing house of standards, 1987, 24 p.
8. Prokhorenko P., Migun N., Dezhkunov N. Development of penetrant test theory based on new physical effects. *Proceedings of the 13th World Conference of Non-Destructive Testing* (Sao Paulo, Brazil, October 18–23, 1992), 1992, pp. 538–542. DOI: 10.1016/B978-0-444-89791-6/50116-5.
9. Prokhorenko P., Migun N. Quantitative model of liquid penetrant hydrodynamics. *AIP Conference Proceedings*, 2000, vol. 509, is. 1, pp. 1865. DOI: 10.1063/1.1306257.
10. Gulak Y., Braid D. Capillary models of solvent diffusion. *Chemical Engineering Science*, 2013, vol. 101, is. 20, pp. 515–522. DOI: 10.1016/j.ces.2013.07.016.
11. Prokhorenko P., Migoun N. Calculation of Penetrant Testing Sensibility for Powder Developer. *Proceeding of the 4th European Conference* (London, UK, September 13–17, 1987), 1992, pp. 2774–2782. DOI: 10.1016/B978-0-08-036221-2.50071-1.
12. Prokhorenko P., Migun N., Grebenshchikov S. Experimental studies of polar indicator liquids used in capillary penetrant testing. *International Journal of Engineering Science*, 1987, vol. 25, is. 7, pp. 769–773.
13. Beril A. Capillarity effect analysis for alternative liquid penetrant chemicals. *NDT & E International*, 1997, vol. 30, is. 1, pp. 19–23. DOI: 10.1016/S0963-8695(96)00044-8.
14. Krasnov I.S., Lozhkova D.S., Dalin M.A. Evaluation of deficiency of titanium alloy forgings for probabilistic calculation of gas turbine engine disks fracture risk. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 12. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: November 11, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.

15. Lobanova I., Kalinichenko A. Investigation of the Liquid Flow on Rough Surfaces to Solve the Problems of Liquid Penetrant Testing. *Progress in Material Science and Engineering*. Springer International Publishing Switzerland, 2021, pp. 89–99. DOI: 10.1007/978-3-030-68103-6-9.
16. Prokhorenko P., Migun N. Film-flow mechanism of flaw development in penetrant-dye test. *Russian Journal of Nondestructive testing*, 2002, vol. 38, pp. 704–708.
17. Deutsch S. A Preliminary Study of the Fluid Mechanics of Liquid Penetrant Testing. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1977, vol. 84, is. 4, pp. 287–292. DOI: 10.6028/jres.084.012.
18. Migoun N., Prokhorenko P., Gnusin A. et al. On the reliability of quantitative evaluation of penetrant systems quality. *AIP Conference Proceedings*, 2002, vol. 615, pp. 1991–1996. DOI: 10.1063/1.1473037.
19. Prokhorenko P., Migoun N., Stadthaus S. Quantitative model of liquid penetrant hydrodynamics. *AIP Conference Proceedings*, 2000, vol. 509, pp. 1865. DOI: 10.1063/1.1306257.
20. Zolfaghari A., Kolahan F. Reliability and sensitivity of visible liquid penetrant NDT for inspection of welded components. *Material Testing*, 2017, vol. 59, is. 3, pp. 290–294. DOI: 10.3139/120.111000.
21. Kulichkova S.I., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Laptev A.S. Modern flaw detection materials, equipment and automation of the process of capillary non-destructive testing. *Kontrol. Diagnostika*, 2019, no. 2, pp. 52–57. DOI: 10.14489/td.2019.02.pp 052-057.
22. Loshchinin Yu.V., Pakhomkin S.I., Razmakhov M.G. Phase transformation temperatures and calorimetric analysis of powder compositions of nickel-based superalloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.
23. Evgenov A.G., Shurtakov S.V., Prager S.M., Malinin R.Yu. On the development of a universal calculation method for assessing the degradation of recycled metal powder materials, depending on the cyclicity of use in the selective laser melting process. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.

Информация об авторах

Скоробогатко Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Кудинов Илья Игоревич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куличкова Светлана Ивановна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitriy S. Skorobogatko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ilya I. Kudinov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Svetlana I. Kulichkova, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 22.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.11.2022.

The article was submitted 22.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 28.11.2022.



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 коррозионноустойчивых (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

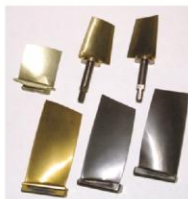


ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

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

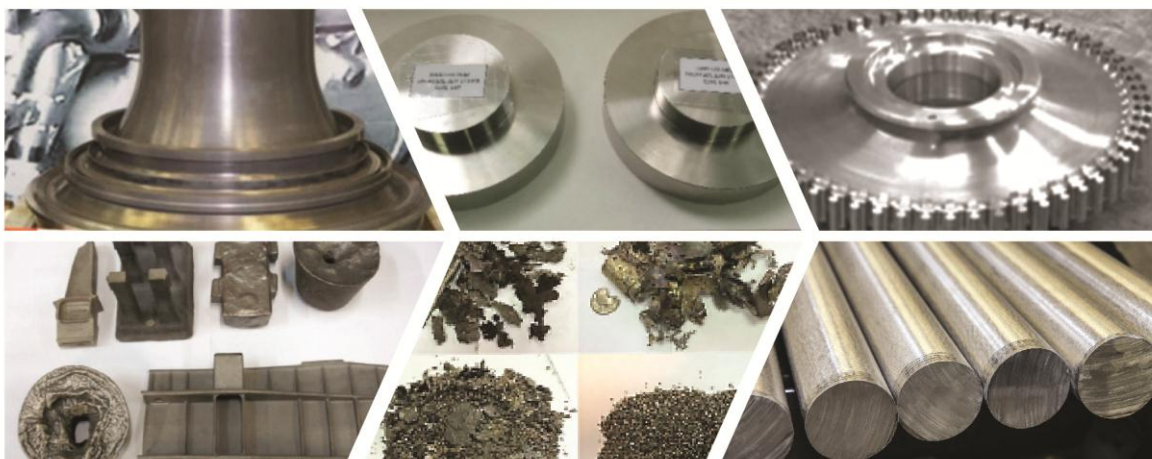
на правах рекламы

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**

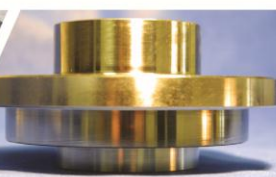
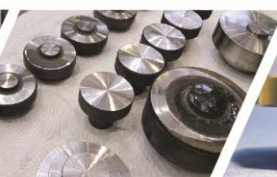
**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**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