

№5
(123)
2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ
ДЛЯ СТРАНЫ
И МИРА

ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 5 (123) май 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

Петрушин Н.В., Римша Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Конструирование коррозионностойкого жаропрочного никелевого сплава ВЖМ9 для монокристаллических лопаток газовых турбин

Кузьмина Н.А. Развитие рентгеноструктурного анализа в ВИАМ. К 130-летию со дня рождения Е.Ф. Бахметева, первого руководителя рентгеновской лаборатории ВИАМ

Легкие сплавы

Антипов В.В., Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Изготовление и испытание сварных панелей фюзеляжа из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213

Полимерные материалы

Кузнецова П.А., Ткачук А.И., Любимова А.С., Эльдяева Г.Б. Характеристики расплавно-го эпоксидного связующего ВСЭ-62 для изготовления высоконагруженных деталей конструкционного значения инъекционными методами

Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Стародубцева О.А., Балабанова О.С. Свойства токопроводящего клея с пониженной температурой отверждения

Композиционные материалы

Караваяев Р.Ю., Городилова Н.А., Донецкий К.И. Изготовление полимерных композиционных материалов на основе семипрегов

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Petrushin N.V., Rimsha E.G., Lutsкая S.A., Dmitriev N.S. Design of corrosion-resistant nickel-based superalloy VZHM9 for single crystal gas turbine blades

Kuzmina N.A. Development of x-ray diffraction analysis in VIAM. On the 130th anniversary of the birth of E.F. Bakhmetev, the first head of the x-ray laboratory of the institute

Light-metal alloys

Antipov V.V., Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Heat-resistant aluminum alloys 1151 and B-1213 welded fuselage panels fabrication and testing

Polymer materials

Kuznetcova P.A., Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Eldjaeva G.B. Characteristics of the molten epoxy resin system VSE-62, processed by the injection methods, for the manufacture of highly loaded structural polymer composite materials

Lukina N.F., Isaev A.Yu., Starodubtseva O.A., Balabanova O.S. Approaches to creation of conducting glue from the lowered curing temperature

Composite materials

Karavaev R.Yu., Gorodilova N.A., Donetskii K.I. Production of polymer composite materials based on semipregs

Антипов В.В., Степанова Е.В., Бабашов В.Г.,
Ивахненко Ю.А., Бутаков В.В. Влияние
армирования оксидными тугоплавкими
волокнами на гибкость теплоизоляци-
онных материалов

75 Antipov V.V., Stepanova E.V., Babashov V.G.,
Ivakhnenko Yu.A., Butakov V.V. Influence of
reinforcement with oxide refractory fibers on
the flexibility of thermal insulation materials

Савицкий Р.С., Судьин Ю.И., Салахова Р.К.
Сравнение влияния различных антиад-
гезивов на свободную поверхностную
энергию полимерных оснасток

85 Savitsky R.S., Sudin Yu.I., Salakhova R.K.
Comparison of the effect of different re-
lease agents on the free surface energy of
polymer tooling

**Защитные и функциональные
покрытия**

**Protective and functional
coatings**

Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А.
Применение и модификация частиц для
создания супергидрофобных покрытий
(обзор)

94 Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuz-
netsova V.A. Application and modification
of particles to create superhydrophobic
coatings (review)

Испытания материалов

Material tests

Бойчук А.С., Диков И.А., Чертищев В.Ю.,
Генералов А.С., Горбовец М.А. Ультразву-
ковой контроль радиусных зон моно-
литных конструкций из углепластика
радиусной фазированной решеткой и
специальной оправкой

111 Boychuk A.S., Dikov I.A., Chertishchev V.Yu.,
Generalov A.S., Gorbovets M.A. Ultrasonic
testing of CFRP monolith structures radius
zones by radius phased array and special
device

Алексеев А.В., Петров П.С. Определение
примесей в никелевых сплавах методом
искровой оптико-эмиссионной спектро-
скопии

124 Alekseev A.V., Petrov P.S. Determination of
impurities in nickel alloys by the method of
spark optical emission spectroscopy

Алексеев А.В., Якимович П.В., Кошелев А.В.
Анализ алюминия методом масс-
спектрометрии высокого разрешения с
тлеющим разрядом

134 Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Koshelev A.V.
Analysis of aluminum by glow discharge
high resolution mass spectrometry

Научная статья

УДК 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-3-20

КОНСТРУИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВЖМ9 ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛОПАТОК ГАЗОВЫХ ТУРБИН

Н.В. Петрушин¹, Э.Г. Римша¹, С.А. Луцкая¹, Н.С. Дмитриев¹

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

Аннотация. Рассмотрены химический состав и механические свойства известных коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов для турбинных лопаток со столбчатой структурой зерен и монокристаллической структурой. Представлены результаты компьютерного конструирования и экспериментальных исследований нового монокристаллического коррозионностойкого жаропрочного никелевого сплава ВЖМ9 с 1,5 % (по массе) Re и плотностью 8,35 г/см³. Показано, что сплав ВЖМ9 обладает высокой фазовой стабильностью, повышенными характеристиками прочности и пластичности при растяжении ($\sigma_{0,2}^{20^\circ} = 970$ МПа, $\sigma_B^{20^\circ} = 1030$ МПа, $\delta^{20^\circ} = 10$ %, $\psi^{20^\circ} = 135$ %) и длительной прочности ($\sigma_{100}^{1000^\circ} = 200$ МПа, $\sigma_{500}^{1000^\circ} = 140$ МПа, $\sigma_{1000}^{1000^\circ} = 120$ МПа).

Ключевые слова: коррозионностойкие жаропрочные никелевые сплавы, монокристаллы, компьютерное конструирование, фазовая стабильность, микроструктура, предел прочности при растяжении, условный предел текучести, пластичность, длительная прочность

Для цитирования: Петрушин Н.В., Римша Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Конструирование коррозионностойкого жаропрочного никелевого сплава ВЖМ9 для монокристаллических лопаток газовых турбин // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-3-20.

Scientific article

DESIGN OF CORROSION-RESISTANT NICKEL-BASED SUPERALLOY VZHM9 FOR SINGLE CRYSTAL GAS TURBINE BLADES

N.V. Petrushin¹, E.G. Rimsha¹, S.A. Lutskeya¹, N.S. Dmitriev¹

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

Abstract. The chemical composition and mechanical properties of the well-known corrosion-resistant nickel-based superalloys for of turbine blades with a columnar granular structure and a single-crystal structure are considered. Result of computer design and experimental studies of new single crystal corrosion resistant nickel-based superalloy VZHM9 with 1.5 (% wt.) Re and density 8.35 g/cm³ are presented. It is shown that the VZHM 9 alloy has high phase stability, increased tensile strength and ductility characteristics ($\sigma_{0,2}^{20^\circ} = 970$ MPa, $\sigma_B^{20^\circ} = 1030$ MPa, $\delta^{20^\circ} = 10$ %, $\psi^{20^\circ} = 135$ %), and creep strength ($\sigma_{100}^{1000^\circ} = 200$ MPa, $\sigma_{500}^{1000^\circ} = 140$ MPa, $\sigma_{1000}^{1000^\circ} = 120$ MPa).

Keywords: corrosion-resistant nickel-based superalloys, single crystals, computer design, phase stability, microstructure, ultimate tensile strength, yield strength, ductility, creep strength

For citation: Petrushin N.V., Rimsha E.G., Lutskeya S.A., Dmitriev N.S. Design of corrosion-resistant nickel-based superalloy VZHM9 for single crystal gas turbine blades. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-3-20.

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) имеют важное значение как в авиационной промышленности при создании перспективных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), так и в энергетической – при разработке современных газотурбинных установок (ГТУ). Именно материал турбинных лопаток определяет максимальную температуру рабочего газа на входе в турбину, а следовательно, отношение полного давления рабочего газа к давлению на входную кромку лопатки, от которого зависит удельная мощность турбины [1–9]. Основным фактором высокотемпературной работоспособности турбинных лопаток из ЖНС является их гетерофазное строение, характеризующееся наличием большой объемной доли дисперсных частиц γ' -фазы на основе интерметаллического соединения Ni_3Al в достаточно прочной и стабильной многокомпонентной никелевой γ -матрице. Положительное влияние гетерофазной структуры на способность материала сопротивляться высокотемпературной ползучести называется эффектом Кишкина [10].

Спецификой работы ЖНС, из которых методами литья изготавливают турбинные лопатки для стационарных ГТУ, является длительная (до 20–40 тыс. ч) эксплуатация при относительно невысоких (до 900–1000 °С) температурах в коррозионно-активной среде продуктов сгорания топлива [4, 9]. Поэтому к таким сплавам предъявляются повышенные требования в отношении фазовой стабильности и сопротивления высокотемпературной солевой коррозии. Последнее достигается повышенным содержанием в сплавах хрома до 12–16 % (по массе) и определенными соотношениями в сплавах концентраций (% (по массе)) титана C_{Ti} , алюминия C_{Al} и хрома C_{Cr} , выражаемых следующими критериями [11]:

$$C_{\text{Ti}} / C_{\text{Al}} \geq (0,7-1,0); \quad (1)$$

$$C_{\text{Cr}}^{0,5} \cdot C_{\text{Ti}} / C_{\text{Al}}^{0,5} > (3-6). \quad (2)$$

Для литейных коррозионностойких ЖНС в остальном применяются те же принципы легирования, что и для литейных ЖНС авиационного назначения [7, 9, 12, 13].

Наиболее широкое применение для изготовления по технологии равноосного литья поликристаллических турбинных лопаток ГТУ получили коррозионностойкие ЖНС отечественного производства марок ЧС-70, ЧС-88У и др., а также зарубежные – марок IN-738LC, IN-792, IN-939 и др. [4, 9].

В настоящее время лопатки турбин современных ГТУ, предназначенных для длительной работы в различных условиях, в том числе в условиях воздействия морской среды, производятся с использованием технологий не только поликристаллического литья, но и направленной кристаллизации, первоначально разработанной применительно к деталям авиационных двигателей. Для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой созданы специальные коррозионностойкие ЖНС. В табл. 1 приведен химический состав наиболее известных коррозионностойких ЖНС по основным легирующим элементам, в табл. 2 – их механические свойства [4, 9, 12, 14–22]. Из данных табл. 1 следует, что для монокристаллических коррозионностойких ЖНС, так же как и авиационных ЖНС для ГТД [23], прослеживаются тенденции увеличения концентрации тугоплавких элементов (W, Ta, Mo) и легирования Re при сохранении повышенной концентрации Cr. Введение Re в легирующий комплекс монокристаллических коррозионностойких ЖНС объясняется его наиболее эффективным, по сравнению с другими тугоплавкими элементами, положительным влиянием на жаропрочные свойства сплавов на никелевой основе [24–27].

Таблица 1

Химический состав литейных коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)												
	C	Cr	Ti	Mo	W	Nb	Al	Co	Hf	Ta	Re	Zr	B
Сплавы для лопаток с поликристаллической равноосной структурой													
ЧС-70	0,09	15,6	4,4	2,0	5,3	0,2	3,0	10,8	–	–	–	0,05	0,02
ЧС-88У	0,07	15,6	4,6	2,0	5,3	0,12	3,1	10,8	0,3	–	–	0,08	0,05
IN-738LC	0,11	16,0	3,4	1,75	2,6	0,9	3,4	8,5	–	1,75	–	0,04	0,01
IN-792	0,12	12,7	4,2	2,0	3,9	–	3,2	9,0	–	3,9	–	0,1	0,02
Сплавы для лопаток с направленной столбчатой структурой													
ЦНК-7	0,09	14,8	4,0	0,4	6,8	–	3,9	8,7	–	–	–	–	–
DS-16	0,06	16,0	3,5	3,0	–	–	3,5	5,0	1,0	3,5	–	0,015	0,015
DSGTD-111	0,10	14,0	5,0	1,5	3,7	–	3,0	9,4	0,15	3,0	–	0,05	0,01
IN-792LC	0,08	13,5	3,5	1,85	4,1	–	3,4	9,0	1,0	4,1	–	0,02	0,015
Сплавы для лопаток с монокристаллической структурой													
ЦНК-8М	0,01	12,3	4,5	0,4	6,7	0,9	4,1	8,7	–	–	–	–	–
СЛЖС-5	0,005	12,5	3,5	1,0	2,5	0,7	2,8	16,0	0,1	3,7	4,2	–	0,008
SC-16	–	16,0	3,5	3,0	–	–	3,5	–	–	3,5	–	–	–
PWA1483	0,07	12,2	4,1	1,9	3,8	–	3,6	9,0	–	5,0	–	–	–
CMSX-11B	0,05	12,5	4,2	0,5	5,0	0,1	3,6	7,0	0,004	5,0	–	–	–
CMSX-11C	–	14,9	4,2	0,4	4,5	0,1	3,4	3,0	0,04	5,0	–	–	–
CM186LC	0,07	6,0	0,7	0,5	8,0	–	5,7	9,0	1,4	3,0	3,0	0,005	–

Одним из важных преимуществ химического состава монокристаллических коррозионностойких ЖНС является пониженное содержание или отсутствие в них С, В и Zr – элементов, упрочняющих границы зерен в поликристаллических ЖНС (табл. 1). Во-первых, это позволило уменьшить температурный интервал кристаллизации путем повышения температуры солидус сплавов, что имеет большое значение при отливке монокристаллических лопаток. Во-вторых, в монокристаллах отсутствуют большеугловые границы зерен, по которым интенсивно протекают процессы коррозии. Поэтому монокристаллы ЖНС более устойчивы к коррозии и в них можно ввести меньшее количество хрома, не ухудшая коррозионной стойкости. В монокристаллических сплавах за счет пониженного содержания хрома стало возможным повысить объемную долю упрочняющих частиц γ' -фазы и температуру ее полного растворения (температура γ' -солвус), в результате чего удалось улучшить характеристики жаропрочности и термической стабильности γ/γ' -микроструктуры. Однако полное исключение С, В и Zr из систем легирования этого класса сплавов нецелесообразно в связи с тем, что в отливаемых из них монокристаллических лопатках ГТУ из-за их большого размера неизбежно образуются ростовые дефекты в виде субграниц, для упрочнения которых используются именно эти легирующие элементы [28–31].

Цель данной работы – компьютерное конструирование и последующие экспериментальные исследования нового коррозионностойкого ЖНС, предназначенного для литья монокристаллических турбинных лопаток ГТУ и ГТД с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$, обладающего высокой фазовой стабильностью и уровнем длительной прочности при температуре 1000 °С на базе $100 \text{ ч } \sigma_{100}^{1000} \geq 200 \text{ МПа}$.

**Свойства коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов
с монокристаллической структурой**

Сплав	Плотность, г/см ³	Температура испытания T , °C	Длительная прочность σ_t^T , МПа, при продолжительности испытания τ , ч	
			100	1000
ЦНК-8М	8,32	800	570	460
		900	320	191
СЛЖС-5	8,49	900	355	260
		1000	193	–
SC-16	8,15	800	535	412
		850	400	–
		900	292	215
		950	255	–
		1000	145	77
CMSX-11B	8,39	900	345	250
		1000	184	–
PWA1483	8,36	800	645	–
		900	390	–
		1000	167	–
CM186LC	8,7	900	420	–
		1000	210	–

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32].

Материалы и методы

При разработке коррозионностойких ЖНС большое значение придается обеспечению фазовой стабильности, которая необходима для достижения высокой жаропрочности и увеличения ресурса. Для оценки склонности конструируемого сплава с различными вариантами легирования к фазовой нестабильности, связанной с образованием в процессе эксплуатации сложных карбидов типа $M_{23}C_6$, M_6C , интерметаллидных топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз (σ , μ , R), использовали метод баланса легирования ΔE [33, 34]. В этом методе параметр ΔE , характеризующий склонность ЖНС к фазовой нестабильности, определяли следующим образом:

$$\Delta E = E_{\text{сплав}} - E_0 \text{ при } E_0 = 0,036A_{\text{сплав}} + 6,28, \quad (3)$$

где $A_{\text{сплав}}$ – параметр, отражающий атомную массу сплава и вычисляемый по формуле $A_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n A_i C_i$; $E_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n E_i C_i$ – среднее количество валентных электронов химических элементов сплава (электроны sp -орбиталей для алюминия и ds -электроны для переходных металлов); A_i , E_i и C_i – соответственно атомная масса, количество валентных электронов i -го элемента сплава и атомная доля i -го элемента в сплаве, включая и никель – основу сплава; n – число элементов без учета углерода, бора и редкоземельных элементов (La, Ce, Y) и примесей, а значения параметров A_i и E_i основных легирующих элементов ЖНС приведены в табл. 3 [35].

Согласно данным работы [34], сплав считается сбалансированным, если для него выполняется следующее условие:

$$0,02 \geq \Delta E \geq -0,04. \quad (4)$$

Метод баланса легирования ΔE выгодно отличается от других известных методов прогнозирования фазовой нестабильности ЖНС – PHACOMP (N_v) [36], New

PHACOMP(*Md*) [37, 38] и Solubility Index (*SI*, *SLI*) [39] – главным образом отсутствием необходимости в экспериментальном определении критических параметров $(N_v)_{\text{крит}}$, $(M_d)_{\text{крит}}$, $(SI)_{\text{крит}}$ и $(SLI)_{\text{крит}}$.

Таблица 3

**Значения параметров A_i и E_i основных легирующих элементов
жаропрочных никелевых сплавов**

Элемент i	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Nb	Ti
A_i , а. е. м.	26,98	52,01	95,95	183,86	180,95	58,94	92,91	47,90
E_i	3	6	6	6	5	9	5	4
Элемент i	Re	Ru	V	Hf	Ni	Zr	Fe	Si
A_i , а. е. м.	186,22	101,1	50,95	178,50	58,71	91,22	55,85	28,09
E_i	7	8	5	4	10	4	8	4

Поиск композиции нового монокристаллического коррозионностойкого ЖНС осуществляли на базе никелевой системы легирования Ni–Al–Ti–Cr–Mo–Co–W–Ta–Re–C–B–Zr–La. Использование ниобия и гафния в качестве легирующих элементов конструируемого сплава не рассматривалось, так как они значительно снижают температуру солидус ЖНС и способствуют при литье образованию в структуре отливок повышенной объемной доли эвтектики $\gamma + \gamma'$ [18].

Расчетно-теоретический анализ с использованием компьютерной программы расчета параметров литейных ЖНС [40] показал, что для намеченной системы легирования при условии выполнения критериев коррозионной стойкости (1, 2) и фазовой стабильности (4) заданный уровень длительной прочности $\sigma_{100}^{1000} \geq 200$ МПа конструируемого сплава может быть достигнут при обеспечении следующих показателей основных структурно-фазовых и технологических характеристик сплава:

- объемная доля кубоидных частиц γ' -фазы в γ -матрице составляет ~50 % при температурах до 800 °С;
- температура γ' -солвус (полного растворения γ' -фазы в γ -матрице) – $T_{\text{п.р}} \approx 1250$ °С;
- температура солидус – $T_S \geq 1270$ °С;
- небольшой положительный (~0,15 % при комнатной температуре) γ/γ' -мисфит (период γ' -решетки меньше, чем матричного γ -твердого раствора);
- температурный интервал гомогенизирующей термообработки на твердый раствор $\Delta T_{\text{ТО}} = (T_{\text{эвт}} - T_{\text{п.р}}) \geq 20$ °С, где $T_{\text{эвт}}$ – температура плавления неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы).

Алгоритм поиска точного состава ЖНС с заданным уровнем свойств подробно изложен в работах [41, 42]. Применительно к конструируемому коррозионностойкому сплаву итоговый химический состав композиции выбран по результатам проведенных по методу, представленному в работе [40], расчетов и анализе полученных значений показателей структурно-фазовых характеристик и параметров, характеризующих фазовую стабильность в условиях длительной наработки. Для расчетов выбраны следующие интервалы, в которых варьировали концентрации легирующих элементов, % (по массе): 1,0–3,0 Мо; 9,5–12,5 Со; 3,5–5,5 W; 2,5–4,5 Та; 1,0–2,0 Re. Концентрации легирующих элементов в анализируемых вариантах сплава в указанных интервалах варьирования задавали в соответствии с матрицей полного факторного эксперимента $2^n + 1$, где $n = 5$ – количество переменных факторов (легирующие элементы: Мо, Со, W, Та, Re). Содержание других легирующих (Al, Ti, Cr) и микролегирующих (C, B, La) элементов в учитываемых вариантах состава оставалось неизменным.

С учетом полученных расчетом близких к заданным значений объемной доли γ' -фазы, температур γ' -солвус и солидус, γ/γ' -мисфита и температурного интервала гомогенизирующей термообработки, представленных в табл. 4, для дальнейшего исследования выбран вариант сплава (далее – сплав ВЖМ9) содержащий, % (по массе): 1,8 Mo; 11,5 Co; 4,3 W; 2,5 Ta; 1,5 Re, а также Al, Ti, Cr, C, B, La и другие микролегирующие добавки [43, 44]. Как следует из данных табл. 4, выбранный химический состав обеспечивает по расчету заданные показатели структурно-фазовых и технологических характеристик и длительной прочности сконструированного сплава.

Таблица 4

Свойства сконструированного монокристаллического коррозионностойкого жаропрочного никелевого сплава

Свойства	Значения свойств	
	по расчету	по эксперименту
F_0 (при 20 °C), % (объемн.)	52,2	–
$F_{эвт}$, % (объемн.)	3,9	–
Δa (при 20 °C), %	+0,1	–0,02
d , г/см ³	8,407	8,354
$T_{п.р}$, °C	1249	1216
$T_{эвт}$, °C	1266	1252
T_s , °C	1274	1277
T_L , °C	1365	1360
$\Delta T_{ТО}$	17	36
$\Delta E / (\overline{Md})_\gamma$	–0,045/0,913	–0,004/0,919
σ_{100}^{1000} , МПа	200,4	203
σ_{1000}^{1000} , МПа	154,2	145

Обозначения. F_0 – количество дисперсной γ' -фазы; $F_{эвт}$ – количество неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$; Δa – размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ - и γ' -фаз (γ/γ' -мисфит); d – плотность; $T_{п.р}$ – температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (солвус γ'); $T_{эвт}$ – температура плавления неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$; T_s – температура солидус; T_L – температура ликвидус; $\Delta T_{ТО}$ – температурный интервал гомогенизирующей термообработки на твердый раствор $\Delta T_{ТО} = T_{эвт} - T_{п.р}$; ΔE – параметр, рассчитанный по формуле (3); $(\overline{Md})_\gamma$ – параметр, рассчитанный по методу New PHACOMP Md ; σ_{100}^{1000} и σ_{1000}^{1000} – соответственно 100- и 1000-часовая длительная прочность при температуре 1000 °C.

Примечание. Экспериментальные значения структурно-фазовых характеристик определены на сплаве после направленной кристаллизации, длительной прочности – для монокристаллов сплава с ориентацией <001> в термически обработанном состоянии.

Сплав выбранного химического состава изготавливали* методом вакуумной индукционной плавки. Далее из выплавленной шихтовой заготовки отливали** в промышленной печи УВНК-9А монокристаллические прутки диаметром 16 мм и длиной 185 мм с аксиальной кристаллографической ориентировкой (КГО) монокристаллов <001>, которую определяли методом рентгеновской дифрактометрии [45].

Температуры фазовых превращений в сплаве определяли на дифференциальном сканирующем калориметре HDSC PT1750.

Микроструктуры исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-840.

* Сплав выплавлен под руководством А.В. Горюнова (ВИАМ).

** Монокристаллические отливки получены под руководством к.т.н. Е.М. Висик (ВИАМ).

Ликвацию легирующих элементов оценивали по результатам определения локального химического состава в различных точках дендритной ячейки с использованием метода электронно-зондового микроанализа на установке JSMA-733. Количественно ее характеризовали коэффициентами сегрегации K_c [42]:

$$K_c = n(C_{м.д}/C_{о.д})^n, \quad (5)$$

где $C_{о.д}$ и $C_{м.д}$ – концентрации i -го элемента в оси дендрита первого порядка и междендритных участках соответственно, $n = \pm 1$.

Периоды кристаллических решеток γ - и γ' -фаз для расчета мисфита определяли* при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием рефлекса (222) монохроматического Fe K_α -излучения. Размерное несоответствие Δa периодов кристаллических решеток γ - и γ' -фаз (γ/γ' -мисфит) определяли с использованием следующей формулы:

$$\Delta a = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma, \quad (6)$$

где a_γ и $a_{\gamma'}$ – периоды кристаллических решеток γ -твердого раствора и γ' -фазы.

Для формирования гетерофазной γ/γ' -микроструктуры, обеспечивающей максимальную длительную прочность и стойкость к высокотемпературной ползучести, полученные монокристаллические заготовки коррозионностойкого сплава подвергали термической обработке, состоящей из ступенчатой гомогенизации в температурном интервале $\Delta T_{ГО} = T_{эвт} - T_{п.р}$ и старения, проводимого в две стадии. При этом выбор температуры первой (высокотемпературной) ступени старения, необходимой для формирования кубоидных частиц γ' -фазы, осуществляли на основе температурной зависимости γ/γ' -мисфита исследуемого сплава, спрогнозированной с использованием математической модели, предложенной в работе [46]. Одним из основных условий для формирования таких частиц в сплаве является достижение при этой температуре определенной положительной ($a_\gamma > a_{\gamma'}$) величины ($\sim 0,15\%$) γ/γ' -мисфита. Результаты расчетов, представленных на рис. 1, показали, что для достижения значения мисфита $\sim 0,15\%$ необходим нагрев до температуры $\sim 1090^\circ\text{C}$.

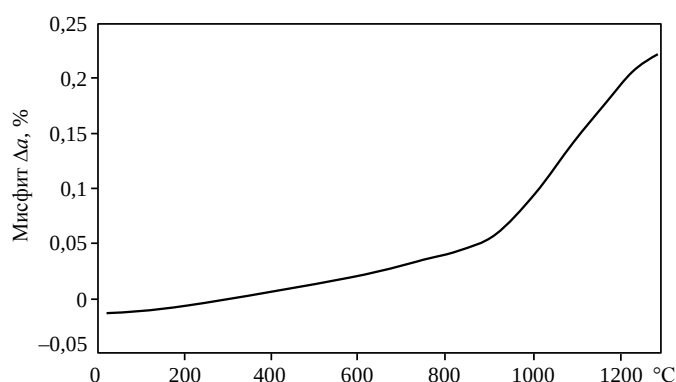


Рис. 1. Температурная зависимость γ/γ' -мисфита сплава ВЖМ9, полученная по расчету

Для анализа механических свойств и долговечности сплава проведены испытания на растяжение по ГОСТ Р 1497–84 и на длительную прочность при температурах от 800 до 1000 °C по ГОСТ Р 10145–81. Использовали термообработанные цилиндрические образцы с рабочей частью 25 мм и диаметром 5 мм.

* Рентгеновское определение периодов решеток γ - и γ' -фаз проведено Р.М. Назаркиным (ВИАМ).

Результаты и обсуждение

Результаты рентгеноструктурного анализа отливок образцов из сплава ВЖМ9 показали, что большинство из них имели монокристаллическую структуру с аксиальной кристаллографической ориентировкой (КГО) роста $\langle 001 \rangle$. При этом она совпадала в пределах 10 градусов с продольной осью этих цилиндрических отливок. Полученные отливки также не имели на поверхности таких ростовых дефектов структуры, как струйная ликвация или *freckles* [47].

Полученные литые $\langle 001 \rangle$ монокристаллические отливки образцов из сконструированного коррозионностойкого ЖНС марки ВЖМ9 имели дендритно-ячеистую γ/γ' -структуру с выделениями карбидов различной морфологии и неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы) в междендритных участках (рис. 2, а, б), свойственную литым монокристаллам ЖНС авиационного назначения. Распределенные в γ -матрице твердого раствора дисперсные выделения γ' -фазы различались по размеру и форме: в дендритах частицы γ' -фазы значительно мельче, чем в междендритных областях (рис. 2, в, г). Причиной выявленной структурной неоднородности материала является сегрегация (микросегрегация) легирующих элементов по дендритным ячейкам монокристаллических отливок в процессе направленной кристаллизации, что обусловлено различным влиянием этих элементов на температуры ликвидус и солидус ЖНС [48]. Легирующие элементы (Al, Cr, Mo, Ti, Ta, C), понижающие температуру солидус, в процессе кристаллизации концентрируются в междендритных участках, тогда как элементы ее повышающие (W, Co, Re) концентрируются в дендритах.

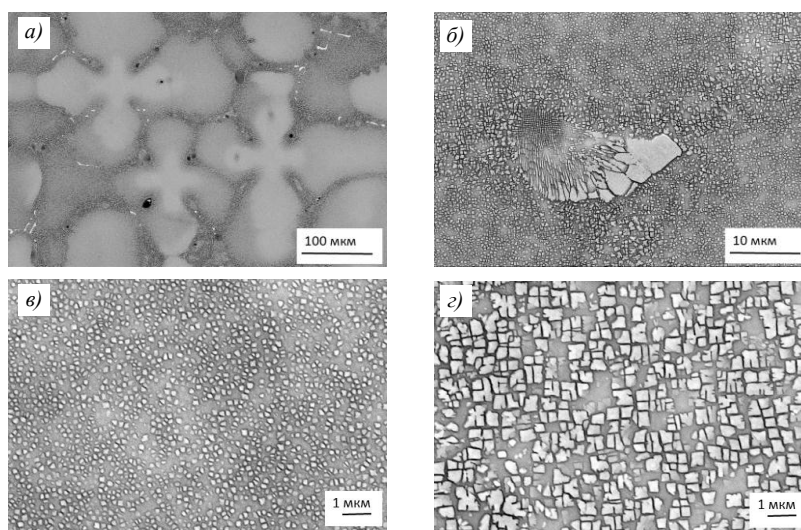


Рис. 2. Микроструктура сплава ВЖМ9 в монокристаллической отливке с КГО $\langle 001 \rangle$ (поперечное сечение) после направленной кристаллизации: а – дендритно-ячеистая структура (в междендритных участках расположены выделения МС-карбида – белые частицы и эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы) – темные частицы; б – выделения эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы) в γ -матрице междендритного участка; в – дисперсные частицы γ' -фазы в γ -матрице оси дендрита первого порядка; г – дисперсные частицы γ' -фазы в γ -матрице междендритного участка

В табл. 5 приведены результаты экспериментального определения локального химического состава материала в литом состоянии. Определен состав осей дендритов первого порядка, междендритных участков и частиц карбидной фазы.

Результаты исследования локального химического анализа отливок показывают, что титан и молибден концентрируются преимущественно в междендритных областях,

а вольфрам и рений, наоборот, обогащают преимущественно дендриты и являются основными сегрегирующими элементами при кристаллизации; прочие легирующие элементы (Al, Cr, Co, Ta) при этом не сегрегируют. Исходя из химического состава частиц карбидной фазы (табл. 5), их следует отнести к MC-карбидам, образующимся на основе титана и тантала.

Таблица 5

Локальный химический состав и значения коэффициентов сегрегации легирующих элементов в сплаве ВЖМ9 после направленной кристаллизации

Место анализа	Содержание элементов, % (по массе), и значения коэффициентов сегрегации K_c								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Re
Ось дендрита первого порядка	3,4	2,2	12,1	13,6	56,2	1,7	2,4	6,2	2,1
Междендритный участок	3,3	4,8	13,7	13,1	55,2	2,9	2,5	3,2	1,2
K_c	1,0	2,2	1,1	1,0	—	1,7	1,0	—1,9	—1,8
Карбидная фаза*	—	26,2	1,5	1,3	5,6	4,0	50,8	8,9	—
Перитектическая γ' -фаза	4,8	9,4	3,5	9,5	66,6	0,7	4,7	0,9	—

* Содержание элементов в металлической части карбидной фазы.

Экспериментальные значения температур фазовых превращений монокристаллического сплава ВЖМ9 в литом состоянии, к которым относятся температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -солвус) $T_{п.р.}$; температура плавления неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы) $T_{эвт.}$; температуры солидус T_S и ликвидус T_L , приведены в табл. 6.

Таблица 6

Температуры фазовых превращений и количество γ' -фазы в монокристаллических коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавах

Сплав	$T_{п.р.}$	$T_{эвт.}$	T_S	T_L	F_0 , % (объемн.)
	°C				
ВЖМ9	1216	1252	1277	1360	52,2
ЦНК-8М	1224	1258	1282	1355	56,3
СЛЖС-5	1272	1265	1309	1383	51,2
SC-16	1215	—	1255	1358	40,3
PWA-1483	1221	1262	1259	1376	56,0
CMSX-11B	1235	1262	1273	1339	57,8
CMSX-11C	1252	1274	1274	1359	51,0

Обозначения. $T_{п.р.}$ — температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -солвус); $T_{эвт.}$ — температура плавления неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы); T_S — температура солидус; T_L — температура ликвидус; F_0 — количество дисперсной γ' -фазы.

Примечание. Для литых сплавов ВЖМ9 и ЦНК-8М приведены экспериментальные значения характеристических температур и расчетное значение F_0 , для других сплавов — расчетные значения характеристик.

В табл. 6 для сравнения представлены экспериментальные значения аналогичных характеристических температур для литого монокристаллического коррозионностойкого сплава ЦНК-8М, полученные в данной работе, а также рассчитанные по методу, представленному в работе [40], объемные доли γ' -фазы и такие же характеристические температуры некоторых известных монокристаллических коррозионностойких ЖНС. Химический состав этих сплавов приведен в табл. 1.

На рис. 3 приведены микроструктуры исследуемого сплава, полученные при анализе образцов после термической обработки.

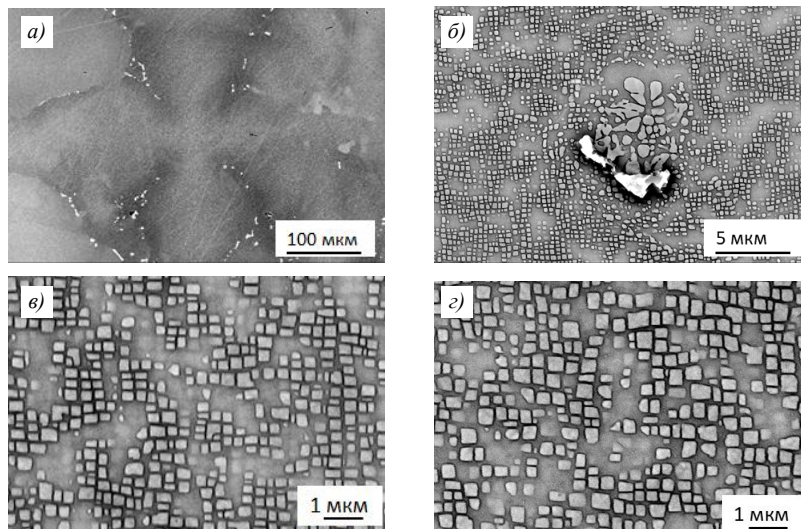


Рис. 3. Микроструктуры сплава ВЖМ9 в монокристаллической отливке с КГО $\langle 001 \rangle$ (поперечное сечение) после термической обработки: *а* – дендритно-ячеистая структура (в междендритных участках расположены выделения МС-карбида); *б* – МС-карбид (белые частицы) и остаточные выделения перитектической γ' -фазы (серые крупные частицы) в междендритном участке; *в* – дисперсные частицы γ' -фазы в γ -матрице оси дендрита первого порядка; *з* – дисперсные частицы γ' -фазы в γ -матрице междендритного участка

В результате высокотемпературного отжига и последующего старения литых монокристаллических отливок сплава ВЖМ9 ликвация титана и молибдена полностью устранена, однако сегрегация вольфрама и рения осталась на достаточно высоком уровне: их коэффициенты сегрегации, рассчитанные по формуле (5), снизились (в абсолютном значении) до $-1,3$ и $-1,6$ соответственно. Заметно, что размеры частиц в различных участках дендритной ячейки выравнивались, хотя из-за неполного устранения ликвации тугоплавких легирующих элементов частицы в междендритных участках несколько крупнее.

В γ/γ' -микроструктуре междендритных участков также наблюдаются не полностью растворившиеся (остаточные) выделения перитектической γ' -фазы (рис. 3, *б*). Значительных изменений карбидной фазы, а также наличия вредных ТПУ-фаз в структуре сплава не обнаружено (рис. 3, *а*), что подтверждают полученные при компьютерном моделировании данные, на основании которых сделаны выводы о высокой фазовой стабильности сконструированного сплава.

Из представленных на рис. 3, *в*, *з* микроструктур видно, что в γ -матрице дендритов и междендритных участках сплава частицы γ' -фазы в количестве $\sim 52\%$ (объемн.) сформировались в форме, близкой к кубоидной. Следовательно, при выбранной температуре первой ступени старения, равной $\sim 1090^\circ\text{C}$, сплав ВЖМ9 имел положительный γ/γ' -мисфит, значения которого согласуются с результатами расчета (табл. 4, рис. 1) и рентгеновского измерения мисфита при комнатной температуре. Согласно этим измерениям экспериментальное значение γ/γ' -мисфита сплава после полной термической обработки составляет $+0,13\%$.

Экспериментальные данные по определению модуля упругости E , условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_b , относительного удлинения δ и сужения ψ

для сплава ВЖМ9, полученные при испытании монокристаллических образцов с КГО <001> на растяжение при комнатной температуре, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Механические свойства (средние значения) сплава ВЖМ9 при комнатной температуре

Температура, °С	E , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %
20	131	970	1030	10	13,5

Полученные результаты испытаний сплава ВЖМ9 на длительную прочность при температурах 800, 900 и 1000 °С приведены на рис. 4.

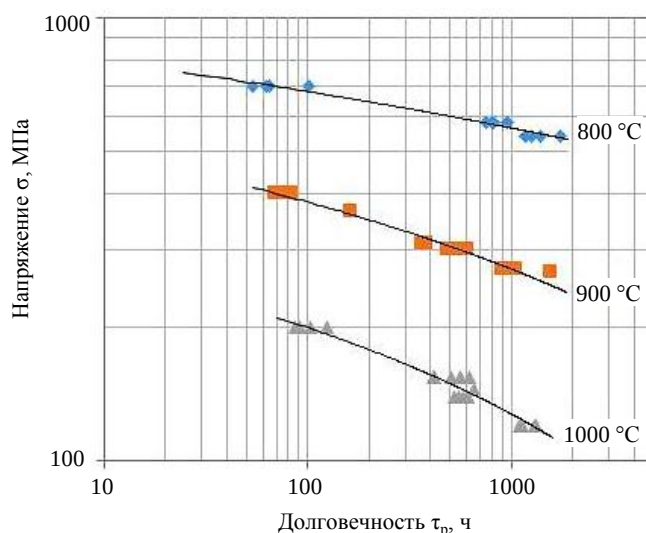


Рис. 4. Кривые длительной прочности монокристаллов с КГО <001> сплава ВЖМ9 при различных температурах (точками показаны экспериментальные данные)

Обработку результатов для температуры $T = \text{const}$ выполняли по уравнению длительной прочности вида [49]:

$$\sigma = A - N \ln \tau_p, \quad (7)$$

где σ – напряжение, МПа; τ_p – время до разрушения, ч; A и N – коэффициенты, определяемые по результатам испытаний на длительную прочность при $T = \text{const}$.

Численные значения коэффициентов уравнения (7) представлены в табл. 8.

Таблица 8

Коэффициенты уравнения (7) для длительной прочности сплава ВЖМ9

Температура испытания, °С	A , МПа	N
800	915,3	50,9
900	609,2	48,9
1000	345,1	31,5

С использованием коэффициентов уравнения длительной прочности рассчитаны средние значения длительной прочности сплава ВЖМ9 на базах 100, 500 и 1000 ч для температур 800, 900 и 1000 °С, которые приведены в табл. 9. Для сравнения в табл. 9 также представлены значения длительной прочности серийного коррозионностойкого ЖНС марки ЦНК-8М, полученные в данной работе. Указанные значения для сплава

ЦНК-8М определены путем обработки с использованием параметрического уравнения Ларсона–Миллера ($P = T(20 + \lg \tau_p)$ [50]), полученных экспериментальных данных по времени до разрушения τ_p при различных напряжениях монокристаллов с КГО <001> из этого сплава в интервале температур 900–1000 °С. Представленные данные показывают преимущество по длительной прочности сплава ВЖМ9 во всем исследованном температурно-временном диапазоне, что обусловлено как положительным влиянием рения на характеристики жаропрочности, так и повышенной фазовой стабильностью сконструированного сплава.

Таблица 9

Длительная прочность (средние значения) сплавов ВЖМ9 и ЦНК-8М с КГО <001>

Сплав	Температура испытания, °С	σ_{100}	σ_{500}	σ_{1000}
		МПа		
ВЖМ9	800	680	595	560
	900	380	300	270
	1000	200	140	120
ЦНК-8М	800	610	515	475
	900	360	280	250
	1000	180	125	110

Заключения

Проанализированы научно-технические литературные данные по химическому составу и механическим свойствам известных коррозионностойких ЖНС для литья лопаток газовых турбин ГТУ со столбчатой структурой зерен и монокристаллической структурой.

Путем расчетов по методу компьютерного конструирования литейных ЖНС на основе никелевой системы Ni–Al–Cr–Mo–Co–W–Ta–Ti–Re–C–B–Zr–La сконструирован новый коррозионностойкий жаропрочный никелевый сплав ВЖМ9 с плотностью 8,35 г/см³, содержащий 1,5 % (по массе) рения, для литья монокристаллических рабочих лопаток ГТУ.

Методом направленной кристаллизации на промышленной установке УВНК-9А из сконструированного сплава ВЖМ9 получены монокристаллические отливки с аксиальной кристаллографической ориентировкой <001> и проведены экспериментальные исследования образцов в литом и термически обработанном состояниях.

Для литых монокристаллов сплава методом дифференциального термического анализа определены температуры фазовых превращений: γ' -солвус (1216 °С), плавления неравновесной эвтектики $\gamma + \gamma'$ (перитектической γ' -фазы) (1252 °С), солидус (1277 °С) и ликвидус (1360 °С).

Установлено, что в литых монокристаллических отливках сплава легирующие элементы титан и молибден обогатили γ/γ' -материал междендритных участков с коэффициентами сегрегации $K_{Ti} = 2,2$ и $K_{Mo} = 1,7$, а вольфрам и рений сегрегировали в дендриты: $K_W = -1,9$ и $K_{Re} = -1,8$. Сегрегация других легирующих элементов не наблюдается. Гомогенизирующий отжиг отливок в интервале температур 1216–1252 °С привел к устранению сегрегации титана и молибдена, при этом полного выравнивания концентраций вольфрама и рения по дендритным ячейкам не произошло.

В результате первой ступени старения при температуре ~1090 °С в γ/γ' -структуре монокристаллических отливок из сплава ВЖМ9 с положительным мисфитом (период решетки γ' -фазы меньше аналогичного параметра матричного γ -твердого раствора) сформировались кубоидные выделения частиц γ' -фазы в количестве 52,2 % (объемн.).

Для термически обработанных монокристаллов сплава ВЖМ9 определены характеристики кратковременной прочности при комнатной температуре ($\sigma_{0,2}^{20^\circ} = 970$ МПа, $\sigma_B^{20^\circ} = 1030$ МПа, $\delta^{20^\circ} = 10$ %, $\psi^{20^\circ} = 13,5$ %) и длительной прочности при температурах 800, 900 и 1000 °С на базах испытаний до 1000 ч: $\sigma_{100}^{800^\circ} = 680$ МПа, $\sigma_{1000}^{800^\circ} = 560$ МПа, $\sigma_{100}^{900^\circ} = 380$ МПа, $\sigma_{1000}^{900^\circ} = 270$ МПа, $\sigma_{100}^{1000^\circ} = 200$ МПа, $\sigma_{1000}^{1000^\circ} = 120$ МПа.

Список источников

1. Иноземцев А.А., Коряковцев А.С., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Роль материалов и защитных покрытий в обеспечении надежности и экономичности ГТД // Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: тр. Междунар. науч.-техн. конф. М.: ВИАМ, 2006. С. 84–87.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Бондаренко Ю.Н. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
4. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин: в 2 кн. Рыбинск: Газотурбинные технологии, 2010. Кн. 1. 611 с.
5. Логунов А.В., Буров М.Н., Данилов Д.В. Развитие энергетического и морского газотурбинного двигателестроения в мире (обзор). Часть 3. Перспективы развития ГТУ в России // Двигатель. 2016. № 3 (105). С. 2–5.
6. Ножницкий Ю.А., Голубовский Е.Р. Обеспечение прочностной надежности монокристаллических рабочих лопаток высокотемпературных турбин перспективных ГТД // Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: тр. Междунар. науч.-техн. конф. М.: ВИАМ, 2006. С. 65–71.
7. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: United Kingdom at University Press, 2006. 372 p.
8. Harada H. Development of Superalloys for 1700 °C ultra-efficient gas turbines // Proceeding 9th Liege Conference «Materials for Advanced Power Engineering 2010». Belgium: University of Liège, 2010. P. 604–614.
9. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: Газотурбинные технологии, 2017. 854 с.
10. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. 272 с.
11. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин. М.: Машиностроение, 1987. 272 с.
12. Росс И.В., Симс Ч.Т. Сплавы на основе никеля // Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: в 2 кн. / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столофа, У.К. Хагеля; пер. с англ. М.: Металлургия, 1995. Кн. 1. С. 128–174.
13. Кишкин С.Т., Логунов А.В., Петрушин Н.В. и др. Научные основы легирования жаропрочных никелевых сплавов // Вопросы авиационной науки и техники. Сер.: Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 1987. Вып.: Методы исследования конструкционных материалов. С. 6–18.
14. Erickson G.L., Harris K. DS and SX superalloys for industrial gas turbines // Material for advanced engineering: Proceedings Conference in Liège (Belgium). Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1994. Part II. P. 1055–1074.
15. Erickson G.L. The development of the CMSX-11B and CMSX-11C alloys for industrial gas turbine application // Superalloys1996. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 45–52.

16. Schneider K. Advanced blading // High temperature materials for power engineering: Proceedings Conference in Liège (Belgium). Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1996. Part II. P. 935–955.
17. Caron P., Escalé A., McColvin G. et al. Development of new high strength corrosion resistant single crystal superalloys for industrial gas turbine applications // Proceeding of the 5th International Charles Parson Turbine Conference: PARSONS 2000 – Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant. London: IOM Communications Ltd, 2000. P. 847–864.
18. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть 1) // Материаловедение. 1997. № 4. С. 32–39.
19. Литейный сплав на основе никеля: пат. 2017850 C22C19/05 Рос. Федерация; заявл. 19.07.91; опубл. 15.08.94.
20. Жаропрочный сплав на основе никеля для литья рабочих лопаток газотурбинных установок: пат. 2524515 C1 Рос. Федерация; заявл. 05.09.13; опубл. 27.07.14.
21. Dilip M., Cetel A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications // Superalloys 2000. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2000. P. 295–304.
22. Wilcock I.M., Lukas P., Maldini M. et al. The Creep behavior of as-cast SX CM186LC at industrial gas turbine operating conditions // Materials for advanced power engineering: Proceedings of the 7th Liège Conference. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002. Part I. P. 139–147.
23. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
24. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Елютин Е.С. Рений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S5. С. 5–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S5-5-16.
25. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys // Rare Metals. 2016. Vol. 35. No. 2. P. 127–139.
26. Lu F., Antonov S., Zheng Y. et al. Effect of Re on long-term creep behavior of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications // Superalloys 2020. PA: TMS, 2020. P. 218–227.
27. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 1 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
28. Low carbon directional solidification alloy – CM186LC: пат. US 5069873; filed 14.08.89; publ. 03.12.91.
29. Толораия В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г. Технология литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // Авиационные материалы и технологии. 2003. № 1. С. 63–79.
30. Ross E.W., O'Hara K.S. RENÉ N4: A first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior long time rupture strength // Superalloys 1996. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 19–25.
31. Кузьмина Н.А. Ростовые структурные дефекты в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-15-26.
32. 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.
33. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 12 (690). С. 52–56.

34. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Кривко А.И., Афоничева О.С. Аналитический метод оптимизации легирования жаропрочных никелевых сплавов // Материаловедение. 2000. № 2. С. 14–17.
35. Физическое материаловедение: в 3 т. / под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1967. Т. 1: Атомное строение металлов и сплавов. 334 с.
36. Симс Ч.Т. Поведение сплавов // Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: в 2 кн. / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столофа, У.К. Хагеля; пер. с англ. М.: Металлургия, 1995. Кн. 1. С. 277–308.
37. Morinaga M., Yukawa N., Adachi H., Ezaki H. New phacomp and its applications to alloy design // Superalloys 1984. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1984. P. 523–532.
38. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design // Materials Science Forum. 2004. Vol. 449–452. P. 37–42.
39. Ohno T., Watanabe R., Tanaka K. Development of a nickel-base single crystal superalloy containing molybdenum by an alloy designing method // Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 1988. Vol. 74. No. 11. P. 133–140.
40. Расчет параметров жаропрочных никелевых сплавов: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2019661855; заявл. 28.08.19; опубл. 10.09.19.
41. Kablov E.N., Petrushin N.V., Parfenovich P.I. Design of castable refractory nickel alloys with polycrystalline structure // Metal Science and Heat Treatment. 2018. Is. 1–2. P. 106–114.
42. Петрушин Н.В., Висик Е.М., Елютин Е.С. Усовершенствование химического состава и структуры литейного жаропрочного никелевого сплава с малой плотностью. Часть 2 // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15.
43. Литейный жаропрочный сплав на никелевой основе и изделие, выполненное из него: пат. 2633679 С1 Рос. Федерация; заявл. 20.12.16; опубл. 16.10.17.
44. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2022. Т. 3: Литейные жаропрочные и интерметаллидные сплавы на никелевой основе. 200 с.
45. Кузьмина Н.А., Пьянкова Л.А. Контроль кристаллографической ориентации монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов методом рентгеновской дифрактометрии // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
46. Епишин А.И., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Нольце Г. Модель для прогнозирования температурной зависимости γ/γ' -мисфита в жаропрочных никелевых сплавах // Материаловедение. 2021. № 3. С. 9–18. DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-3-9-18.
47. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
48. Epishin A.I., Svetlov I.L., Petrushin N.V. et al. Segregation in single crystal nickel-base superalloys // Defect and Diffusion Forum. 2011. Vol. 309–310. P. 121–126.
49. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 463 с.
50. Larson F.R., Miller J. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses // Transactions ASME. 1952. Vol. 74. P. 765–771.

References

1. Inozemtsev A.A., Koryakovtsev A.S., Lesnikov V.P., Kuznetsov V.P. The role of materials and protective coatings in ensuring the reliability and efficiency of gas turbine engines. *Scientific ideas S.T. Kishkin and modern materials science*: Int. sci.-tech. conf. Moscow: VIAM, 2006, pp. 84–87.
2. 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.
3. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

4. Getsov L.B. *Materials and strength of gas turbine parts*: in 2 books. Rybinsk: Gas Turbine Technologies, 2010, book 1, 611 p.
5. Logunov A.V., Burov M.N., Danilov D.V. Development of power and marine gas turbine engine building in the world (review). Part 3. Prospects for the development of gas turbines plants in Russia. *Dvigatel*, 2016, no. 3 (105), pp. 2–5.
6. Nozhnitsky Yu.A., Golubovsky E.R. Ensuring the Strength Reliability of Single-Crystal Blades of High-Temperature Turbines of Advanced GTEs. *Scientific ideas S.T. Kishkin and modern materials science*: Int. sci.-tech. conf. Moscow: VIAM, 2006, pp. 65–71.
7. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: United Kingdom at University Press, 2006, 372 p.
8. Harada H. Development of Superalloys for 1700 °C ultra-efficient gas turbines. *Proceeding 9th Liège Conference «Materials for Advanced Power Engineering 2010»*. Belgium: University of Liège, 2010, pp. 604–614.
9. Logunov A.V. *Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines*. Rybinsk: Gazoturbinnyye tekhnologii, 2017, 854 p.
10. *Casting heat-resistant alloys. S.T. Kishkin effect*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka, 2006, 272 p.
11. Nikitin V.I. *Corrosion and protection of gas turbine blades*. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 272 p.
12. Ross I.V., Sims Ch.T. Nickel based alloys. *Superalloys II. Heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants*: in 2 books. Eds. Ch.T. Sims, N.S. Stoloff, W.K. Hagel; trans. from Engl. Moscow: Metallurgiya, 1995, book 1, pp. 128–174.
13. Kishkin S.T., Logunov A.V., Petrushin N.V. and other Scientific bases of alloying heat-resistant nickel alloys. *Voprosy aviatsionnoy nauki i tekhniki. Ser.: Aviatsionnyye materialy*. Moscow: VIAM, 1987, is.: Methods for the study of structural materials, pp. 6–18.
14. Erickson G.L., Harris K. DS and SX superalloys for industrial gas turbines. *Material for advanced engineering: Proceedings Conference in Liège (Belgium)*. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1994, part II, pp. 1055–1074.
15. Erickson G.L. The development of the CMSX-11B and CMSX-11C alloys for industrial gas turbine application. *Superalloys 1996*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 45–52.
16. Schneider K. Advanced blading. *High temperature materials for power engineering: Proceedings Conference in Liège (Belgium)*. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1996, part II, pp. 935–955.
17. Caron P., Escalé A., McColvin G. et al. Development of new high strength corrosion resistant single crystal superalloys for industrial gas turbine applications. *Proceeding of the 5th International Charles Parson Turbine Conference: PARSONS 2000 – Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant*. London: IOM Communications Ltd, 2000, pp. 847–864.
18. Kablov E.N., Svetlov I.L., Petrushin N.V. Heat-resistant nickel alloys for casting blades with directional and single-crystal structure (part 1). *Materialovedenie*, 1997, no. 4, pp. 32–39.
19. *Nickel-based casting alloy*: pat. 2017850 C22C19/05 Rus. Federation; filed 19.07.91; publ. 15.08.94.
20. *Nickel-based heat-resistant alloy for casting gas turbine rotor blades*: pat. 2524515 C1 Rus. Federation; filed 05.09.13; publ. 27.07.14.
21. Dilip M., Cetel A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications. *Superalloys 2000*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2000, pp. 295–304.
22. Wilcock I.M., Lukas P., Maldini M. et al. The Creep behavior of as-cast SX CM186LC at industrial gas turbine operating conditions. *Materials for advanced power engineering: Proceedings of the 7th Liège Conference*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002, part I, pp. 139–147.
23. Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Svetlov I.L. Single-crystal Ni-based superalloys for turbine blades of advanced gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.

24. Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Elyutin E.S. Rhenium in single crystal nickel-based superalloys for gas turbine engine blades. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S5, pp. 5–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-5-16.
25. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys. *Rare Metals*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 127–139.
26. Lu F., Antonov S., Zheng Y. et al. Effect of Re on long-term creep behavior of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications. *Superalloys 2020*. PA: TMS, 2020, pp. 218–227.
27. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Kara-shaew M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 25, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
28. *Low carbon directional solidification alloy – CM186LC*: pat. US 5069873; filed 14.08.89; publ. 03.12.91.
29. Toloraiya V.N., Kablov E.N., Orekhov N.G. Casting technology for single-crystal turbine blades of GTE and GTU. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2003, no. 1, pp. 63–79.
30. Ross E.W., O'Hara K.S. RENÉ N4: A first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior long time rupture strength. *Superalloys 1996*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 19–25.
31. Kuzmina N.A. Growth structural defects in single crystals of nickel heat-resistant alloys. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 14, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-15-26.
32. 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.
33. Morozova G.I. Compensation for alloying imbalance in heat-resistant nickel alloys. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 2012, no. 12 (690), pp. 52–56.
34. Samoilov A.I., Morozova G.I., Krivko A.I., Afonicheva O.S. Analytical method for optimizing alloying of heat-resistant nickel alloys. *Materialovedenie*, 2000, no. 2, pp. 14–17.
35. Physical metallurgy: in 3 vols. Ed. R. Kahn. Moscow: Mir, 1967, vol. 1: Atomic structure of metals and alloys, 334 p.
36. Sims C.T. Behavior of Alloys. *Superalloys II. Heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants*: in 2 books. Eds. Ch.T. Sims, N.S. Stoloff, W.K. Hagel; trans. from Engl. Moscow: Metallurgiya, 1995, book 1, pp. 277–308.
37. Morinaga M., Yukawa N., Adachi H., Ezaki H. New phacomp and its applications to alloy design. *Superalloys 1984*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1984, pp. 523–532.
38. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design. *Materials Science Forum*. 2004, vol. 449–452, pp. 37–42.
39. Ohno T., Watanabe R., Tanaka K. Development of a nickel-base single crystal superalloy containing molybdenum by an alloy designing method. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1988, vol. 74, no. 11, pp. 133–140.
40. *Calculation of parameters of heat-resistant nickel alloys*: certificate of state registration of the computer program RU 2019661855; filed 28.08.19; publ. 10.09.19.
41. Kablov E.N., Petrushin N.V., Parfenovich P.I. Design of castable refractory nickel alloys with polycrystalline structure. *Metal Science and Heat Treatment*, 2018, is. 1–2, pp. 106–114.
42. Petrushin N.V., Visik E.M., Elyutin E.S. Improvement of the chemical composition and structure of castable nickel-base superalloy with low density. Part 2. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15.
43. *Nickel-based cast heat-resistant alloy and a product made from it*: pat. 2633679 C1 Rus. Federation; filed 20.12.16; publ. 16.10.17.

44. *Aviation materials*: a reference book in 13 vols. Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2022, vol. 3: Nickel-based cast heat-resistant and intermetallic alloys, 200 p.
45. Kuzmina N.A., Pyankova L.A. Control of crystallographic orientation of monocrystalline nickel castings heat-resistant alloys by x-ray diffractometry. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
46. Epishin A.I., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Noltse G. Model for predicting the temperature dependence of γ/γ' -misfit in heat-resistant nickel alloys. *Materialovedenie*, 2021, no. 3, pp. 9–18.
47. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B. et al. *Monocrystals of nickel heat-resistant alloys*. Moscow: Mashinostroyenie, 1997, 336 p.
48. Epishin A.I., Svetlov I.L., Petrushin N.V. et al. Segregation in single crystal nickel-base superalloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2011, vol. 309–310, pp. 121–126.
49. Kablov E.N., Golubovsky E.R. *Heat resistance of nickel alloys*. Moscow: Mashinostroyenie, 1998, 463 p.
50. Larson F.R., Miller J. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses. *Transactions ASME*, 1952, vol. 74, pp. 765–771.

Информация об авторах

Петрушин Николай Васильевич, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Римша Эльвира Гайсаевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Луцкая София Алексеевна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дмитриев Никита Сергеевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikolay V. Petrushin, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elvira G. Rimsha, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 16.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.02.2023.

The article was submitted 16.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 10.02.2023.

Научная статья

УДК 539.26

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-21-32

РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА В ВИАМ

К 130-летию со дня рождения Е.Ф. Бахметева,
первого руководителя рентгеновской лаборатории института

Н.А. Кузьмина¹

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

Аннотация. Представлена история развития рентгеноструктурного анализа в ВИАМ в разные периоды существования института. Рассказывается о деятельности первого руководителя рентгеновской лаборатории – Евгения Федоровича Бахметева, выдающегося специалиста в области рентгеноструктурного исследования металлов и сплавов, основателя и разработчика теории рекристаллизации металла. Прослеживается развитие рентгеновской исследовательской аппаратуры в историческом контексте задач по разработке новых материалов и методик контроля структуры сплавов.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, физика металлов, биография, архивные документы, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

Для цитирования: Кузьмина Н.А. Развитие рентгеноструктурного анализа в ВИАМ. К 130-летию со дня рождения Е.Ф. Бахметева, первого руководителя рентгеновской лаборатории института // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-21-32.

Scientific article

DEVELOPMENT OF X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS IN VIAM

On the 130th anniversary of the birth of E.F. Bakhmetev,
the first head of the x-ray laboratory of the institute

N.A. Kuzmina¹

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

Abstract. Presents the history of the development of x-ray diffraction analysis in VIAM in different periods of the institute's existence. The article describes the activities of the first head of the x-ray Laboratory, Evgeny Fedorovich Bakhmetev, an outstanding specialist in the field of x-ray structural research of metals and alloys, the founder and developer of the theory of metal recrystallization. The development of x-ray research equipment is traced in the historical context of the tasks of developing new materials and methods for controlling the structure of alloys.

Keywords: x-ray diffraction analysis, metal physics, biography, archival documents, All-Russian Research Institute of Aviation Materials

For citation: Kuzmina N.A. Development of x-ray diffraction analysis in VIAM. On the 130th anniversary of the birth of E.F. Bakhmetev, the first head of the x-ray laboratory of the institute. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-21-32.

Метод структурного рентгеноанализа
несравнимо богаче просвечивания как по широте
охватываемых явлений, так и по своим результатам.
Е.Ф. Бахметев

История рентгеноструктурных исследований во Всесоюзном (Всероссийском) институте авиационных материалов (ВИАМ; в настоящее время – НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) берет свое начало в 1904 г. в Московском высшем техническом училище (МВТУ), когда выпускник 1897 г. Анатолий Михайлович Бочвар организовал новую лабораторию по исследованию металлов. Особое внимание в лаборатории уделялось изучению методов и средств определения механических свойств металлов и сплавов. Для полного завершения круга задач, решаемых металловедением, необходимо было исследование, объясняющее поведение материалов под нагрузкой – учение о структуре. Для этого в 1906–1909 гг. он создал одну из первых в России лабораторий металлографии, где систематически проводились научные работы и развивалось учение о структуре и свойствах металлов и сплавов. Продолжателем этих работ стал его талантливый ученик Иван Иванович Сидорин.

В 1924 г. дирекция МВТУ назначила И.И. Сидорина заведующим механической лабораторией. Он значительно расширил ее, дополнив лабораторией для термообработки металлов и кабинетом металлографических исследований. В 1925 г. Иван Иванович организовал в МВТУ два совершенно новых курса – по металловедению и по автомобильным и авиационным материалам.

К моменту образования ВИАМ, в 1930-е гг., уже было опубликовано значительное количество отечественных и зарубежных работ, посвященных вопросам применения рентгеновских лучей для решения задач, связанных со строением, составом и физическими свойствами материалов. Однако долгое время эти публикации носили чисто исследовательский характер и были малопригодны для прикладного использования – наблюдалась их оторванность от производства.

Довоенный период – 1932–1941 гг. В 1932 г. И.И. Сидорин с группой сотрудников перешел работать из Центрального аэрогидродинамического института (ЦАГИ) в только что созданный Всесоюзный институт авиационных материалов заместителем начальника по научно-технической работе. Вместе с ним его коллеги по научной работе – высококлассные специалисты – успешно сочетали педагогическую и исследовательскую деятельность. Рентгеноструктурные исследования в ВИАМ с самого начала существования института носили прикладной характер. Так, в частности, первыми объектами исследования в рентгеновской лаборатории были штамповки из легких алюминиевых сплавов: головка и шток шатуна мотора, лопасти пропеллера. Ставилась задача определения порога рекристаллизации при данных условиях деформирования. Наряду с металлографией применяли рентгеноструктурный метод Лауэ – съемку в «белом» излучении. По степени «резкости» отражений текстуры разработали методику определения начала рекристаллизации сплава (рис. 1). Момент появления новых кристаллитов, отражаемых на рентгенограмме, означал для технолога переход от горячего прессования к холодному при ковке-штамповке авиационных деталей. В продолжение этих исследований по характеру текстуры были найдены кристаллографические оси в различных участках деталей. После многочисленных испытаний на разрывной машине, измерений твердости были установлены связи свойств с рентгеноструктурными данными. При штамповке деталей сравнивали разные по составу сплавы (лауталь и дюралюмин) – их способность к рекристаллизации. При этом рентгеноанализ оказался более структурно-чувствительным методом, чем металлография.

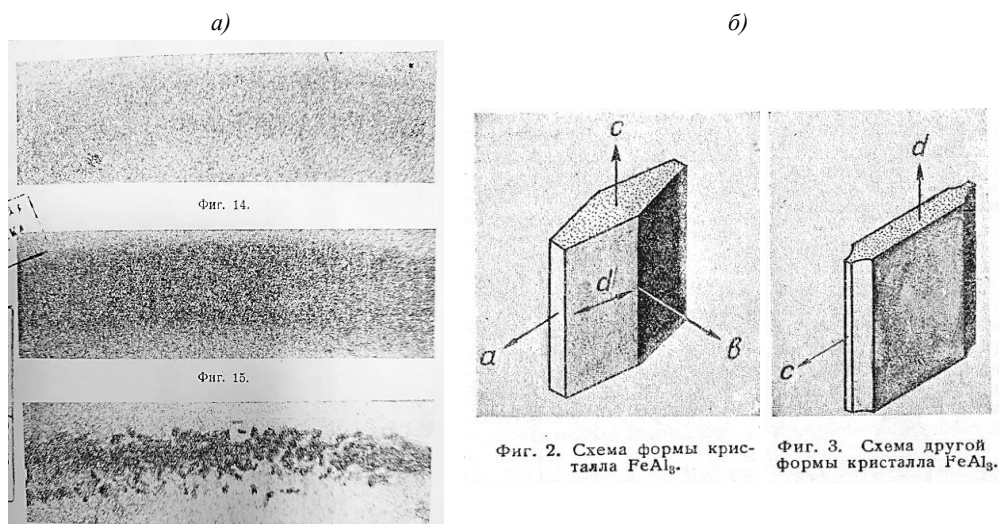


Рис. 1. Характер линий дебаеграмм (а) и монокристаллы соединения FeAl_3 , полученные Е.Ф. Бахметевым путем медленного остывания расплава (б)

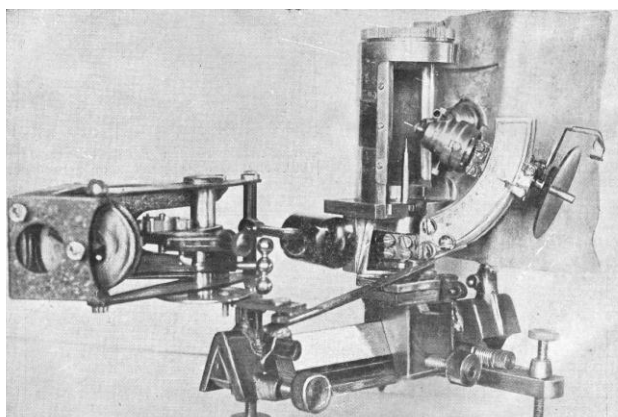
Метод рентгеноструктурного анализа позволил получить представление о процессах, протекающих при штамповке и дальнейшей термической обработке, – по распределению областей рекристаллизации в объеме детали. Последовавшая затем проработка методики рентгеноструктурного исследования явления рекристаллизации была направлена на определение напряжений в материале, относительной величины кристаллитов, изменений фазового состояния – например, выделение химического соединения CuAl_2 из твердого раствора. Большой объем экспериментальных работ, выполненных в ВИАМ, позволил увидеть сложную корреляцию скорости деформирования, температуры, рекристаллизации и фазовых изменений в сплаве. Разрешены были и теоретические вопросы определения кристаллографических осей в резко выраженных несимметричных структурах; исследованы взаимосвязь скорости деформирования, температуры и рекристаллизации, а также участие изменения фазового состава сплава в этих явлениях.

С начала образования ВИАМ рентгеновской лабораторией руководил Евгений Федорович Бахметев. Обладая организаторским талантом, глубокими знаниями в области исследования металлов и сплавов, он развернул прикладные исследования авиационных материалов в лучших традициях фундаментальных научных школ России. Хорошее знание иностранных языков помогало освоить научный потенциал зарубежных исследователей. К решению каждой прикладной задачи Е.Ф. Бахметев подходил с присущей ему основательностью: от глубокой, часто критической, проработки имеющейся отечественной и иностранной литературы по фундаментальным исследованиям, через грамотно поставленный научный эксперимент, к внедрению достижений непосредственно в производство, на заводы. Под его руководством проводилось активное исследование металлов и сплавов методами рентгеновской дифрактометрии, сравнительно недавно (в 1912 г.) открытыми немецким физиком М. Лауэ. В своей работе Е.Ф. Бахметев показал, насколько «метод структурного анализа несравнимо богаче просвечивания как по широте охватываемых явлений, так и по своим результатам».

За недолгий период работы в области авиационных материалов Евгений Федорович опубликовал более 30 статей, посвященных исследованию легких алюминиевых сплавов методами рентгеноструктурного анализа. Особо следует

отметить сборник «Рекристаллизация металла» (1932 г.), где была опубликована статья «К теории рекристаллизации» (авторы работы под руководством Е.Ф. Бахметева – А.А. Бочвар, Г.С. Жданов и Я.С. Уманский), ставшая исторически первой публикацией по данному направлению исследований. В техническом отчете ВИАМ за 1932 г. имеются сведения о работе рентгеновской лаборатории и ее научной деятельности по следующим темам: «Термическая обработка дюралюмина», «Экспериментальная проверка расчетов рентгеноструктур холодного проката», «Рентгеноисследование явления рекристаллизации в процессе горячего деформирования»; подтемам: «Рентгенографическое исследование влияния скорости деформирования на структуру сплава, прессованного при высоких температурах», «Рентгеноанализ структуры металла, деформированного ударом при высоких температурах», «Структура прессованного дюралюмина после термической обработки», «Исследование теплового эффекта в дюралюмине при деформировании его ударом», «Рентгеноанализ рекристаллизации сложного сплава», «Примеры рентгеноанализа структуры алюминиевых сплавов после заводской «горячей» обработки», «Механизм структурных изменений металла, зависящих от температуры, скорости и степени деформирования», «Применение результатов рентгенографического исследования структур прессованного дюралюмина в практике технологического процесса». Разработанная в ВИАМ теория рекристаллизации сплавов впоследствии стала основой для создания жаропрочных сплавов.

Для выполнения исследований Е.Ф. Бахметев создал оригинальную камеру вращения для получения дифрактограмм от монокристаллов (рис. 2).



Фиг. 13. Камера для съемок рентгенограмм колебания с монокристаллов, позволяющая кристалл, юстированный по какой-либо одной оси на тонометрической головке, снимать во время колебания вокруг другой оси.

Рис. 2. Камера вращения, сконструированная Е.Ф. Бахметевым, для получения дифрактограмм от монокристаллов

В 1933 г. вышел сборник работ рентгенографической лаборатории, посвященный изучению явлений, имеющих место при деформировании легких алюминиевых сплавов при высоких температурах, методами рентгеноструктурного анализа. Всесторонне исследовались остаточные искажения атомной решетки прессованного дюралюмина, тепловые эффекты и структурные искажения при деформации прессованием и ударом. Результаты исследований позволили чрезвычайно расширить применение структурного рентгеноанализа в отношении явлений технологических процессов штамповки, более глубоко понять их, а следовательно, способствовали более оптимальному выбору технологических приемов для повышения качества штамповок [1–6].

Рентгенографические исследования обязательно вводились в практику заводских лабораторий и составляли часть общего комплексного исследования конкретной производственной задачи, разрешаемой одновременно методами рентгенографии, металлографии, а также с помощью механических и физических испытаний. Сотрудники рентгеновской лаборатории ВИАМ внедрили методики рентгеноструктурного исследования в производство и организовали рентгенографические лаборатории на многих заводах. Работа проводилась комплексно: физик-рентгенолог глубоко знакомился с технологией производства и другими методами исследования, а инженер-технолог повышал свою квалификацию путем основательного изучения физики и рентгенографии, что в результате помогло решить проблему «общего языка» между физиками и инженерами, разработать методики производственного контроля, а также сократить разрыв между фундаментальными и прикладными исследованиями.

Послевоенный период – до 1991 г. Развитие рентгеноструктурного анализа всегда было неразрывно связано с решением стоящих перед институтом задач, направленных на создание новых материалов и технологий их получения. Так, в послевоенные годы в ВИАМ академик АН СССР Сергей Тимофеевич Кишкин предложил метод литья взамен штамповки лопаток двигателя. Началась разработка литейных жаропрочных сплавов и технологий получения литых турбинных лопаток с поликристаллической структурой. Структурные исследования в этой области были направлены на получение регламентированной однородной, равноосной, мелкозернистой макроструктуры отливки. Для контроля такой макро- и микроструктуры в ВИАМ и на производстве применяли в основном методы металлографии.

С начала 1970-х гг. в институте начинают разрабатывать жаропрочные никелевые сплавы и технологию для направленного и монокристаллического литья под руководством профессора Дмитрия Андреевича Петрова и члена-корреспондента АН СССР Алексея Тихоновича Туманова. При разработке технологии монокристаллического литья из жаропрочных никелевых сплавов изучали анизотропию физико-механических свойств монокристалла. Ученые предполагали, что взаимодействие дислокаций в пересекающихся системах скольжения имеет большое значение в деформационном упрочнении образцов различных ориентировок. Необходимо было задать рациональную ориентацию кристаллической структуры лопатки относительно направлений главных действующих напряжений для достижения максимального ресурса работы изделия. Для исследования структурно-чувствительных характеристик прочности монокристаллов, наряду с традиционными методами контроля – визуальным и металлографическим, привлекаются рентгеноструктурные методы [7–9].

Одновременно с развитием материалов и технологий совершенствовалось оборудование для испытаний материалов, что позволило достичь качественно нового уровня при проведении исследований. Самыми распространенными стали рентгеновские дифрактометры общего назначения ДРОН – с горизонтальным гониометром и сцинтилляционным детектором. Рентгеноструктурные исследования проводили на установках ДРОН-2 или ДРОН-3 методом качания для основных кристаллографических направлений. Регистрацию дифракционных максимумов осуществляли с помощью самопишущего потенциометра на бумажной ленте (рис. 3). Для рентгенографического исследования осевой и азимутальной текстур применяли методику полюсных фигур, по которым определяли степень упорядоченности расположения дендритов как в осевом, так и в азимутальном направлениях. Для изучения влияния кристаллографической ориентации на разрушение монокристаллов жаропрочного сплава марки ЖС6Ф в 1985 г. в институте были разработаны и внедрены ускоренный рентгенодифрактометрический метод определения кристаллографической ориентировки монокристаллов, а также расчетные методики и

графическое представление результатов рентгеновского исследования в стереографическом треугольнике, включающее модули упругости, коэффициенты Пуассона и величины термических напряжений (приближенная оценка). Определена была температурная и ориентационная зависимость характеристик кратковременной и длительной прочности и упругости монокристаллов первых сложнoleгированных жаропрочных никелевых сплавов марок ВКЛС20, ЖС6У, ЖС26 и создан научный задел для их дальнейшей разработки [7–11].

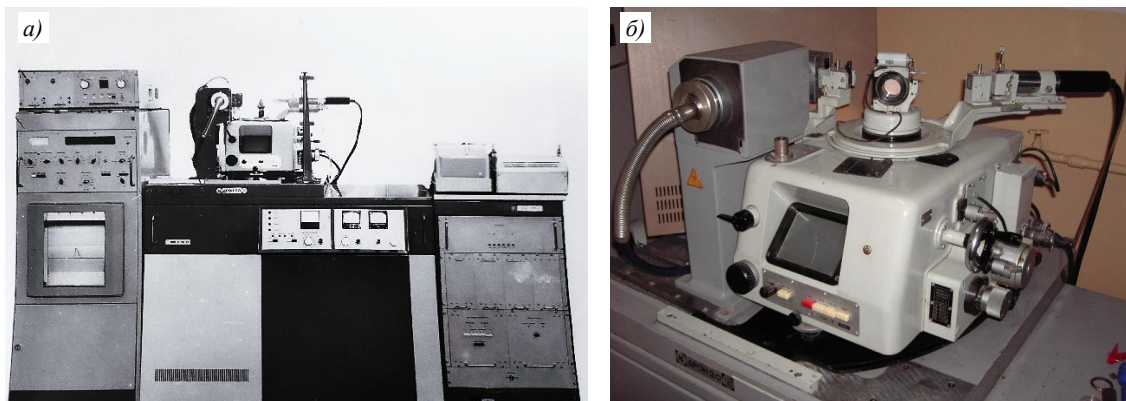


Рис. 3. Дифрактометр общего назначения ДРОН-2 (1977 г.): а – общий вид установки; б – горизонтальный гониометр ГУР-5

В лаборатории жаропрочных сплавов в период разработки технологии получения литых лопаток вместе с научными исследованиями новых сплавов и их развитием были разработаны для рентгеновских аппаратов ДРОН методики рентгеновского производственного контроля кристаллической структуры отливок с определенной ориентацией структуры. Рентгеновские дифрактометры типа ДРОН стали самым распространенным оборудованием и активно применяются в ВИАМ в настоящее время. Это надежный универсальный отечественный прибор, оснащенный различными гониометрическими приставками, предназначенными для исследований широкого круга кристаллических материалов дифрактометрическими методами.

Постсоветский период – с 1991 г. по настоящее время. Очевидно, что с развитием материаловедения, методов исследования и оборудования неразрывно связан и рентгеноструктурный анализ, широко применяемый при разработках новых авиационных материалов, уровень которых стал более высоким и качественным. В настоящее время лаборатории института оснащены современными автоматизированными высокоточными приборами – дифрактометрами Empyrean PANalytical, D8 DISCOVER, ДРОН-8 с вертикальным гониометром и программным комплексом для управления и сбора данных Data Collection, которые предназначены для решения исследовательских задач института, например прецизионных исследований создаваемых материалов (рис. 4).

Эти приборы обладают высокой точностью угловых измерений и чувствительностью к малым количествам вещества. Высокоразрешающие двумерные и линейные детекторы сокращают продолжительность съемки, поскольку позволяют получить набор дифракционных отражений вещества сразу в широком угловом диапазоне.

Жаропрочные никелевые сплавы основаны на твердорастворном и дисперсионном упрочнении металлической матрицы – фаз γ и γ' . Дислокационную структуру таких сплавов исследуют методами просвечивающей электронной микроскопии. Методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

определяют значения размерного несоответствия периодов кристаллических решеток γ - и γ' -фаз при механических испытаниях на прочность. Современные мощные рентгеновские дифрактометры позволяют судить об изменениях структуры по дифракционному расщеплению на рентгенограммах.

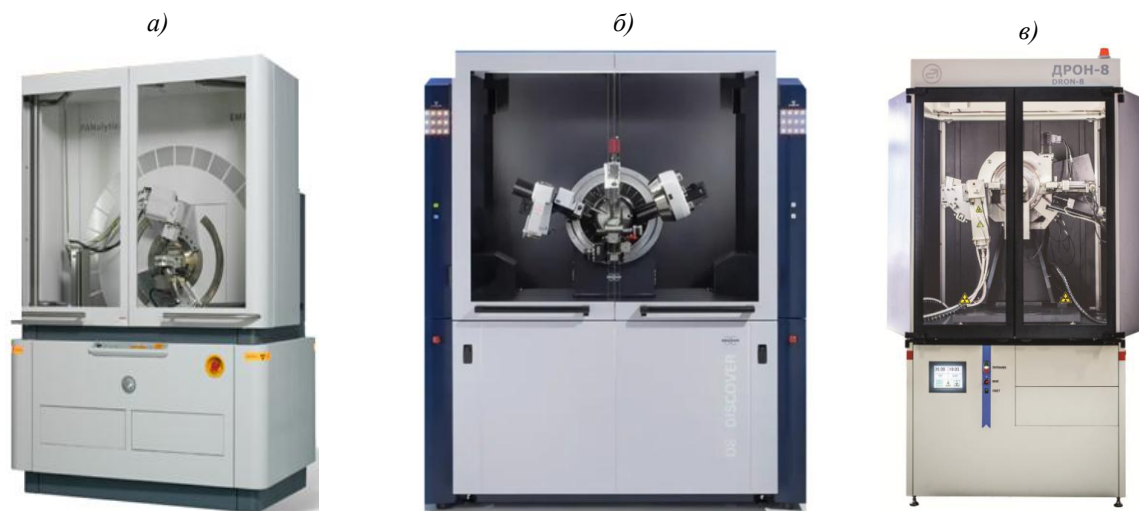


Рис. 4. Современные высокоточные рентгеновские дифрактометры Empyrean PANalytical (а), D8 DISCOVER (б) и ДРОН-8 (в)

Оснащение приборов позволяет наблюдать структурные изменения кристаллических материалов при нагревании и исследовать закономерности формирования структурно-фазового состояния различных групп сплавов в режиме реального времени – изменение структуры при изменении температуры с помощью высокотемпературных камер НТК-1200N с вольфрамовым нагревателем и НТК-2000N (Anton Paar) с платиновым нагревателем.

Ведутся также работы по исследованию монокристаллов металлов и сплавов методами рентгеноструктурного анализа для решения таких задач, как определение остаточных напряжений в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов, влияние термомеханической обработки на свойства и структуру сплава, исследование его фазовых и структурных изменений в процессе высокотемпературной ползучести [12–20].

Качество кристаллической структуры монокристаллических отливок лопаток – важнейший технологический производственный критерий, определяющий выход годной продукции и ее себестоимость. Наряду с исследованиями на высокоточных рентгеновских аппаратах совершенствуются методики для производственного контроля качества структуры отливок и технологии выращивания монокристаллов из жаропрочных никелевых сплавов [21–32]. Контроль осуществляется по методу «качания». Для этого традиционно применяют дифрактометры с горизонтальным гониометром. Метод «качания» для контроля данных сплавов имеет специфику: «мягкий» режим съемки (кВ/мА) и невысокую требуемую точность угловых измерений, что дает возможность проводить аналогичные измерения на компактных дифрактометрах настольного типа.

Однако отсутствие в продаже современных компактных дифрактометров с горизонтальным гониометром компенсируют автоматизацией их существующих моделей: с микропроцессорной системой автоматизации МСАРД производства ООО «Эталон СЦ» или системой автоматизации для контроля затравок «Разбраковщик» производства ООО «Ирис» (рис. 5).



Рис. 5. Дифрактометр ДРОН-4 (а) с микропроцессорной системой автоматизации МСПАРД (б) и автоматизированный дифрактометр ДРОН-1,5 (в) с системой автоматизации для контроля затравок «Разбраковщик»

Для контроля отливок сложной геометрической формы на производстве востребован метод Лауэ – съемка в «белом» спектре, для этого используют компактную переносную рентгеновскую установку ПРДУ-КРОС производства ЗАО «ЭЛТЕХ-Мед» (рис. 6). Многоразовые пластины с люминофором исключают рутинные операции – проявление и сушку традиционной фотопленки. Вспомогательное оборудование (сканер) переводит экспериментальные лауэграммы на монитор компьютера. Созданные специально для кристаллов кубической сингонии программы сокращают процесс обработки лауэграмм до 10–20 с.

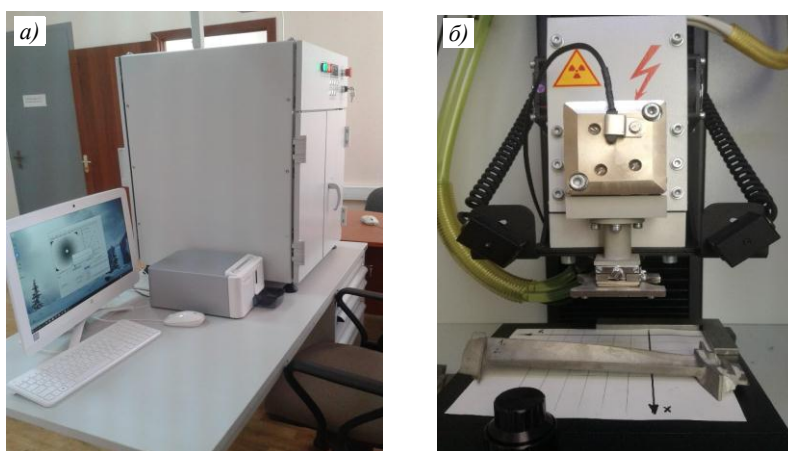


Рис. 6. Многофункциональная переносная рентгеновская установка: а – общий вид рабочего места; б – вид внутреннего устройство камеры

Острофокусная трубка с вольфрамовым анодом дает высокоинтенсивный первичный пучок. Габариты рентгенозащитной камеры приспособлены для исследования отливок типовых размеров. Так, старый метод Лауэ стал современным инструментом рентгеноструктурного анализа, доступным как для исследовательских, так и для прикладных задач на производстве.

Заключение

Авиационное материаловедение находится в авангарде всей науки материаловедения в целом. Оно не только изучает свойства материалов, его главная цель –

это научно обоснованный прогноз поведения применяемых в технике материалов. На всем протяжении 90-летней истории ВИАМ один из высокотехнологичных методов – рентгеноструктурный анализ – сопровождает разработку авиационных материалов и сплавов, а также исследования взаимосвязи структуры и свойств материалов. С увеличением объемов исследований и созданием новых видов авиационных материалов и технологий постоянно расширялась и обновлялась база исследовательского оборудования – в частности, высокоточных мощных рентгеновских дифрактометров. Ввиду возрастающих требований к качеству структуры монокристаллических литых изделий из жаропрочных никелевых сплавов на производстве, актуально создание в перспективе специализированных компактных дифрактометров с горизонтальным гониометром, работающих в монохроматическом излучении.

Список источников

1. Бочвар А.А., Жданов Г.С., Уманский Я.С., Бахметев Е.Ф. К теории рекристаллизации // Рекристаллизация металла. М.; Л.: Госмашметиздат, 1932. Т. II. Вып. 2. С. 161–172.
2. Бахметев Е.Ф., Косолапов Г.Ф. Рентгенографическое определение остаточного искажения атомной решетки у прессованного дуралюмина // О природе структурных изменений во время деформирования металла при повышенных температурах / Е.Ф. Бахметев, М.Д. Воздвиженский, С.И. Губкин, Г.Ф. Косолапов, Б.М. Ровинский. М.; Л.: Цветметиздат, 1933. С. 74–85.
3. Бахметев Е.Ф., Ровинский Б.М. Исследование теплового эффекта в дуралюмине при деформировании его ударом // О природе структурных изменений во время деформирования металла при повышенных температурах / Е.Ф. Бахметев, М.Д. Воздвиженский, С.И. Губкин, Г.Ф. Косолапов, Б.М. Ровинский. М.; Л.: Цветметиздат, 1933. С. 61–73.
4. Трапезников А.К. Рентгенографическое исследование структуры CuAl_2 . М.; Л.: Сектор ведомственной и заочной литературы, 1934. 28 с. (Труды ВИАМ; вып. 25).
5. Кожина Н.К. К методике рентгеноанализа рекристаллизации дуралюмина. М.; Л.: Госмашметиздат, 1934. 16 с. (Труды ВИАМ; вып. 17).
6. Бахметев Е.Ф. Рентгенографическое определение структуры FeAl_3 . М.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. 38 с. (Труды ВИАМ; вып. 35).
7. Логунов А.В., Петрушин Н.В., Кулешова Е.А., Должанский Ю.М. Прогнозирование влияния структурных факторов на механические свойства жаропрочных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1981. № 6. С. 16–20.
8. Светлов И.Л., Суханов Н.Н., Кривко А.И. Температурно-ориентационная зависимость характеристик кратковременной прочности, модуля Юнга и коэффициента линейного расширения монокристаллов ЖС6Ф // Проблемы прочности. 1987. № 4. С. 51–56.
9. Кривко А.И., Епишин А.И., Светлов И.Л., Самойлов А.И. Упругие свойства монокристаллов никелевых сплавов // Проблемы прочности. 1988. № 2. С. 68–75.
10. Чумаков В.А., Степанов В.М., Иванов В.Г. и др. Технология литья лопаток газотурбинных двигателей по методу направленной кристаллизации // Литейное производство. 1978. № 1. С. 23–24.
11. Кривко А.И., Епишин А.И., Светлов И.Л., Самойлов А.И. Расчет термических напряжений и термостойкость анизотропных материалов. Сообщение II // Проблемы прочности. 1989. № 4. С. 43–48.
12. Тренингов И.А., Алексеев А.А., Зайцев Д.В., Филонова Е.В. Исследования фазовых и структурных изменений, а также остаточных напряжений в процессе высокотемпературной ползучести в сплаве ВЖМ4 // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 11–19.
13. Оглодков М.С., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А. Влияние термомеханической обработки на свойства и структуру сплава системы Al-Cu-Mg-Li-Zn // Авиационные материалы и технологии. 2010. № 4. С. 7–12.

14. Тренингов И.А., Алексеев А.А., Поляков С.Н. Методика определения остаточных напряжений в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов на дифрактометре широкого назначения с использованием $\text{Cu K}\beta$ -излучения // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. № 1. С. 8–12.
15. Кочубей А.Я., Медведев П.Н. Применение прямых полюсных фигур в исследованиях процессов структурообразования при нагревах деформированных металлов и сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. № 5 (23). Ст. 2. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 16.01.2023).
16. Медведев П.Н., Мубояджян С.А. Рентгеноструктурные исследования электронно-лучевого керамического слоя теплозащитного покрытия на основе $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ // *Труды ВИАМ*. 2017. № 1 (49). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-3-3.
17. Наприенко С.А., Медведев П.Н., Раевских А.Н., Попов М.А. Дифракционные методы исследования при анализе зоны пластической деформации под поверхностью разрушения // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2019. № 4 (127). С. 97–110.
18. Васильев А.И., Панин П.В., Путьрский С.В., Рогалев А.М. Исследование влияния горячего изостатического прессования и термической обработки на структуру и свойства синтезированных заготовок материала марки ВТ6-ПС // *Труды ВИАМ*. 2021. № 7 (101). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-22-30.
19. Колядов Е.В., Висик Е.М., Герасимов В.В., Аргинбаева Э.Г. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру и свойства интерметаллидных сплавов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.
20. Житнюк С.В., Медведев П.Н., Сорокин О.Ю., Качаев А.А. Исследование кристаллографической текстуры корундовой керамики, полученной методом искрового плазменного спекания // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 2. С. 194–200.
21. Кузьмина Н.А., Езубченко С.Н. Методика получения прямых полюсных фигур от монокристаллов жаропрочных сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 3. С. 33–34.
22. Кузьмина Н.А., Васикова Л.М. Влияние скорости вращения образца на качество спектра при определении кристаллографической ориентации монокристалльных отливок жаропрочных сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2009. № 5. С. 19–20.
23. Кузьмина Н.А., Лифшиц В.А., Потрахов Е.Н., Потрахов Н.Н. Сравнительный контроль структуры монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов рентгеновскими дифракционными методами «качания» и Лауэ // *Труды ВИАМ*. 2019. № 9 (81). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
24. Кузьмина Н.А., Пьянкова Л.А. Контроль кристаллографической ориентации монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов методом рентгеновской дифрактометрии // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12 (84). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
25. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов $\langle 001 \rangle$ высокоренивого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 4. С. 25–31.
26. Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Тимофеева О.Б., Чабина Е.Б. Интерметаллидные композиции на основе Ni_3Al , легированные рением // *Металлургия машиностроения*. 2011. № 4. С. 30–34.
27. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. О направленной кристаллизации жаропрочных сплавов с использованием охладителя // *Литейное производство*. 2011. № 5. С. 36–39.
28. Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Высокоградиентная направленная кристаллизация деталей из сплава ВКНА-1В // *Литейное производство*. 2012. № 6. С. 12–16.

29. Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Тимофеева О.Б., Хвацкий К.К. Влияние кристаллографической ориентации на структуру и свойства сплава ВКНА-1В // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 4. С. 8–12.
30. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Влияние условий направленной кристаллизации на структуру деталей типа лопатки ГТД // *Литейное производство*. 2012. № 7. С. 14–16.
31. Кузьмина Н.А., Езубченко С.Н. Методика получения прямых полюсных фигур от монокристаллов жаропрочных сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 3. С. 33–34.
32. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.

References

1. Bochvar A.A., Zhdanov G.S., Umansky Ya.S., Bakhmetev E.F. On the theory of recrystallization. *Metal recrystallization*. Moscow; Leningrad: Gosmashmetizdat, 1932, vol. II, is. 2, pp. 161–172
2. Bakhmetev E.F., Kosolapov G.F. X-ray determination of the residual distortion of the atomic lattice in pressed duralumin. *On the nature of structural changes during metal deformation at elevated temperatures*. Moscow; Leningrad: Tsvetmetizdat, 1933, pp. 74–85.
3. Bakhmetev E.F., Rovinsky B.M. Investigation of the thermal effect in duralumin during impact deformation. *On the nature of structural changes during metal deformation at elevated temperatures*. Moscow; Leningrad: Tsvetmetizdat, 1933, pp. 61–73.
4. Trapeznikov A.K. *X-ray study of the CuAl₂ structure*. Moscow; Leningrad: Sector of departmental and correspondence literature, 1934, 28 p.
5. Kozhina N.K. *To the method of X-ray analysis of duralumin recrystallization*. Moscow; Leningrad: Gosmashmetizdat, 1934, 16 p.
6. Bakhmetev E.F. *X-ray determination of the structure of FeAl₃*. Moscow: ONTI NKTP USSR, 1935, 38 p.
7. Logunov A.V., Petrushin N.V., Kuleshova E.A., Dolzhansky Yu.M. Predicting the influence of structural factors on the mechanical properties of heat-resistant alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1981, no. 6, pp. 16–20.
8. Svetlov I.L., Sukhanov N.N., Krivko A.I. Temperature-orientational dependence of short-term strength characteristics, Young's modulus and coefficient of linear expansion of ZhS6F single crystals. *Problemy prochnosti*, 1987, no. 4, pp. 51–56.
9. Krivko A.I., Epishin A.I., Svetlov I.L., Samoilov A.I. Elastic properties of single crystals of nickel alloys. *Problemy prochnosti*, 1988, no. 2, pp. 68–75.
10. Chumakov V.A., Stepanov V.M., Ivanov V.G. et al. Casting technology for gas turbine engine blades using the method of directed crystallization. *Liteynoe proizvodstvo*, 1978, no. 1, pp. 23–24.
11. Krivko A.I., Epishin A.I., Svetlov I.L., Samoilov A.I. Calculation of thermal stresses and thermal stability of anisotropic materials. Message II. *Problemy prochnosti*, 1989, no. 4, pp. 43–48.
12. Treninkov I.A., Alekseev A.A., Zaitsev D.V., Filonova E.V. Researches of phase and structural changes, and also residual stresses in the course of high-temperature creep in VZhM4 alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 2, pp. 11–19.
13. Oglokov M.S., Hohlatova L.B., Kolobnev N.I., Alekseev A.A., Lukina E.A. Influence of thermomechanical processing on properties and Al–Cu–Mg–Li–Zn system alloy structure. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2010, no. 4, pp. 7–11.
14. Treninkov I.A., Alekseev A.A., Polyakov S.N. Method of determination of residual stress in monocrystals of nickel superalloys using diffractometer of wide application with Cu K_β-radiation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2010, no. 1, pp. 8–12.
15. Kochubey A.Ya., Medvedev P.N. The use of direct pole figures in the study of structure formation processes during heating of deformed metals and alloys. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2016, no. 5 (23), paper no. 2. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: January 16, 2023).
16. Medvedev P.N., Muboyadzhyan S.A. X-ray diffraction studies of electron beam ceramic thermal barrier coating layer based on ZrO₂·Y₂O₃. *Trudy VIAM*, 2017, no. 1 (49), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 16, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-3-3.

17. Naprienko S.A., Medvedev P.N., Raevskikh A.N., Popov M.A. Diffraction methods of research in the analysis of the plastic deformation zone under the fracture surface. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Baumana. Ser.: Mashinostroyeniye*, 2019, no. 4 (127), pp. 97–110.
18. Vasilev A.I., Panin P.V., Putyrskiy S.V., Rogalev A.M. Investigation of hot isostatic pressing and heat treatment effect on structure and mechanical properties of 3D-printed samples made from VT6-PS grade material. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 16, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-22-30.
19. Kolyadov E.V., Visik E.M., Gerasimov V.V., Arginbaeva E.G. The influence of directional solidification parameters on the structure and properties of the intermetallic alloys. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.
20. Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N., Sorokin O.Yu., Kachaev A.A. Investigation of the crystallographic texture of corundum ceramics obtained by spark plasma sintering. *Kristallografiya*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 194–200.
21. Kuzmina N.A., Ezubchenko S.N. Method for obtaining direct pole figures from single crystals of heat-resistant alloys. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2012, no. 3, pp. 33–34.
22. Kuzmina N.A., Vasikova L.M. Influence of the sample rotation speed on the quality of the spectrum in determining the crystallographic orientation of single-crystal castings of heat-resistant alloys. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2009, no. 5, pp. 19–20.
23. Kuzmina N.A., Lifshits V.A., Potrakhov E.N., Potrakhov N.N. Comparative structure control of single-crystal castings of nickel superalloys x-ray diffraction methods of oscillation and Laue. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 16, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
24. Kuzmina N.A., Pyankova L.A. Control of crystallographic orientation of monocrystalline nickel castings heat-resistant alloys by x-ray diffractometry. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
25. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Kablov D.E. Features of structure and heat resisting properties of monocrystals of <001> high-rhenium nickel hot strength alloys received in the conditions of high-gradient directed crystallization. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 4, pp. 25–31.
26. Bazyleva O.A., Bondarenko Yu.A., Timofeeva O.B., Chabina E.B. Intermetallic compositions based on Ni₃Al alloyed with rhenium. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2011, no. 4, pp. 30–34.
27. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. About the directed crystallization of heat-resistant alloys with the use of a cooler. *Liteynoe proizvodstvo*, 2011, no. 5, pp. 36–39.
28. Bondarenko Yu.A., Bazyleva O.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. High-gradient directional crystallization of parts from alloy VKNA-1V. *Liteynoe proizvodstvo*, 2012, no. 6, pp. 12–16.
29. Bazyleva O.A., Bondarenko Yu.A., Timofeeva O.B., Khvatsky K.K. Influence of crystallographic orientation on the structure and properties of the VKNA-1V alloy. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2012, no. 4, pp. 8–12.
30. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. Influence of directional crystallization conditions on the structure of GTE blade-type parts. *Liteynoe proizvodstvo*, 2012, no. 7, pp. 14–16.
31. Kuzmina N.A., Ezubchenko S.N. Method for obtaining direct pole figures from single crystals of heat-resistant alloys. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2012, no. 3, pp. 33–34.
32. *History of aviation materials science*. VIAM – 80 years: years and people. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, 520 p.

Информация об авторах

Кузьмина Наталия Александровна, старший научный сотрудник, к.г.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya A. Kuzmina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Geol. & Mineral.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.02.2023.
The article was submitted 09.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 13.02.2023.

Научная статья

УДК 669.018.292

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-33-42

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ СВАРНЫХ ПАНЕЛЕЙ ФЮЗЕЛЯЖА ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 1151 И В-1213

В.В. Антипов¹, М.Д. Пантелеев¹, А.В. Свиридов¹, А.А. Скупов¹, Н.С. Одинцов¹

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

Аннотация. Проведены исследования сварных соединений листов из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Соединения выполняли по отработанным режимам на комплексе лазерной сварки Laser Weld 8R60. Приведены свойства сварных соединений, в том числе после одной и двух подварок. Исследован уровень прочности сварных конструктивно-подобных элементов фюзеляжа с непрерывным и прерывистыми несимметричным и симметричным швами. Приведены результаты испытаний сварных стрингерных панелей с определением несущей способности при сдвиге.

Ключевые слова: лазерная сварка, панель фюзеляжа, алюминиевый сплав, микроструктура, механические свойства

Для цитирования: Антипов В.В., Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Изготовление и испытание сварных панелей фюзеляжа из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213 // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-33-42.

Scientific article

HEAT-RESISTANT ALUMINUM ALLOYS 1151 AND B-1213 WELDED FUSELAGE PANELS FABRICATION AND TESTING

V.V. Antipov¹, M.D. Panteleev¹, A.V. Sviridov¹, A.A. Skupov¹, N.S. Odintsov¹

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 welded joints heat-resistant aluminum alloys V-1213 and 1151 were researched. The welded joints were performed according to the tested modes on the Laser Weld 8R60 laser welding complex. The properties joints, provided within ones and twice welding were given. The strength level of welded fuselage elements with an intermittent asymmetrical seam; with an intermittent symmetrical seam, with a continuous seam is investigated. The tests results of welded stringer panels with the bearing capacity determination during shear are presented.

Keywords: laser welding, heat-resistant, aluminum alloy, microstructure, mechanical properties

For citation: Antipov V.V., Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Heat-resistant aluminum alloys 1151 and B-1213 welded fuselage panels fabrication and testing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-33-42.

Введение

Выбор конструкционного материала при создании нового самолета является наиболее приоритетной задачей. С начала 1960-х гг. в авиастроении широко использовали

алюминиевый сплав типа Д16 и дальнейшие его модификации марок Д16ч. и 1163 с более жесткими ограничениями по содержанию примесей, скорректированным соотношением легирующих компонентов (Cu, Mg, Mn) и, соответственно, более высокой выносливостью и трещиностойкостью.

Однако уже на самых ранних этапах работы над проектом сверхзвуковых самолетов стало ясно, что создавать высокоресурсные конструкции, надежно работающие при повышенных температурах, можно только при переходе на другие конструкционные материалы, обеспечивающие длительную прочность при одновременном воздействии механических и температурных напряжений [1–4].

Основные особенности сверхзвукового пассажирского самолета, предопределяющие конструктивно-силовую схему планера, состоят в следующем:

- необычная аэродинамическая схема самолета – тонкое треугольное крыло и длинный, относительно тонкий фюзеляж;
- наличие аэродинамического температурного нагрева фюзеляжа;
- повышенные требования по весовой эффективности самолета;
- конструкция должна обеспечивать эксплуатацию самолета при достаточно больших проектных ресурсах.

Для сверхзвукового пассажирского самолета, эксплуатируемого длительно (в течение 30000 летных часов) при температурах нагрева конструкции до 120–160 °С, с учетом обеспечения его высокой весовой эффективности, вопрос выбора материала конструкции является самым важным. При создании самолета Ту-144 генеральный конструктор А.Н. Туполев лично занимался этой проблемой, уделяя много внимания конструкционным материалам, применяемым на этом самолете [5]. После интенсивных научно-исследовательских работ было принято решение сосредоточить усилия материаловедов на модификации алюминиевых теплостойких сплавов, которые применялись в двигателестроении для изготовления штампованных деталей [6].

При полете летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью повышается температура вблизи поверхности конструкции, а аэродинамический нагрев приводит к повышению температуры обшивки и всей конструкции (рис. 1). При этом температура внешнего слоя воздуха у обшивки является функцией от высоты и скорости полета самолета.

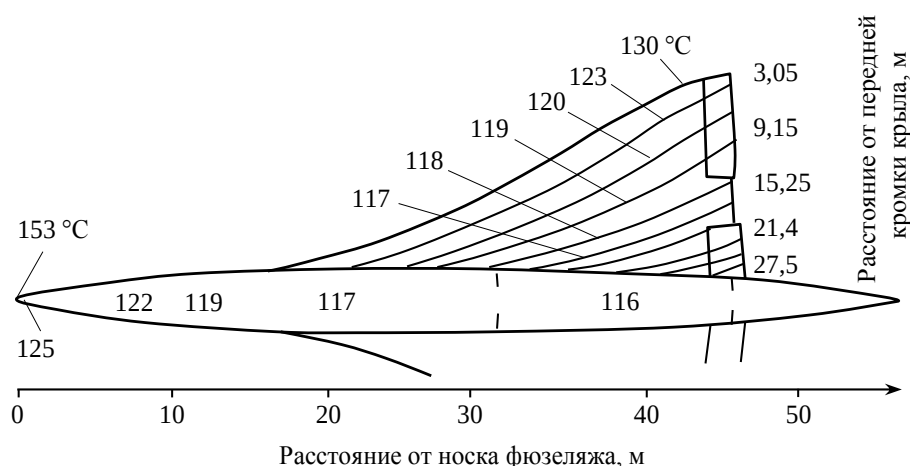


Рис. 1. Распределение температуры на верхней поверхности самолета «Конкорд» при скорости полета 2,2 Маха на высоте 18,25 км

Первыми сверхзвуковыми пассажирскими летательными аппаратами являются самолеты «Конкорд» и отличающийся от них оптимизированной конструктивно-силовой схемой самолет Ту-144, дальнейшим развитием которых может стать перспективный сверхзвуковой пассажирский самолет. Для достижения максимальных показателей по весовой эффективности для такого самолета помимо перспективных материалов требуются современные технологии создания неразъемных соединений из этих материалов. Известно, что сварка является наиболее эффективным способом соединения заготовок и элементов конструкций [7–9].

Конструкционные алюминиевые сплавы системы Al–Cu–Mg, являющейся базисной композицией жаропрочных алюминиевых сплавов успешно применяются в узлах и деталях, работающих при повышенных температурах и нагрузках, и обладают комплексом свойств, выгодно отличающих их от других сплавов дюралевой группы. К таким материалам относится сплав марки 1151, разработанный специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ), композиция которого основана на эквивалентном содержании меди и магния, обеспечивающих выделение диффузно-подвижной упрочняющей фазы S (Al₂CuMg). Особенность легирования сплава 1151 препятствует образованию внутренних напряжений в конструкциях при эксплуатации в связи с отсутствием процессов естественного старения. В ВИАМ разработан также сплав марки В-1213, легированный серебром, в котором при искусственном старении образуются выделения Ω'-фазы, повышающей прочностные характеристики и способствующей увеличению жаропрочности, вязкости разрушения и др. [10–16]. В то же время низкая стойкость к образованию горячих трещин сплавов этой системы обуславливает их ограниченную применяемость в сварных конструкциях.

Опыт специалистов ВИАМ в области технологий сварки показал, что повышение эксплуатационных характеристик соединений, изготовленных сваркой плавлением, возможно благодаря использованию наиболее энергоэффективных лучевых методов сварки, таких как лазерная. Высокая концентрация энергии и небольшое пятно нагрева, а также значительно меньшая зона термического влияния дают возможность улучшить свойства соединений [17, 18].

Таким образом, при разработке элементов фюзеляжа новых сверхзвуковых самолетов изучение особенностей лазерной сварки сплавов марок 1151 и В-1213 представляется актуальной задачей.

Материалы и методы

В данной работе проведены исследования стыковых и тавровых сварных соединений листов из сплавов 1151 и В-1213 с применением присадочных проволок марок Св-1201 (Al–Cu) и Св-1177 (Al–Cu–Mg). Соединения выполняли на роботизированном комплексе лазерной сварки Laser Weld 8R60.

Повторные проходы лазерной сварки выполняли по уже выполненному шву с дефектом типа непровара, при этом увеличивали среднюю мощность излучения на 10 % для компенсации увеличившейся толщины шва. Повторные проходы лазерной сварки также проводили после полного остывания заготовок.

Совместно с конструкторами ПАО «Туполев» с учетом существующей конструкции фюзеляжа самолета Ту-144 разработаны чертежи сварных конструктивно-подобных образцов (КПО) элементов фюзеляжа, предназначенных для статических и усталостных испытаний. Анализ конструкции показал, что клепаное соединение потенциально возможно заменить лазерной сваркой в месте крепления стрингера к обшивке на панелях фюзеляжа. Исследование влияния конфигурации приварки стрингера к обшивке из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213 проводили на сварных КПО размером 100×340 мм (табл. 1).

Таблица 1

Эскизы конструктивно-подобных образцов (КПО), выполненных лазерной сваркой

Эскизы конструкций типовых образцов (КПО), выполненных лазерной сваркой	Наименование КПО
<i>Сварные плоские КПО со стрингером</i>	
The drawing shows a cross-section of a flat KPO with a central vertical stringer. The stringer is welded to two side plates. The weld is an asymmetric intermittent joint. Dimensions include plate thicknesses of 3mm and 3.3mm, a total height of 34mm, and a weld leg size of 10mm.	КПО со стрингером, приваренным прерывистым несимметричным швом
The drawing shows a cross-section of a flat KPO with a central vertical stringer. The stringer is welded to two side plates. The weld is a symmetric intermittent joint. Dimensions include plate thicknesses of 3mm and 3.3mm, a total height of 34mm, and a weld leg size of 10mm.	КПО со стрингером, приваренным прерывистым симметричным швом
The drawing shows a cross-section of a flat KPO with a central vertical stringer. The stringer is welded to two side plates. The weld is a continuous joint. Dimensions include plate thicknesses of 3mm and 3.3mm, a total height of 34mm, and a weld leg size of 10mm.	КПО со стрингером, приваренным непрерывным швом
<i>Сварные КПО стрингерных панелей</i>	
This detailed drawing shows a top view of a rectangular stringer panel KPO. It features a grid of stiffeners. Key dimensions include overall width of 67mm, overall height of 67mm, and various internal spacings and offsets. Labels indicate 'осевая симметрия панели' (panel axis symmetry) and 'ось стрингера' (stringer axis). Specific dimensions like R25°, R1°, and R1° are noted at corners and intersections.	КПО стрингерной панели, выполненный прерывистым несимметричным швом
	КПО стрингерной панели, выполненный прерывистым симметричным швом
	КПО стрингерной панели, выполненный непрерывным швом

При лазерной сварке для обеспечения зазора в стыке не более 0,1 мм торцы ножки стрингера подвергали фрезеровке. Сборку КПО проводили с помощью универсальной оснастки и прихваток, выполненных лазерной сваркой (рис. 2) на установке Laser Weld 8R60. Соединение усиливающих рамок выполняли контактной точечной сваркой.

Подготовка поверхности свариваемых деталей (стрингеров и основания панели) заключалась в проведении химического травления по ПИ 1.2.616–2003.

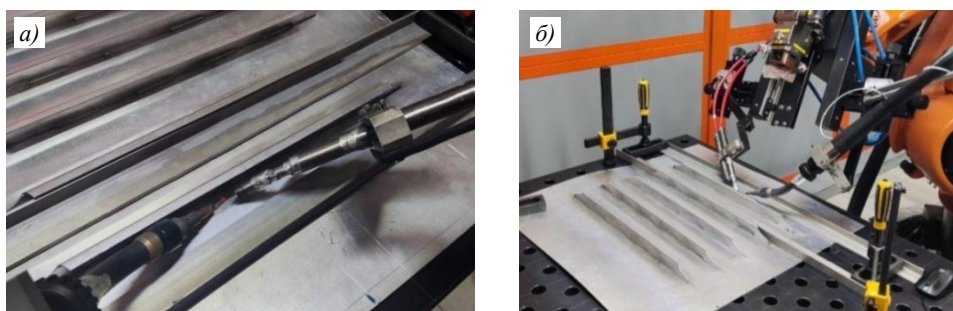


Рис. 2. Расстановка прихваток (а) и общий вид конструктивно-подобных образцов стрингерных панелей на роботизированном комплексе Laser Weld 8R60 (б)

Проведен визуальный и рентгенографический контроль сварных соединений, показавший отсутствие недопустимых дефектов сварных соединений при лазерной сварке по ГОСТ ISO 13919-2-2017. После осуществления рентгенографического контроля проведена последующая механическая обработка КПО.

Испытания плоских КПО на кратковременную прочность проводили по методике из ГОСТ 6996-66 с определением максимальной нагрузки и напряжения.

Испытания КПО стрингерных панелей осуществляли в шарнирной раме, обеспечивающей по всем кромкам равномерное распределение касательных усилий (рис. 3).



Рис. 3. Проведение испытаний сварных стрингерных панелей фюзеляжа

Статические испытания каждого типа КПО стрингерных панелей (по каждому из трех типов сварного шва, выполненного лазерной сваркой) проводили при одноосном растяжении до потери несущей способности с определением максимальной нагрузки $P_{\max}$ при скорости перемещения активного захвата 1–10 мм/мин.

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

Результаты и обсуждение

Исследованы образцы сварных соединений и определены характеристики прочности, пластичности и малоциклового усталости (МЦУ).

Соединения из сплава 1151, выполненные с присадкой Св-1177 (в сравнении с присадкой Св-1201), обладают прочностью сварных соединений до 0,83 от прочности основного металла и пластичностью ~30 г.

Соединения из сплава В-1213, выполненные с присадкой Св-1201 (в сравнении с присадкой Св-1177) обладают прочностью сварных соединений до 0,81 от прочности основного металла и пластичностью ~50 г (табл. 2).

Таблица 2

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

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

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

Важнейшей ресурсной характеристикой сварных соединений является МЦУ, оценка которой проведена при лазерной сварке.

Сварные соединения из сплава В-1213, выполненные с присадкой Св-1201, достигают значений МЦУ: 83400 циклов. Соединения сплава 1151, выполненные с присадкой Св-1177, выдерживают всего 17750 циклов, что связано с результатами исследования свариваемости этих сплавов (табл. 3).

Таблица 3

Стойкость к образованию горячих трещин по ГОСТ 26389–84 для сплавов В-1213 и 1151

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

При проведении повторных проходов оценивали ремонтпригодность при лазерной сварке и их влияние на характеристики сварных соединений (табл. 4).

Результаты проведенных испытаний позволили установить, что второй проход снижает прочность соединений сплава 1151 на 8 % за счет повторного термического цикла сварки. Пластичность после второго прохода повышается на 19 % при двукратном снижении значений МЦУ (табл. 2), что связано с уширением сварного шва. Третий проход дополнительно разупрочняет соединение на 7 % при повышении пластичности на 14 %, при этом снижение значений МЦУ составляет ~20 %.

Таблица 4

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

Сплав	Присадка	Количество проходов	σ_B , МПа	$\sigma_{B. св}/\sigma_B$	α , градусов	МЦУ, циклов
1151-T1	Св-1177	2 (одна подварка)	$\frac{295-320}{310}$	0,75	$\frac{35-39}{37}$	9377
		3 (две подварки)	$\frac{275-310}{290}$	0,7	$\frac{39-45}{42}$	7730
В-1213-T1	Св-1201	2 (одна подварка)	$\frac{340-380}{355}$	0,75	$\frac{30-34}{32}$	154953
		3 (две подварки)	$\frac{315-330}{325}$	0,68	$\frac{30-36}{33}$	19900

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

Два прохода лазерной сваркой сплава В-1213 снижает прочность сварных соединений на 8 % и пластичность – на 68 %. Применение зачистки шва повышает МЦУ в 2 раза. Третий проход разупрочняет соединение на 9 % при том же уровне пластичности.

Необходимо отметить значительное снижение как значений МЦУ, так и прочности сварных соединений после третьего прохода лазерной сваркой. Поэтому при разработке технологий и проведении лазерной сварки не следует применять более одной ремонтной подварки для ресурсных конструкций.

Результаты проведенных исследований позволили разработать технологии лазерной сварки применительно к элементам фюзеляжа, обеспечивающие для жаропрочного

сплава 1151 прочность 0,83 от прочности основного металла, а для жаропрочного сплава В-1213 – прочность 0,81 от прочности основного металла. По разработанным технологиям изготовлены сварные КПО с различными вариантами соединения стрингеров с обшивкой, а именно: с непрерывным и прерывистыми несимметричным и симметричным швами.

Результаты испытаний на кратковременную прочность и МЦУ плоских сварных КПО со стрингером представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Кратковременная прочность (средние значения) различных типов плоских сварных конструктивно-подобных образцов со стрингером, выполненных лазерной сваркой, из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213

Тип шва	σ_b , МПа, для сплава	
	1151	В-1213
Прерывистый несимметричный	355	385
Прерывистый симметричный	370	405
Непрерывный	330	360

Анализ результатов испытаний показал, что максимальная кратковременная прочность сварных соединений для обоих исследуемых материалов достигается для варианта прерывистого симметричного шва, а минимальная – для непрерывного шва. Снижение прочности для сплошного шва связано с большим тепловложением в сравнении с прерывистыми схемами приварки стрингера.

Проведены испытания на растяжение сварных стрингерных панелей из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, выполненных лазерной сваркой. Испытания каждой стрингерной панели при растяжении позволили определить максимальную нагрузку до потери несущей способности (P_{max}) для каждого типа КПО (табл. 6).

Таблица 6

Нагрузка при потере устойчивости и наработка до разрушения сварных конструктивно-подобных образцов стрингерных панелей, выполненных лазерной сваркой, из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213

Тип шва	Нагрузка при потере устойчивости P_{max} , кН, для сплава	
	1151	В-1213
Прерывистый несимметричный	70,1	–
Прерывистый симметричный	91,1	–
Непрерывный	121,4	82,1

Установлено, что наибольшую нагрузку способны выдерживать панели из сплава 1151, выполненные лазерной сваркой непрерывным швом: 121,4 кН.

Заключения

Проектирование перспективного сверхзвукового пассажирского самолета невозможно без применения новых материалов и современных технологий сварки, таких как лазерная сварка, которую можно использовать при изготовлении сварных конструкций изделий авиационной техники из жаропрочных алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Mg.

Применение присадки Св-1177 при лазерной сварке сплава 1151 позволяет повысить прочность соединений до 0,83 от прочности основного металла, а для сплава В-1213 с присадкой Св-1201 аналогичная характеристика повышается с 0,75 до 0,81.

Установлено значительное снижение как значений МЦУ, так и уровня прочности сварных соединений после третьего прохода при лазерной сварке жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151, поэтому при проведении такой сварки следует применять не более одной ремонтной подварки в элементах ресурсных конструкций.

Максимальная кратковременная прочность сварных КПО достигается для варианта соединения стрингера с обшивкой прерывистым симметричным швом, а минимальная – для варианта непрерывного шва.

При исследовании влияния повторных проходов, имитирующих ремонт сварных соединений, на уровень прочности, пластичности и МЦУ получено значительное снижение как значений МЦУ, так и уровня прочности соединений после третьего прохода.

По чертежам КБ ПАО «Туполев» изготовлены КПО элементов фюзеляжа (КПО со стрингером и КПО стрингерных панелей) из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151. Проведен рентгенографический контроль, показавший отсутствие дефектов в сварных соединениях, поэтому все КПО признаны годными.

Испытания при одноосном растяжении до потери несущей способности сварных стрингерных панелей из жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 показали, что наибольшую нагрузку способны выдерживать панели из сплава 1151, выполненные непрерывным лазерным сварным швом: 121,4 кН.

Таким образом, для достижения более высоких показателей несущей способности сварной конструкции сварку панелей необходимо проводить непрерывным швом, если же необходимо минимизировать деформации, то целесообразно применение прерывистого симметричного шва.

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., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15.
4. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
5. Близнюк В., Васильев Л., Вуль В. и др. Правда о сверхзвуковых и пассажирских самолетах. М.: Московский рабочий, 2000. 335 с.
6. Альтман М.Б., Андреев Г.Н., Арбузов Ю.П. и др. Применение алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
7. Фомин В.М., Маликов А.Г., Оришич А.М. и др. Влияние термической обработки на структуру сварных соединений листов из сплава В-1469 системы Al–Cu–Li, полученных лазерной сваркой // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 9–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-9-18.
8. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Клочков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
9. Пантелеев М.Д., Бакрадзе М.М., Скупов А.А., Щербаков А.В., Белозор В.Е. Технологические особенности сварки плавлением алюминиевого сплава В-1579 // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-11-17.

10. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Добаткина Т.В. Совместное влияние некоторых переходных металлов на изменение фазового состава и рекристаллизацию алюминия // Технология легких сплавов. 2009. № 2. С. 20–27.
11. Григорьев М.В., Антипов В.В., Вахромов Р.О., Сенаторова О.Г. Овсянников Б.В. Структура и свойства слитков из сплава системы Al–Cu–Mg с микродобавками серебра // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С. 3–6.
12. Иванова А.О., Вахромов Р.О., Григорьев М.В., Сенаторова О.Г. Исследование влияния малых добавок серебра на структуру и свойства ресурсных сплавов системы Al–Cu–Mg // Труды ВИАМ. 2014. № 10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.22). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-1-1.
13. Сплав на основе алюминия и изделие, выполненное из него: пат. 2278179 Рос. Федерация; заявл. 21.12.04; опубл. 20.06.06.
14. Оглодкова Ю.С., Лукина Е.А., Вахромов Р.О., Антипов К.В. Влияние режимов искусственного старения на структуру и свойства жаропрочного сплава В-1213 системы Al–Cu–Mg–Ag // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 8 (710). С. 13–19.
15. Чирков Е.Ф., Кононова Л.А., Шмелева В.С. Влияние эквивалентного содержания Cu и Mg на процессы старения жаропрочного свариваемого конструкционного сплава 1151 (Al–Cu–Mg) // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 20–24.
16. Чирков Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Cu // Труды ВИАМ. 2013. № 2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.22).
17. Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Живучесть сварных конструкций элементов фюзеляжа из алюминий-литиевого сплава В-1469 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.12.22). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-25-35.
18. Dittrich D., Standfuss J., Liebscher J. et al. Laser Beam Welding of Hard to Weld Al Alloys for a Regional Aircraft Fuselage Design – First Results // Physics Procedia. 2011. No. 12. P. 113–122.

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., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. Aluminium-lithium alloys of a new generation and layered aluminum-glass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
3. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. *Metally Evrazii*, 2012, no. 3, pp. 10–15.
4. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
5. Bliznyuk V., Vasiliev L., Vul V. et al. *The truth about supersonic and passenger aircraft*. Moscow: Moskovsky Rabochiy, 2000, 335 p.
6. Altman M.B., Andreev G.N., Arbuzov Yu.P. et al. *Application of aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy, 1985, 344 p.
7. Fomin V.M., Malikov A.G., Orishich A.M., Antipov V.V., Klochkov G.G., Skupov A.A. Heat treatment effect on structure of joint weld sheets from V-1469 alloy of Al–Cu–Li system manufactured by laser welding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 9–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-9-18.
8. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.

9. Panteleev M.D., Bakradze M.M., Skupov A.A., Scherbakov A.V., Belozor V.E. Technological features of fusion welding of aluminum alloy V-1579. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-11-17.
10. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Dobatkina T.V. Joint influence of some transition metals on the change in the phase composition and recrystallization of aluminum. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2009, no. 2, pp. 20–27.
11. Grigorev M.V., Antipov V.V., Vakhromov R.O. et al. Structure and properties of ingots from Al–Cu–Mg system alloy with silver microadditives. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 3, pp. 3–6.
12. Ivanova A.O., Vakhromov R.O., Grigor'ev M.V., Senatorova O.G. Effect of small additive of silver on structure and properties of Al–Cu–Mg alloys. *Trudy VIAM*, 2014, no. 10, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-1-1.
13. *Aluminum alloy and product made from it*: pat. 2278179 Rus. Federation; filed 21.12.04; publ. 20.06.06.
14. Oglochkova Yu.S., Lukina E.A., Vakhromov R.O., Antipov K.V. Influence of artificial aging regimes on the structure and properties of the high-temperature alloy V-1213 of the Al–Cu–Mg–Ag system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2014, no. 8 (710), pp. 13–19.
15. Chirkov E.F., Kononova L.A., Shmelyova V.S. Effect of equiatomic cu and mg content on ageing processes of 1151 (Al–Cu–Mg) high-temperature weldable structural alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. S2, pp. 20–24.
16. Chirkov E.F. Rate of loss of strength when heatings – criterion of assessment of thermal stability of structural alloys of Al–Cu–Mg and Al–Cu systems. *Trudy VIAM*, 2013, no. 2, paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022).
17. Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Aluminum-Lithium alloy V-1469 welded fuselage constructions survivability. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (69), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-25-35.
18. Dittrich D., Standfuss J., Liebscher J. et al. Laser Beam Welding of Hard to Weld Al Alloys for a Regional Aircraft Fuselage Design – First Results. *Physics Procedia*, 2011, no. 12, pp. 113–122.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

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

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

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 23.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.01.2023.

The article was submitted 23.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 12.01.2023.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-43-53

ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ВСЭ-62 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ КОНСТРУКЦИОННОГО ЗНАЧЕНИЯ ИНЖЕКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

П.А. Кузнецова¹, А.И. Ткачук¹, А.С. Любимова¹, Г.Б. Эльдяева¹

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

Аннотация. Представлены теплофизические и физико-механические показатели однокомпонентного эпоксидного связующего марки ВСЭ-62, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Приведены значения температуры стеклования связующего, кинетические кривые процесса отверждения при разных скоростях нагрева образца, график продолжительности гелеобразования и значения предела прочности при статическом изгибе. Показаны результаты реологических испытаний в изотермическом и динамическом режимах. Низкие значения вязкости связующего и длительная жизнеспособность при повышенных температурах позволяют использовать связующее для изготовления различных изделий из полимерных композиционных материалов методами пропитки под давлением и вакуумной инфузии.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, однокомпонентное связующее марки ВСЭ-62, жизнеспособность, вакуумная инфузия, полимерные композиционные материалы

Для цитирования: Кузнецова П.А., Ткачук А.И., Любимова А.С., Эльдяева Г.Б. Характеристики расплавленного эпоксидного связующего ВСЭ-62 для изготовления высоконагруженных деталей конструкционного значения инъекционными методами // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-43-53.

Scientific article

CHARACTERISTICS OF THE MOLTEN EPOXY RESIN SYSTEM VSE-62, PROCESSED BY THE INJECTION METHODS, FOR THE MANUFACTURE OF HIGHLY LOADED STRUCTURAL POLYMER COMPOSITE MATERIALS

P.A. Kuznetcova¹, A.I. Tkachuk¹, A.S. Lyubimova¹, G.B. Eldjaeva¹

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 present work, the thermophysical and physicomachanical characteristics of a molten epoxy resin system VSE-62, developed in SIC «Kurchatov Institute» – VIAM, are considered. The value of the glass transition temperature of the system, the kinetic parameters of the curing process with a different speed of the heating, the plot of the gelation time and flexural strength are given. The results of rheological tests in isothermal and dynamical modes are shown. The low viscosity of the system and long-term viability at high temperatures allows it to be used for the manufacture of various polymer composite materials by resin transfer moulding and vacuum assisted resin transfer moulding.

Keywords: epoxy resin system, one component epoxy resin system VSE-62, vacuum assisted resin transfer moulding, polymer composite material, gelation time

For citation: Kuznetcova P.A., Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Eldjaeva G.B. Characteristics of the molten epoxy resin system VSE-62, processed by the injection methods, for the manufacture of highly loaded structural polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-43-53.

Введение

В настоящее время наиболее перспективным направлением в развитии материаловедения являются полимерные композиционные материалы (ПКМ). Одно из главных их достоинств по сравнению с остальными материалами – это сочетание свойств [1–3]. Изделия, изготовленные из ПКМ, обладают высокой коррозионной стойкостью и имеют небольшую массу, что является существенными преимуществами для их использования в таких отраслях промышленности, как авиационная, судостроительная и транспортная. Применение композитов в авиационной сфере с каждым годом стремительно увеличивается. Получение новых ПКМ с улучшенными свойствами способствует созданию деталей, которые не могут быть изготовлены из обычных материалов. Использование деталей, полученных из ПКМ за один технологический цикл, позволяет заменить сборочные детали, что приводит к уменьшению показателя трудоемкости [4].

При разработке ПКМ одним из наиболее важных этапов является подбор полимерного связующего. Полимерная матрица отвечает за термомеханические и эксплуатационные характеристики готового композита. При выборе связующего необходимо ориентироваться не только на прочностные характеристики готового материала, но и на жизнеспособность связующего в процессе переработки, реологические характеристики при различных температурах и экологическую безопасность. Эти показатели необходимы для корректного выбора способа переработки связующего в ПКМ и получения изделий с требуемыми свойствами [5].

В мировом производстве используют различные технологии изготовления изделий из ПКМ, наиболее распространенными из которых являются контактное формование, намотка (сухая и мокрая), препреговые (прессование, автоклавное и вакуумное формование) и инжекционные методы [6, 7].

Технология контактного формования представляет собой достаточно простой по аппаратурно-технической составляющей метод. Его преимуществами являются невысокая стоимость необходимого оборудования и возможность изготовления изделий различных форм. Существенные недостатки данной технологии – высокая трудоемкость и невозможность точного контроля над параметрами формирующегося изделия (количество связующего, наличие пор и др.) [8].

Метод намотки позволяет использовать как препреги, так и непропитанные волокнистые наполнители. Основной особенностью технологии является то, что конечная форма изделия зависит от вращения оснастки. Высокий уровень производительности процесса и возможность изготовления крупногабаритных деталей являются преимуществами данного метода, однако при его использовании необходимо дорогостоящее оборудование [9, 10].

К препреговым технологиям относятся прессование и автоклавное формование, особенность которых состоит в том, что первоначально получают препрег, после чего его раскраивают под требуемые размеры, выкладывают в оснастку и начинают процесс формования [11, 12].

Автоклавное формование позволяет получать изделия различной геометрической формы, с точными линейными параметрами и высокими физико-механическими характеристиками, одинаковыми для всего изделия [13, 14]. Однако эта технология – капиталоемкий и трудозатратный процесс ввиду необходимости использования дорогостоящих

аппаратурного оснащения и расходных материалов, а также за счет высоких энергозатрат. Это приводит к уменьшению доли материалов, полученных данным методом, на мировом рынке.

При безавтоклавных технологиях процессы совмещения наполнителя со связующим и формование происходят за одну технологическую операцию [15]. К ним относятся вакуумное формование препрегов и инъекционные методы, такие как RTM (Resin Transfer Moulding – пропитка под давлением) и VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding – вакуумная инфузия). Основными преимуществами этих технологий являются [16–18]:

- уменьшение трудоемкости;
- невысокие затраты на оборудование и расходные материалы;
- возможность изготовления деталей сложной формы;
- снижение отходов производства.

Инъекционные методы нашли широкое применение для изготовления таких деталей, как лопасти ветрогенераторов, винтовентиляторных двигателей, лопатки турбореактивных двигателей, монолитные обтекатели и т. д. При этом доля материалов, полученных данными методами, на мировом рынке непрерывно увеличивается.

Возможность использования методов в каждом случае зависит от множества факторов: требуемой формы конечного изделия, его размеров, объема производства, стоимости процесса, требований к свойствам конечного изделия. Для получения требуемых характеристик ПКМ необходимо подобрать связующее в соответствии с выбранным методом формования и обеспечить определенные условия для его отверждения [19, 20].

Для изготовления изделий из ПКМ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано эпоксидное связующее марки ВСЭ-62 [21]. Цель данной работы – оценка возможности изготовления с использованием данного связующего крупногабаритных деталей конструкционного значения инъекционными методами.

Материалы и методы

Исследованы теплофизические и физико-механические свойства однокомпонентного эпоксидного связующего ВСЭ-62 (ТУ 1-595-12-1875–2020), его реологические показатели и жизнеспособность.

Реологические характеристики данного связующего измеряли на ротационном вискозиметре Брукфильда марки Cap 2000+ (шпиндель № 1) в соответствии с ГОСТ 25271–93.

Температуру стеклования отвержденных образцов связующего измеряли в режиме трехточечного изгиба, со скоростью нагревания 5 °С/мин, при осциллирующей нагрузке с частотой 1 Гц в соответствии со стандартом ASTM E 1640. Испытания проводили на образцах размером 50×10×4 мм.

Кинетические параметры реакции отверждения определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре марки Netzsch в диапазоне рабочих температур от –100 до +400 °С и с интервалом скоростей нагрева от 1 до 20 °С/мин. Испытания проводили при трех скоростях нагрева в соответствии с ISO 11357-5.

Испытания на определение пределов прочности при статическом изгибе и растяжении отвержденных образцов связующего осуществляли при комнатной температуре на испытательной машине ИР5282-50 по ГОСТ 4648–2014 и ГОСТ 11262–2017.

Продолжительность гелеобразования определяли на гель-таймере Geltimer Gelnorm при температуре 160 °С с навеской связующего массой 12 г.

Результаты и обсуждение

Одним из преимуществ эпоксидного связующего ВСЭ-62, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, является низкая вязкость и невысокая скорость ее нарастания при температуре пропитки. Для достижения требуемых технологических и эксплуатационных характеристик применяли различные низковязкие отвердители с пониженной реакционной способностью и активные разбавители. Связующее поставляется в металлических герметичных емкостях в количестве от 5 кг и представляет собой высоковязкую массу от светло-желтого до темно-коричневого цвета без механических включений.

Основные эксплуатационные характеристики отвержденного при температуре 20 °С образца эпоксидного связующего ВСЭ-62 представлены ниже:

Свойства	Значения свойств
Температура стеклования, °С:	
$T_{g_{dry}}$	165
$T_{g_{wet}}$	142
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	145
Модуль упругости при статическом изгибе, МПа	3,05
Предел прочности при растяжении, МПа	87
Температура доотверждения, °С	180

Для оценки возможности изготовления крупногабаритных деталей конструкционного значения инъекционными методами в первую очередь необходимо исследовать такой важный параметр связующего, как его технологическая жизнеспособность, который используется для определения максимального времени, при котором связующее еще можно переработать выбранными методами.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости связующего от продолжительности выдержки при температуре 100 °С. Видно незначительное нарастание вязкости до значения 0,14 Па·с в течение 6,5 ч, что позволяет полностью проводить процесс пропитки пакета угле- или стеклонаполнителя методом вакуумной инфузии либо пропиткой под давлением. В начале измерения нарастание вязкости происходит медленно, однако затем при протекании химических реакций, являющихся экзотермическими, наблюдается выделение тепла, которое незначительно увеличивает скорость нарастания вязкости, и последующий процесс идет с повышением скорости реакции.

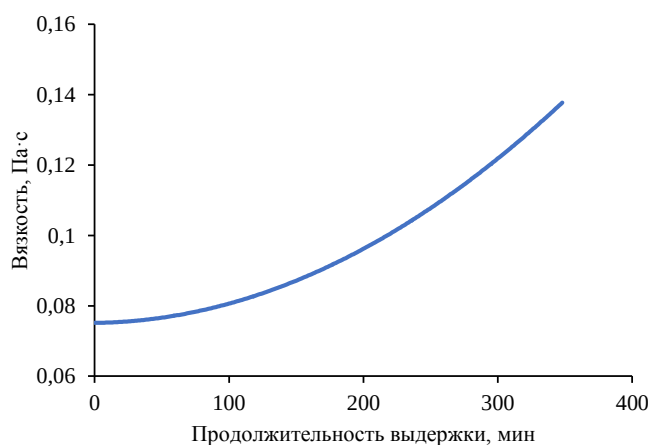


Рис. 1. Зависимость вязкости связующего от продолжительности выдержки при температуре 100 °С

Значения вязкости эпоксидного связующего ВСЭ-62 в динамическом режиме в интервале температур от 60 до 120 °С приведены ниже:

Температура, °С	60	70	80	90	100	110	120
Вязкость, Па·с	0,750	0,339	0,157	0,089	0,054	0,034	0,026

Видно, что максимального значения вязкости ($<0,6$ Па·с), необходимого для проведения процесса вакуумной инфузии, удастся достичь уже при температуре 70 °С.

Одной из глобальных проблем при изготовлении ПКМ является неконтролируемый саморазогрев реактопластичных связующих, в частности эпоксидной матрицы. В процессе взаимодействия эпоксидных смол с отверждающимися системами происходит раскрытие эпоксидных колец, которое способствует большому выделению тепловой энергии. Бесконтрольное ускорение этого процесса может привести к неравномерному образованию трехмерной сетчатой структуры и, как следствие, к повышению внутренних напряжений в системе, что не только снижает теплостойкие и упругопрочностные характеристики ПКМ, но и приводит к короблению и деструкции материала. Особенно это актуально при изготовлении разнотолщинных или крупногабаритных изделий. В частности, при использовании в составе ПКМ на производстве низко-теплопроводного наполнителя (например, полимерных волокон и др.) ввиду значительного экзотермического эффекта реакции отверждения могут происходить термодеструкция и даже горение материала.

Поэтому при разработке эпоксидного связующего ВСЭ-62 не только сделали акцент на его реологические и механические характеристики, но и учитывали влияние кинетических закономерностей полимеризации на возможность термодеструкции материала при переработке крупногабаритных деталей из ПКМ. Кинетические параметры процесса отверждения данного связующего изучали методом ДСК. Результаты анализа образца связующего при разных скоростях нагрева представлены на рис. 2. Испытания проводили в атмосфере продувочного газа – азота, со скоростью нагревания 5, 10 и 20 °С/мин.

На графиках, представленных на рис. 2, видно, что в интервале скорости нагревания от 5 до 20 °С/мин процесс активной полимеризации связующего ВСЭ-62 начинается с температуры >190 °С/мин, а температуры ее основных пиков приходятся на значения >232 °С. Нагрев образца со скоростью 5 °С/мин приводит к более пологой термограмме с завершением реакции при температуре 265 °С и значением суммарной теплоты реакции отверждения, равной 675 Дж/г. При скорости нагрева 20 °С/мин термограмма становится более крутой, температура пика повышается на 47 °С, а суммарная теплота процесса уменьшается до 629 Дж/г. Таким образом, при варьировании скорости нагрева и подборе оптимального для каждого изделия ступенчатого режима появляется технологическое окно, позволяющее не только проводить пропитку крупногабаритного изделия из ПКМ, но и избегать перегрева детали в процессе формования.

Особенно актуальным этот аспект является при переработке в ПКМ полимерных волокон на основе арамида и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. С одной стороны, пластики на их основе обладают длительной жизнеспособностью, высокими значениями прочности и ударной вязкости, повышенными трибологическими значениями, а также электро- и звукоизоляционными свойствами, а с другой – невысокими показателями теплопроводности (не более 5 Вт/(м·К)), что в сочетании с низкими значениями теплопроводности эпоксидной матрицы может приводить к локальным перегревам и деструкции материала при переработке ПКМ в крупные

изделия. Для сравнения: углеродное волокно обладает коэффициентом теплопроводности на уровне 10 Вт/(м·К), что в 10 раз превышает этот показатель у стеклоткани и в 2,5 раза – у арамидного волокна [22]. Сравнение коэффициентов теплопроводности некоторых волокон [23] представлено ниже:

Волокно	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Углеродное волокно марки Т 300	10
Стекло С	1,05
Арамидное волокно марки Тварон	4,8
Волокно из СВМПЭ	0,36–0,43
Эпоксидное связующее	~0,5

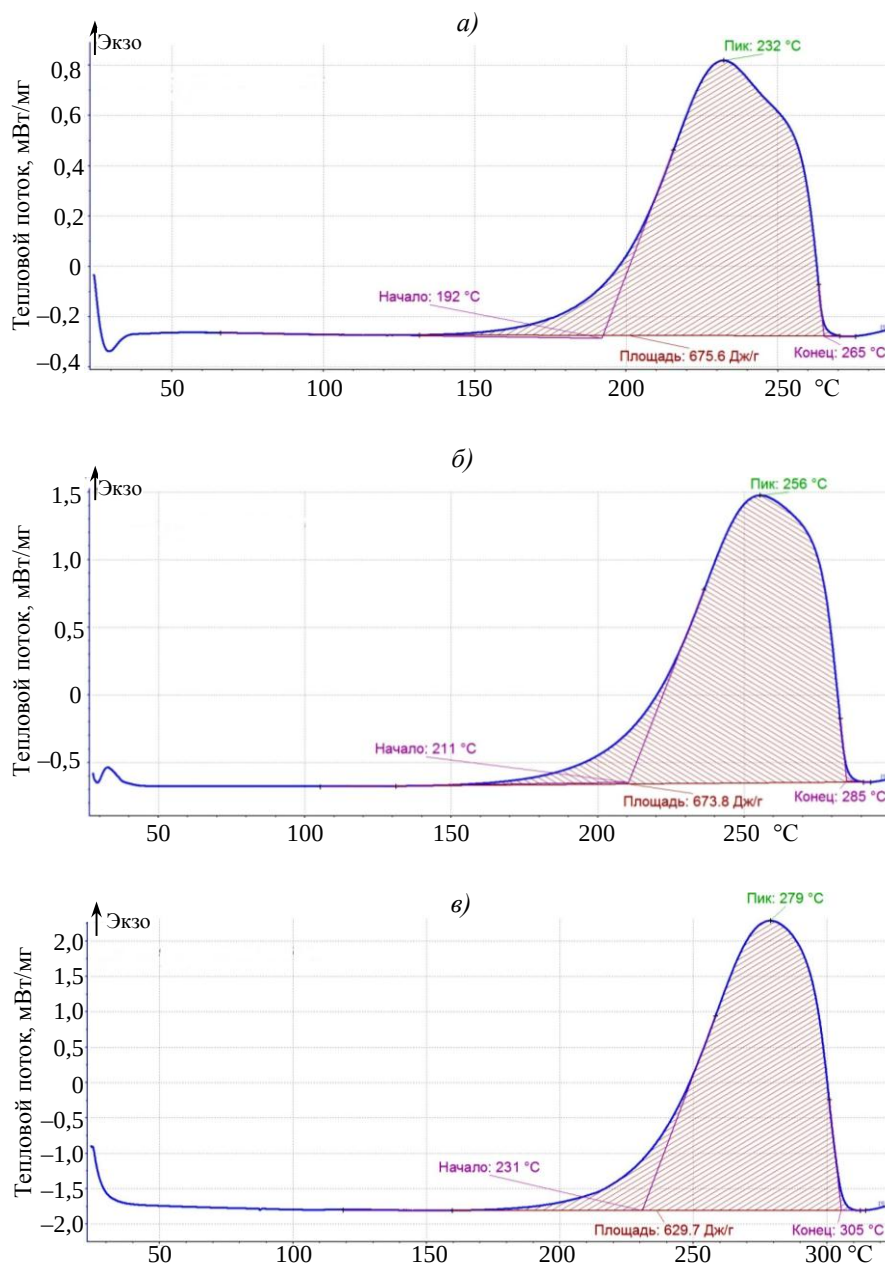


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образца эпоксидного связующего ВСЭ-62 со скоростью нагрева 5 (а), 10 (б) и 20 °С/мин (в)

Для подтверждения факта возможности безопасной пропитки с использованием крупных объемов связующего и последующего его отверждения опробован процесс отверждения образцов эпоксидного связующего ВСЭ-62. Его проводили при повышенной температуре в сравнении с однокомпонентным эпоксидным связующим, модифицированным каучуком, и связующим марки ВСЭ-1212 с близкими рабочими температурами, но отличающимися в первую очередь системой отвердителей. На гель-таймере Geltimer Gelnorm при повышенной температуре 160 °С исследована продолжительность гелеобразования этих связующих. Определение точки гелеобразования дает представление о данном параметре и температуре, при которой происходят образование первичных ковалентных связей и активное увеличение молекулярной массы композиции. Исследование продолжительности гелеобразования также дает возможность подобрать оптимальную начальную температуру процесса отверждения и избежать неконтролируемого саморазогрева системы, который может привести к самовозгоранию при формовании крупногабаритных деталей. На рис. 3 представлены зависимости температуры эпоксидных связующих от продолжительности гелеобразования при изотермической выдержке. Гелеобразование инъекционного однокомпонентного эпоксидного связующего, модифицированного каучуком, составляет ~25 мин с подъемом температуры на 10 °С. В образце связующего марки ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии, при температуре измерения 160 °С происходит самовозгорание. При исследовании продолжительности гелеобразования данного связующего уже через 15 мин после выдержки при температуре 145 °С наблюдается увеличение температуры на 10 °С.

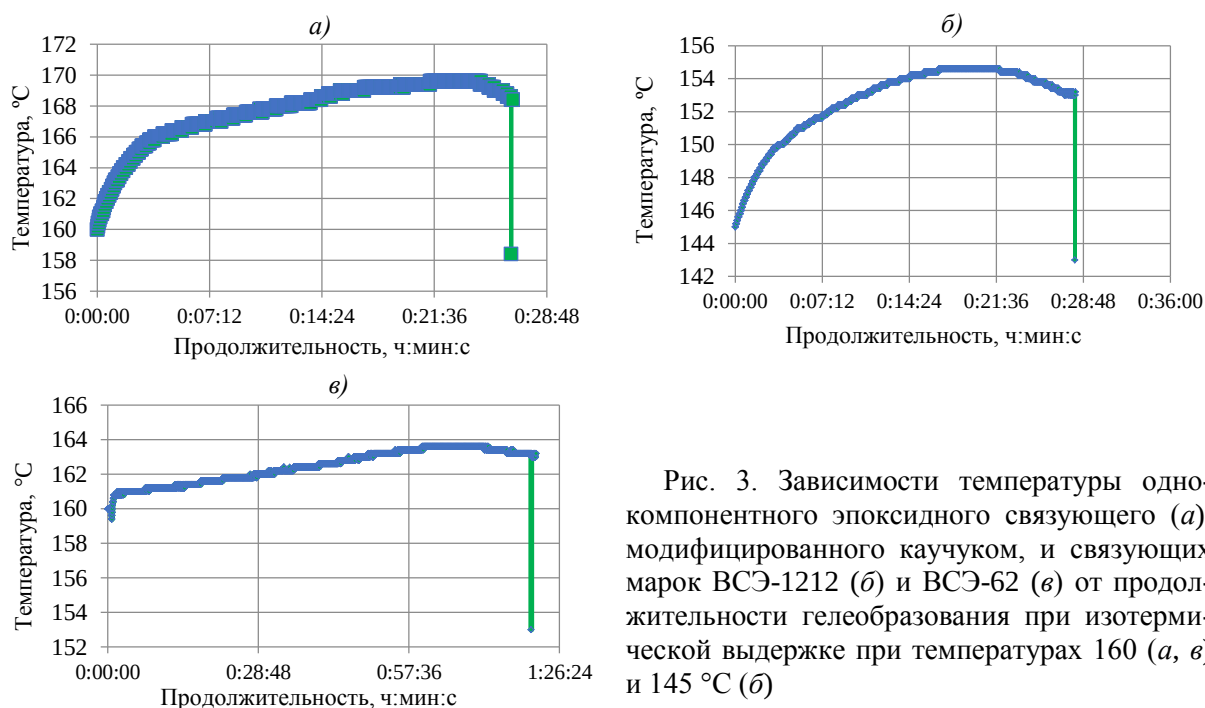


Рис. 3. Зависимости температуры однокомпонентного эпоксидного связующего (а), модифицированного каучуком, и связующих марок ВСЭ-1212 (б) и ВСЭ-62 (в) от продолжительности гелеобразования при изотермической выдержке при температурах 160 (а, в) и 145 °С (б)

Однако для связующего ВСЭ-62 при той же температуре измерения наблюдается более положительная картина. Максимальное возрастание температуры всего на 4 °С происходит спустя 1 ч после нагревания образца, а продолжительность гелеобразования составляет 80 мин.

Таким образом, можно сделать вывод, что благодаря грамотно подобранному соотношению компонентов и использованию промышленно доступной отверждающей

системы, разработанное связующее ВСЭ-62 по сравнению с аналогичными эпоксидными связующими, отверждающимися в аналогичном интервале температур, не только имеет длительную технологическую жизнеспособность, но и полимеризуется в процессе формования ПКМ без значительного экзотермического эффекта, способного вызывать термодеструкцию и дефекты в материале.

Заключения

В работе рассмотрены теплофизические и физико-механические параметры однокомпонентного эпоксидного связующего марки ВСЭ-62, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, подробно исследованы его жизнеспособность и возможность использования материала для безопасного изготовления крупногабаритных деталей методами вакуумной инфузии или пропиткой под давлением.

По результатам исследования реологических характеристик в динамическом режиме видно, что связующее может быть переработано в ПКМ методом вакуумной инфузии начиная с температуры 70 °С, поскольку достигает требуемых значений максимальной вязкости для использования данной технологии. Изучение жизнеспособности композиции при повышенной температуре показало, что происходит незначительное нарастание вязкости, что открывает большое технологическое окно для изготовления деталей. Кинетические исследования свидетельствуют, что на кривых ДСК процесс активной полимеризации связующего ВСЭ-62 наблюдается с температуры >170 °С, а температуры ее основных пиков начинаются со значений >232 °С. Нагревание образца со скоростью 20 К/мин приводит к получению наиболее крутой термограммы и максимальному температурному пику.

Сравнение графиков гелеобразования разработанного связующего с другими однокомпонентными системами со схожими рабочими температурами показало, что исследуемая система имеет небольшое увеличение температуры в процессе отверждения в сравнении с другими композициями. Незначительный саморазогрев связующего позволяет избежать дефектов и возгорания при пропитке больших деталей. По представленным данным можно сделать вывод, что эпоксидное связующее марки ВСЭ-62 рекомендуется для изготовления методом вакуумной инфузии или пропиткой под давлением высоконагруженных деталей конструкционного назначения.

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

Список источников

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
2. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
3. 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.
4. Тимошков П.Н. Современные полимерные композиционные материалы для применения в авиационной технике // III Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: ВИАМ, 2018. С. 40–56.
5. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.

6. Коган Д.И. Технология изготовления полимерных композиционных материалов способом пропитки пленочными связующими: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2011. 139 с.
7. Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Григорьева К.Н., Гуревич Я.М. Использование связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии, для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
8. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
9. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев А.В. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. 600 с.
10. Холодников Ю.В. Способы изготовления изделий из композитов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6. С. 214–221.
11. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 2 (41). С. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
12. Братухин А.Г., Боголюбов В.С., Сироткин О.С. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. М.: Готика, 2003. 516 с.
13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 20–26.
14. Лешукова И.В. Принципиальные технологии изготовления авиационных конструкций из композиционных материалов: RTM и автоклавное формование // Инновационная наука. 2018. № 1. С. 14–16.
15. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
16. Arulappan C., Duraisamy A., Adhikari D., Gururaja S. Investigations on pressure and thickness profiles in carbon fiber-reinforced polymers during vacuum assisted resin transfer molding // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2015. Vol. 34. P. 3–18.
17. Ricciardi M.R., Antonucci V., Durante M. et al. A new cost-saving vacuum infusion process for fiber-reinforced composites: Pulsed infusion // Journal of Composite Materials. 2014. Vol. 48 (11). P. 1365–1373.
18. Marques A.T. Fibrous materials reinforced composites production techniques // Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications. Woodhead Publishing, 2011. P. 191–215. DOI: 10.1533/9780857095583.3.191.
19. 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: 15.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
20. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
21. Терехов И.В., Ткачук А.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения низковязкого эпоксидного связующего ВСЭ-62 с повышенной жизнеспособностью // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 05 URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-43-50.
22. Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Жданов И.А., Сутягина А.К., Нахаева А.В. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 3. № 6. С. 30–32.
23. Любин. Дж. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение, 1988. 348 с.

References

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
3. 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.
4. Timoshkov P.N. Modern polymer composite materials for use in aviation technology. *III All-Rus. sci.-tech. conf. "Polymer composite materials and production technologies of a new generation"*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 40–56.
5. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008, 822 p.
6. Kogan D.I. *Technology for the manufacture of polymer composite materials by the method of impregnation with film binders*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2011, 139 p.
7. Kudryavtseva A.N., Tkachuk A.I., Grigorieva K.N., Gurevich Ya.M. The use of epoxy resin system VSE-30, processed by the infusion technology, for the manufacture of low and medium loaded structural polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
8. Kryzhanovsky V.K., Kerber M.L., Burlov V.V. *Manufacture of products from polymeric materials*. St. Petersburg: Professionya, 2004, 464 p.
9. Vlasov S.V., Kandyrin L.B., Kuleznev A.V. et al. *Fundamentals of plastics processing technology*. Moscow: Khimiya, 2004, 600 p.
10. Kholodnikov Yu.V. Methods for manufacturing products from composites. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*, 2016, no. 6, pp. 214–221.
11. Timoshkov P.N. Equipment and materials for the technology of automated calculations prepregs. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. 2, pp. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
12. Bratukhin A.G., Bogolyubov V.S., Sirotkin O.S. *Technology for the production of products and integral structures from composite materials in mechanical engineering*. Moscow: Gotika, 2003, 516 p.
13. Dushin M.I., Hrulkov A.V., Muhametov R.R. A choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 20–26.
14. Leshukova I.V. Principal technologies for the manufacture of aircraft structures from composite materials: RTM and autoclave molding. *Innovatsionnaya nauka*, 2018, no. 1, pp. 14–16.
15. Kolpachkov E.D., Petrova A.P., Kurnosov A.O., Sokolov I.I. Methods of molding aviation products from PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
16. Arulappan C., Duraisamy A., Adhikari D., Gururaja S. Investigations on pressure and thickness profiles in carbon fiber-reinforced polymers during vacuum assisted resin transfer molding. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, vol. 34, pp. 3–18.
17. Ricciardi M.R., Antonucci V., Durante M. et al. A new cost-saving vacuum infusion process for fiber-reinforced composites: Pulsed infusion. *Journal of Composite Materials*, 2014, vol. 48 (11), pp. 1365–1373.
18. Marques A.T. *Fibrous materials reinforced composites production techniques. Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*. Woodhead Publishing, 2011, pp. 191–215. DOI: 10.1533/9780857095583.3.191.

19. 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: October 15, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
20. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
21. Terekhov I.V., Tkachuk A.I., Donetsk K.I., Karavaev R.Yu. Technological and operational characteristics of the VSE-62 low-viscosity epoxy resin with increased pot life and its application. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 15, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-43-50.
22. Kladovshchikova O.I., Tikhonov N.N., Zhdanov I.A., Sutyagina A.K., Nakhaeva A.V. Composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2019, vol. 3, no. 6, pp. 30–32.
23. Lubin. J. *Handbook of composite materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 348 p.

Информация об авторах

Кузнецова Полина Андреевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Эльдьева Галина Борисовна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Polina A. Kuznetsova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Anastasia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina B. Eldjaeva, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.01.2023.

The article was submitted 10.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 11.01.2023.

Научная статья

УДК 621.792.053

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-54-63

СВОЙСТВА ТОКОПРОВОДЯЩЕГО КЛЕЯ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Н.Ф. Лукина¹, А.Ю. Исаев¹, О.А. Стародубцева¹, О.С. Балабанова¹

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

Аннотация. Рассмотрены свойства опытного токопроводящего клея с пониженной температурой отверждения. По своему назначению и физико-механическим характеристикам данный клей близок к токопроводящему клею марки ВКП-11. Преимуществом опытного клея является пониженная температура отверждения (60 °С вместо 120 °С для клея ВКП-11). Представлены также свойства опытного токопроводящего клея, содержащего в своем составе карбонильный никель в качестве токопроводящего наполнителя, в интервале температур от –60 до +120 °С в исходном состоянии и после воздействия искусственных факторов.

Ключевые слова: токопроводящий клей, клеевые соединения, электропроводность, прочность при сдвиге, режим отверждения, назначение клеевой композиции

Для цитирования: Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Стародубцева О.А., Балабанова О.С. Свойства токопроводящего клея с пониженной температурой отверждения // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-54-63.

Scientific article

APPROACHES TO CREATION OF CONDUCTING GLUE FROM THE LOWERED CURING TEMPERATURE

N.F. Lukina¹, A.Yu. Isaev¹, O.A. Starodubtseva¹, O.S. Balabanova¹

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

Abstract. Properties of pilot conducting glue with ponidenny temperature of curing are considered. According to the destination pilot glue is close to conducting glue of the VKP-11 brand of similar assignment. Advantage of pilot glue is the lowered temperature of curing (60 °C instead of 120 °C for VKP-11 glue). Properties of the pilot conducting glue containing in the structure carbonyl nickel as conducting filler, in the range of temperatures from –60 to +120 °C in initial condition and after influence of artificial external factors are investigated.

Keywords: conducting glue, glued joints, conductivity, durability at shift, curing mode, assignment of glue composition

For citation: Lukina N.F., Isaev A.Yu., Starodubtseva O.A., Balabanova O.S. Approaches to creation of conducting glue from the lowered curing temperature. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-54-63.

Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности применяется ряд токопроводящих клеев российского и зарубежного производства, различающихся температурой отверждения, диапазоном рабочих температур и электропроводящими свойствами [1–9]. Эти клеи обеспечивают электрический контакт между соединяемыми

материалами в составе конструкций различного назначения – в полупроводниковых приборах, радиодеталях, микроплатах, конденсаторах и других узлах приборной техники [10–15]. Токопроводящие клеи различаются уровнем токопроводности, что в основном обеспечивается природой токопроводящего наполнителя, который содержится в их составе. Разработан широкий ассортимент токопроводящих клеев, в составе которых используются драгоценные металлы (серебро, золото, палладий), за счет чего достигается высокий уровень токопроводности (10^{-6} – 10^{-8} Ом·м) [16–19]. В то же время во многих случаях требуются соединения с более низким уровнем электропроводности. Для этого применяют клеи, в составе которых используют тонкодисперсные порошки никеля, меди или графита [20–29].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны токопроводящие клеи марок ВКП-6 и ВКП-6-1 с карбонильным никелем в качестве токопроводящего наполнителя, работоспособные при температурах до 120 °С. Однако в настоящее время такие клеи не выпускают из-за отсутствия сырья. Вместо данных клеев разработан токопроводящий клей марки ВКП-11, содержащий в качестве токопроводящего наполнителя карбонильный никель, который отверждается при температуре 120 °С и обладает прочностными и электропроводящими свойствами на уровне данных аналогов. Токопроводящий клей ВКП-11 предназначен для склеивания алюминиевых сплавов, коррозионностойкой стали, латуни и меди, а также для создания электрического контакта в конструкциях, работающих в интервале температур от –60 до +120 °С. Клеевые соединения, выполненные с его использованием, выдерживают воздействие повышенных температур (до 120 °С), в том числе воздействие данной температуры в течение 1000 ч. Клей ВКП-11 отвечает современным техническим требованиям, предъявляемым к токопроводящим клеям, и нашел широкое применение в авиационной и других отраслях промышленности.

Известны зарубежные клеи-аналоги, которые обладают стабильными электрическими свойствами в диапазоне рабочих температур, однако имеют высокую температуру отверждения. Так, клеи фирм Konnect Copper Corp. (США) и HERAEUS (Германия) отверждаются при температуре не менее 120 °С, клей Sk70N фирмы Namics Corporation (Япония) – при температуре не менее 150 °С, а клей DM 6030 НК фирмы Diemat (США) – при температуре не менее 175 °С. Однако высокие температуры отверждения электропроводящих клеев требуют использования в процессе склеивания специального оборудования, что практически сделать невозможно применительно к крупногабаритным конструкциям. Кроме того, в этом случае повышаются трудоемкость и энергоемкость процесса склеивания. Поэтому в настоящее время предъявляются требования к созданию энергосберегающих технологий склеивания, в том числе с использованием токопроводящих клеев, взамен технологий, предписывающих производить отверждение клеевых соединений при повышенных температурах.

В связи с этим актуальной является разработка токопроводящего клея с теплостойкостью 120 °С и пониженной температурой отверждения (не более 60 °С), обеспечивающего склеивание и создание электрического контакта между металлическими поверхностями.

Получен образец опытного токопроводящего клея, который содержит в качестве токопроводящего наполнителя карбонильный никель, а благодаря использованию в его составе системы отвердителей способен отверждаться при пониженной температуре 60 °С (вместо 120 °С для клея-аналога марки ВКП-11). Опытный токопроводящий клей обладает удовлетворительным уровнем адгезионных и токопроводящих свойств: прочность клеевых соединений при сдвиге при температуре испытания 20 °С

изменяется в интервале значений от 14,0 до 15,5 МПа, а при температуре 120 °С – в интервале от 4,5 до 4,7 МПа; удельное объемное сопротивление клея при 20 °С составляет $(4,5-4,9) \cdot 10^{-4}$ Ом·м, при 80 °С: $(0,5-0,8) \cdot 10^{-3}$ Ом·м, при 120 °С: $(0,9-1,2) \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Клей работоспособен в диапазоне температур от –60 до +120 °С.

В результате проведенных исследований установлено, что опытный токопроводящий клей можно использовать в качестве полимерной основы при создании токопроводящего клея, предназначенного для электрического контакта между металлическими поверхностями взамен токопроводящего клея марки ВКП-11 с температурой отверждения 120 °С.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13–15].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований использовали образец опытного токопроводящего клея, содержащего в своем составе карбонильный никель в качестве токопроводящего наполнителя.

Свойства клея определяли с использованием различных методов исследований:

- плотность отвержденного клея – по ГОСТ 15139–69;
- клеящие свойства при сдвиге – по ГОСТ 14759–91;
- удельное электрическое сопротивление – по ГОСТ 20214–74;
- влияние термического старения – по СТО 1-595-20-101–2016;
- влияние тепловлажностного старения – по ГОСТ 9.707–81;
- влияние воздействия изменения температуры среды (термоциклирование) – по ГОСТ 9.707–81;
- влияние условий камеры тропиков – по СТП 1-595-20-100–2002;
- влияние микологической среды – по ГОСТ 9.049–91;
- динамическую вязкость – с использованием реометра Physica (модель MCR 302) фирмы Anton Paar в соответствии с ISO 6721-10.

Результаты и обсуждение

Опытный токопроводящий клей в готовом для применения виде представляет собой однородную вязкую массу черного цвета. Плотность отвержденного клея составляет 2,65–2,70 г/см³, динамическая вязкость при температуре 20 °С варьируется от 205 до 245 Па·с, жизнеспособность при температуре 20 °С – не менее 1 ч. Отверждение клеевых соединений, выполненных с использованием данного клея, проводили при температуре 60 °С.

Исследованы механические свойства клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея в диапазоне температур от –60 до +120 °С, при склеивании алюминиевого сплава марки Д16-АТ Ан.Окс.хром и медного сплава марки М1 (травленного). Результаты испытаний, представленные в табл. 1, показывают, что данный клей обладает такими прочностными характеристиками при указанных температурах, которые находятся на уровне свойств токопроводящего клея ВКП-11 [1–5].

В табл. 2 представлены электрические свойства опытного токопроводящего клея в исходном состоянии. Видно, что данный клей сохраняет электропроводящие свойства при температурах до 120 °С.

Таблица 1

**Механические свойства клеевых соединений, выполненных
с использованием опытного токопроводящего клея**

Свойства	Склеиваемые материалы	Значения свойств* при температуре испытания, °С				
		–60	20	80	120	150
Прочность при сдвиге, МПа	Д16-АТ Ан.Окс.хром	<u>12,4–21,6</u> 15,9	<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>9,0–11,5</u> 10,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7	<u>3,5–3,9</u> 3,7
	Медный сплав М1 (травленный)	<u>7,8–13,5</u> 10,2	<u>8,0–11,8</u> 9,6	–	<u>3,4–4,6</u> 3,9	–
Прочность при равномерном отрыве, МПа	Д16-АТ Ан.Окс.хром	–	<u>46,5–50,0</u> 48,0	<u>22,5–26,0</u> 25,0	<u>11,5–13,5</u> 12,5	–

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

Таблица 2

Электрические свойства опытного токопроводящего клея в исходном состоянии

Склеиваемые материалы	Удельное электрическое сопротивление*, Ом·м, при температуре испытания, °С		
	20	80	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	<u>(0,2–3,4)·10^{–4}</u> 1,5·10 ^{–4}	<u>(0,2–1,0)·10^{–3}</u> 0,6·10 ^{–3}	<u>(1,0–1,3)·10^{–3}</u> 1,2·10 ^{–3}

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

Клеевые соединения выдерживают длительное воздействие температуры 120 °С (табл. 3). После воздействия этой температуры в течение 500 и 1000 ч прочность клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром при температуре испытания 20 °С снижается незначительно – на 10–13 %, однако существенно повышается (на 70–80 %) при температуре испытания 120 °С. Клей также сохраняет уровень электропроводящих свойств после термического старения при температуре 120 °С в течение 500 и 1000 ч, что подтверждается данными, представленными в табл. 4.

Таблица 3

**Механические свойства клеевых соединений, выполненных с использованием
опытного токопроводящего клея, после выдержки при повышенных температурах**

Склеиваемые материалы	Условия выдержки		Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
	температура, °С	продолжительность, ч	20	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель		<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7
	120	500	<u>12,0–14,0</u> 13,5	<u>7,0–9,5</u> 8,5
	120	1000	<u>12,0–14,5</u> 13,0	<u>6,5–9,5</u> 8,0

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

Таблица 4

Электрические свойства опытного токопроводящего клея после теплового старения

Склеиваемые материалы	Условия выдержки при тепловом старении		Удельное электрическое сопротивление*, Ом·м, при температуре испытания 20 °С
	температура, °С	продолжительность, ч	
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель		<u>(0,2–3,4)·10^{–4}</u> 1,5·10 ^{–4}
	120	500	<u>(0,9–1,2)·10^{–3}</u> 1,1·10 ^{–3}
	120	1000	<u>(1,0–1,3)·10^{–3}</u> 1,2·10 ^{–3}

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

В табл. 5 приведены результаты испытаний клеевых соединений Д16-АТ Ан.Окс.хром, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея, которые показывают его устойчивость при циклическом перепаде температур (термоциклирование по режиму: +100 °С в течение 4,5 ч; +20 °С в течение 18,5 ч; –60 °С в течение 1 ч; количество циклов: 10). Прочность клеевых соединений после воздействия этого фактора снижается незначительно: при температуре 20 °С – на 7 %, при температуре 120 °С – на 11 %.

Таблица 5

Влияние термоциклирования на прочность клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея

Склеиваемые материалы	Условия воздействия	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель	<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7
	Термоциклирование (10 циклов)	<u>13,0–15,0</u> 14,0	<u>4,0–4,5</u> 4,2

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

Исследовано влияние воды и повышенной влажности на свойства клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея. Установлено, что влагопоглощение пленки отвержденного токопроводящего клея составляет 4,4 %, а водопоглощение: 4 %.

Таблица 6

Водо- и влагостойкость клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея (продолжительность экспозиции: 30 сут)

Склеиваемые материалы	Условия воздействия	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель	<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7
	Воздействие влажной атмосферы	<u>12,5–14,0</u> 13,0	<u>3,4–4,1</u> 3,7
	Воздействие воды	<u>12,0–14,0</u> 13,0	<u>3,8–4,5</u> 4,1

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

Результаты испытаний, представленные в табл. 6, показывают, что опытный токопроводящий клей выдерживает воздействие данных факторов без существенного снижения своих прочностных свойств: после выдержки клеевых соединений во влажной атмосфере в течение 30 сут прочность при сдвиге при температуре испытания 20 °С снижается на 13 %, а при 120 °С – на 21 %; после выдержки в воде в течение 30 сут прочность при сдвиге при температурах испытания 20 и 120 °С уменьшается на 13 %.

Исследовано влияние условий камеры тропического климата (КТК) в течение 1 и 3 мес на прочность клеевых соединений Д16-АТ Ан.Окс.хром при сдвиге по следующим режимам (1 цикл испытаний: 1 сут):

- температура 50 °С и влажность 98 % в течение 8 ч;
- температура 20 °С и влажность 98 % в течение 12 ч;
- температура 20 °С и влажность 65 % в течение 4 ч.

Результаты испытаний, представленные в табл. 7, показывают характер изменения прочностных показателей после воздействия условий КТК: прочностные характеристики снижаются при температуре испытания 20 °С после 1 мес испытаний на 13 %, после 3 мес – на 17 %; при температуре испытания 120 °С – соответственно на 55 и 62 %, что указывает на необходимость дополнительной защиты клеевых соединений.

Таблица 7

**Тропическая стойкость клеевых соединений, выполненных
с использованием опытного токопроводящего клея**

Склеиваемые материалы	Условия воздействия	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель	<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7
	Воздействие условий КТК в течение:		
	1 мес	<u>12,5–14,0</u> 13,0	<u>1,5–2,5</u> 2,1
	3 мес	<u>12,0–13,5</u> 12,5	<u>1,2–2,4</u> 1,8

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

Исследован уровень устойчивости клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея, к воздействию агрессивных химических сред. Результаты испытаний представлены в табл. 8. Из приведенных данных видно, что клеевые соединения устойчивы к воздействию масла ИПМ-10, нефраса С2-80/120, топлива ТС-1 и ацетона: прочность клеевых соединений после воздействия данных химических сред в течение 5 сут при температуре испытания 20 °С не изменилась, а при температуре испытаний 120 °С снижается незначительно – на 6–15 %.

Таблица 8

**Стойкость клеевого соединения, выполненного
с использованием опытного токопроводящего клея,
к воздействию химических сред (продолжительность экспозиции: 5 сут)**

Склеиваемые материалы	Агрессивная среда	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	120
Д16-АТ Ан.Окс.хром	Контрольный показатель	<u>14,5–16,0</u> 15,0	<u>4,5–5,0</u> 4,7
	Масло ИПМ-10	<u>13,5–16,5</u> 15,0	<u>3,9–4,7</u> 4,4
	Нефрас С2-80/120	<u>14,0–16,5</u> 15,0	<u>3,9–4,5</u> 4,3
	Топливо ТС-1	<u>14,4–14,9</u> 15,0	<u>3,7–4,4</u> 4,0
	Ацетон	<u>13,5–16,5</u> 15,0	<u>3,9–4,3</u> 4,1

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

С помощью испытаний установлен уровень устойчивости клеевых соединений, выполненных с использованием опытного токопроводящего клея, к воздействию микологической среды в сочетании с повышенной влажностью ($\phi = 98\%$) в течение 1 и

3 мес, а также к влиянию комплекса натуральных атмосферных условий умеренного климата с промышленной атмосферой (г. Москва) и умеренного теплого климата с приморской атмосферой (г. Геленджик) (срок экспозиции: 1 мес): прочность клеевых соединений после воздействия этих факторов осталась без изменений и находится на уровне контрольных показателей.

Исследована коррозионная агрессивность опытного токопроводящего клея в контакте с цветными и черными металлами. Установлено, что данный клей можно использовать для склеивания алюминиевых сплавов с анодно-оксидными покрытиями с медными сплавами и конструкционными сталями с защитными покрытиями, допускающими нагрев до температуры 120 °С в соответствии с требованиями отраслевой документации.

Заключения

В результате выполненных исследований установлена возможность получения опытного токопроводящего клея, наполненного карбонильным никелем, который способен отверждаться при температуре 60 °С и обладает физико-механическими характеристиками и электропроводящими свойствами на уровне аналога – токопроводящего клея марки ВКП-11 с температурой отверждения 120 °С.

Результаты исследований показали, что клеевые соединения, выполненные с использованием опытного токопроводящего клея, устойчивы к воздействию искусственных факторов, имитирующих эксплуатационные (термическое старение, термоциклирование, воздействие воды, влаги, микологической среды и агрессивных химических сред), и неустойчивы к влиянию условий камеры тропического климата, в связи с чем требуют дополнительной защиты.

В целом установлено, что опытный токопроводящий клей можно использовать в качестве полимерной основы при создании токопроводящего клея с пониженной температурой отверждения 60 °С, предназначенного для электрического контакта между металлическими поверхностями, взамен токопроводящего клея марки ВКП-11 с температурой отверждения 120 °С, что существенно снизит энергоемкость процесса склеивания.

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. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. № 15 (941). С. 49–53.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 231–242.
5. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости. Ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 276 с.
6. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.
7. Аниховская Л.И., Батизат В.П., Петрова А.П. Клеи и их применение // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 396–409.
8. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В. и др. Токопроводящие полимерные композиции для 3D-печати // Бюллетень науки и практики. 2016. № 4. С. 44–50.

9. Аронович Д.А., Варламов В.П., Войтович В.А. и др. Склеивание в машиностроении: справочник в 2 т. / под общ. ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и Технологии, 2005. Т. 1. 544 с.
10. Ефимов В.А. Климатическая стойкость клеевых соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 6. С. 6–11.
11. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
12. Петрова А.П., Исаев А.Ю., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф. Влияние наполнителей на электропроводность клеев и свойства электропроводящих клеев. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 8. С. 9–15.
13. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф., Исаев А.Ю., Беседнов К.Л. Наполнители для токопроводящих клеев // Новости материаловедения. Наука и техника. 2017. № 5–6 (28). Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 30.11.2022).
14. Быков П.М., Егоренкова С.В., Кузьминов А.А. Эксплуатационные материалы: учеб. пособие. Череповец: ЧГУ, 2013. 340 с.
15. Беседнов К.Л., Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Влияние состава и условий термообработки на проводящие свойства серебросодержащих токопроводящих клеевых композиций (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-64-78.
16. Лукин В.И., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Куцевич К.Е., Нищев К.Н. Метод определения прочности сцепления серебряного покрытия с кремниевой подложкой с использованием клея // Труды ВИАМ. 2015. № 4. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-12-12.
17. Курилин С.Л. Электротехнические материалы и технологии электромонтажных работ: учеб.-метод. пособие в 3 ч. Гомель : БелГУТ, 2008. Ч. 1: Проводниковые и полупроводниковые материалы. 88 с.
18. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их свойства // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
19. Lewis A., Babiarz A. Conductive Adhesive Dispensing Process Considerations // Asymtek, Nordson Electronic Business Group. URL: <http://www.asymtek.com> (дата обращения: 19.01.2023).
20. Ранжин Ю.С., Калашников Ю.Н., Литвиненко Н.П. Электропроводящие клеи для автоматической сборки открытых кристаллов // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2016. Т. 2. С. 97–101.
21. Ершова Т.Н., Смирнова Г.В., Бахин Н.Б., Смирнова Е.Н. Исследование тонкодисперсных порошков серебра для электропроводных клеевых композиций // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2014. Вып. 3 (522). С. 61–68.
22. Гладких С.Н., Кузнецова Л.И., Корнев В.В., Барковская Н.П. Токопроводящие клеи разработки ОАО «Композит» // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 4. С. 8–11.
23. Гладких С.Н., Шестаков А.С., Древаль Т.Н. и др. Токопроводящие клеи для монтажа электроники космического назначения // Печатный монтаж. 2016. № 3. С. 156–160.
24. Гладких С.Н., Шестакова А.С., Колесникова Е.В. Токопроводящие клеи для элементов ЭРИ // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 5. С. 2–4.
25. Токопроводящие клеи (Технические характеристики). URL: www.henkel-adhesives.com (дата обращения: 17.01.2023).
26. Малышева Г.В., Гращенков Д.В., Гузева Т.А. Оценка технологичности использования клеев и клеевых препрегов при изготовлении трехслойных панелей // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.
27. Большаков В.А., Антюфеева Н.В. Исследование модификации шунгитом углепластика на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-103-110.
28. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2023). DOI: 10.18577/2307/6046/2021-0-3-58-67.

29. Волков А.В., Москвина М.А., Карачевцев И.В. и др. Структура и электропроводность высокодисперсных композиций полимера – CuS, получаемых in situ // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1998. Т. 40. № 6. С. 970–976.

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. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
3. Kablov E.N. At the crossroads of science, education and industry. *Ekspert*, 2015, no. 15 (941), pp. 49–53.
4. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategy of development of composite and functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 5, pp. 231–242.
5. *Aviation materials: a reference book in 13 vols.* Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2019. Vol. 10: Adhesives, sealants, rubbers, hydraulic fluids. Part 1: Adhesives, adhesive prepreps, 276 p.
6. Petrova A.P., Donskoy A.A. *Adhesive materials. Sealants*. St. Petersburg: Professional, 2008, 589 p.
7. Anikhovskaya L.I., Batizat V.P., Petrova A.P. Adhesives and their application. *Aviation materials at the turn of the XX–XXI centuries*. Moscow: VIAM, 1994, pp. 396–409.
8. Abdullin M.I., Basyrov A.A., Koltaev N.V. et al. Conductive polymer compositions for 3D printing. *Byulleten nauki i praktiki*, 2016, no. 4, pp. 44–50.
9. Aronovich D.A., Varlamov V.P., Voitovich V.A. et al. *Bonding in mechanical engineering: a reference book in 2 vols.* Ed. G.V. Malysheva. Moscow: Nauka i Tekhnologii, 2005, vol. 1, 544 p.
10. Efimov V.A. Climatic resistance of adhesive joints. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2009, no. 6, pp. 6–11.
11. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive prepreps: textbook*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
12. Petrova A.P., Isaev A.Yu., Lukina N.F., Pavlyuk B.F. Influence of fillers on the electrical conductivity of adhesives and the properties of electrically conductive adhesives. Overview. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2018, no. 8, pp. 9–15.
13. Petrova A.P., Lukina N.F., Pavlyuk B.F., Isaev A.Yu., Besednov K.L. Fillers for conductive adhesives. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2017, no. 5–6 (28), paper no. 06. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: November 30, 2022).
14. Bykov P.M., Egorenkova S.V., Kuzminov A.A. *Operational materials: textbook*. Cherepovets: ChGU, 2013, 340 p.
15. Besednov K.L., Petrova A.P., Lukina N.F., Isaev A.Yu. Influence of the composition and conditions of heat treatment of the conductive properties of silver-containing electrically conductive adhesive compositions (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-64-77.
16. Lukin V.I., Rulnikov V.S., Afanasiev-Khodikin A.N., Kucevich K.E., Nischev K.N. The method for adhesion strength determining of silver coating to the silicon substrate by glue applying. *Trudy VIAM*, 2015, no. 4, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-12-12.
17. Kurilin S.L. *Electrical materials and technologies of electrical work: allowance at 3 parts*. Gomel: BelSUT. 2008, part 1: Conductor and semiconductor materials, 88 p.
18. Kutsevich K.E., Tyumeneva T.Yu., Petrova A.P. Influence of fillers on properties of adhesive prepreps and PCM on their basis. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
19. Lewis A., Babiarz A. Conductive Adhesive Dispensing Process Considerations. *Asymtek, Nordson Electronic Business Group*. Available at: <http://www.asymtek.com> (accessed: January 19, 2023).

20. Ranzhin Yu.S., Kalashnikov Yu.N., Litvinenko N.P. Electrically conductive adhesives for automatic assembly of open crystals. *Elektronika i mikroelektronika SVCh*, 2016, vol. 2, pp. 97–101.
21. Ershova T.N., Smirnova G.V., Bakhin N.B., Smirnova E.N. Investigation of finely dispersed silver powders for electrically conductive adhesive compositions. *Elektronnaya Tekhnika. Ser. 1: microwave technology*, 2014, is. 3 (522), pp. 61–68.
22. Gladkikh S.N., Kuznetsova L.I., Kornev V.V., Barkovskaya N.P. Conductive adhesives developed by JSC «Composite». *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2009, no. 4, pp. 8–11.
23. Gladkikh S.N., Shestakov A.S., Dreval T.N. et al. Conductive adhesives for the installation of space electronics. *Pechatnyy montazh*, 2016, no. 3, pp. 156–160.
24. Gladkikh S.N., Shestakova A.S., Kolesnikova E.V. Conductive adhesives for ERI elements. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 5, pp. 2–4.
25. *Conductive Adhesives (Technical Data)*. Available at: www.henkel-adhesives.com (accessed: January 17, 2023).
26. Malysheva G.V., Grashchenkov D.V., Guzeva T.A. Evaluation of technological use efficiency of adhesives and glue prepregs in the manufacture of three-layer panels. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.
27. Bolshakov V.A., Antyufeeva N.V. Investigation of the modification shungite of carbon plastic on the basis of epoxy matrix. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-103-110.
28. Isaev A.Yu., Rubtsova E.V., Kotova E.V., Sutyagin M.N. Research of properties of glues and glue binding, made with use of modern domestic component base. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
29. Volkov A.V., Moskvina M.A., Karachevtsev I.V. Structure and electrical conductivity of highly dispersed polymer compositions – CuS, obtained in situ. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Seriya A*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 970–976.

Информация об авторах

Лукина Наталия Филипповна, главный научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Исаев Алексей Юрьевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Стародубцева Ольга Александровна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Балабанова Ольга Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalia F. Lukina, Chief Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey Yu. Isaev, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga A. Starodubtseva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga S. Balabanova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.02.2023.

The article was submitted 15.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 27.02.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-64-74

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕМИПРЕГОВ

Р.Ю. Караваев¹, Н.А. Городилова¹, К.И. Донецкий¹

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

Аннотация. Рассмотрены особенности изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе семипрегов, перерабатываемых вакуумным формованием. Установлены основные подходы и требования к связующим, наполнителям и процессам, проходящим при формовании. Обращено внимание на исследования, выполненные зарубежными изготовителями семипрегов. Представлен закон Дарси как основной постулат при проведении процессов пропитки наполнителей связующим. Приведены свойства ПКМ на основе семипрегов из равнопрочной и однонаправленной тканей и эпоксидного расплавленного связующего разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, семипрег, связующее, вакуумное формование, отверждение, пористость, закон Дарси

Для цитирования: Караваев Р.Ю., Городилова Н.А., Донецкий К.И. Изготовление полимерных композиционных материалов на основе семипрегов // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-64-74.

Scientific article

PRODUCTION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON SEMIPREGS

R.Yu. Karavaev¹, N.A. Gorodilova¹, K.I. Donetskii¹

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 features of manufacturing polymer composite materials (PCM) based on semipregs processed by vacuum molding are considered. The main approaches and requirements for binders, fillers and processes taking place during molding are established. Attention is drawn to the research carried out by foreign manufacturers of semipregs. Darcy's law is presented as the main postulate when carrying out the processes of impregnation of fillers with a binder. The properties of PCM based on semipregs made of equal-strength and unidirectional fabrics and epoxy melt binder developed by SIC «Kurchatov Institute» – VIAM are given.

Keywords: polymer composite materials, semipreg, resin, vacuum forming, curing, porosity, Darcy's law

For citation: Karavaev R.Yu., Gorodilova N.A., Donetskii K.I. Production of polymer composite materials based on semipregs. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-64-74.

Введение

Формование изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) по технологиям безавтоклавного формования в авиации известно еще со времен Великой Отечественной войны, когда на советских авиазаводах формовали обшивки фюзеляжа

из древесного шпона для истребителей Ил-2, Як-3, ЛаГГ и др. [1]. С появлением в 1940-х гг. стеклопластиков их формование продолжили тем же способом с помощью герметичного технологического пакета, в который помещали будущее изделие и удаляли воздух вакуумом [2]. Это продолжалось в самолетостроении и в 1970-х гг. при первых применениях углепластиков, которые использовали в основном для изготовления усиливающих элементов металлических конструкций, а чаще всего в качестве обшивок трехслойных сотовых элементов, механизации крыла и оперения [3]. Ввиду того, что значения температурного коэффициента линейного расширения углепластиков и металлов разные, от производства усиливающих элементов пришлось отказаться. Кроме того, изготовление путем вакуумного формования как монолитных, так и трехслойных сотовых конструкций приводило к получению углепластиков с высокой объемной долей пор (5–10 %), сильно влияющей на межслойную прочность при сдвиге и сжатии [4, 5]. Причиной образования пористости является недостаточное для получения качественного материала давление атмосферы. Поэтому для изготовления изделий с объемной долей пор не более 1–2 % в промышленности стали использовать формование в автоклавах, позволяющих создавать давление до 0,6–0,7 МПа и более. В результате о влиянии пористости композитов на свойства забыли и автоклавное формование стало основным способом на долгие годы. Главным материалом при данной технологии являются препреги – ткани или однонаправленные ленты, полностью пропитанные связующим.

Расширение объемов применения углепластиков до 50 % в авиационной промышленности (в том числе на самолетах Boeing 787 и Airbus A350), а также в изделиях оборонной и автомобильной промышленности, судостроении и аэрокосмической отрасли потребовало поиска новых, альтернативных автоклавному формованию, и менее затратных методов изготовления, позволяющих получать материалы с такими пористостью и механическими свойствами, которые сопоставимы с показателями материалов, полученных автоклавным формованием [6–9]. Удалить воздух в препреге с помощью вакуумирования не удавалось из-за недостаточного давления и высокой вязкости связующего.

Первые препреги для вакуумного формования имели три основных недостатка: малую жизнеспособность, достаточно высокую пористость (не менее 5 %) и относительно низкие механические характеристики ПКМ. Рассматривая структуру препрега для автоклавного формования с двухсторонним нанесением связующего, исследователи пришли к пониманию, что воздух при формовании остается внутри препрега, поэтому было принято решение превратить препрег в «дышащую» структуру, из которой воздух будет уходить по каналам, образуемым сухими волокнами ткани.

Для достижения поставленной цели предложены и разработаны соответствующие расплавные связующие и технологии их нанесения на армирующие наполнители для получения семипрегов – материалов, состоящих из пленки связующего и сухого армирующего наполнителя, имеющего каналы в волокнистой структуре непропитанной части наполнителя для удаления воздуха перед формованием.

Результаты проведенных исследований показали, что возможно получать ПКМ путем вакуумного формования со значением пористости <1 % [10–15]. В данных публикациях представлено описание материалов, полученных из семипрегов, свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к свойствам материалов для изготовления слабо- и средненагруженных конструкций. Известно о большом количестве исследований семипрегов, которые позволили создать новое поколение материалов, отвечающих требованиям потребителей: увеличение их жизнеспособности в процессе сборки пакета; длительное сохранение неизменной вязкости связующих при комнатной или повышенной температурах; получение прочностных характеристик, сопоставимых

со свойствами ПКМ, изготовленных автоклавным формованием, оптимальных значений проницаемости и низких значений объемной доли пор ПКМ [16–18].

Материалы и методы

Свойства компонентов, составляющих структуру композита (волокно, связующее и поры), взаимно влияют на процессы, происходящие при формовании. В целом, однако, свойства волокна и структура волокнистого слоя являются достаточно стандартизованными, тогда как свойства связующих в составе семипрегов находятся на стадии развития и становления. Зоны в семипрегах, свободные от связующего, при вакуумном формовании должны оставаться такими долгое время – вплоть до начала нагревания собранного пакета после удаления воздуха и влаги. Это накладывает определенные требования к связующему: на первой стадии (удаление воздуха при комнатной температуре) связующее должно оставаться вязким и не пропитывать семипрег; вторая стадия заключается в нагревании связующего для снижения вязкости и пропитке сухих зон под действием давления атмосферы на связующее, при этом вязкость должна быть достаточной, чтобы пропитать полностью все пустое пространство.

Принципиальная схема изготовления семипрегов представлена на рис. 1.

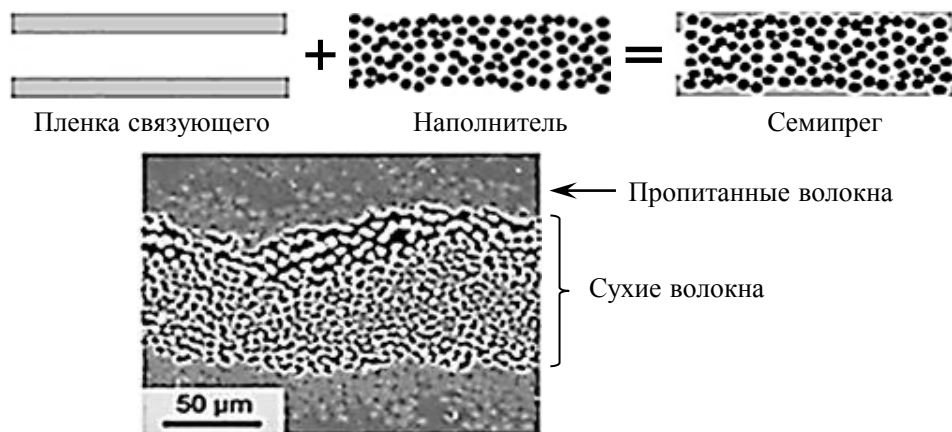


Рис. 1. Схема изготовления семипрегов

Поскольку процесс вакуумирования при изготовлении разногабаритных изделий длится иногда несколько часов или дней, состояние вязкости связующего имеет важнейшее значение для предотвращения преждевременного заполнения им воздуховыводящих путей. Кроме того, значение вязкости связующего должно быть таким, чтобы воздух, находящийся в нем, мог выйти в атмосферу, преодолевая сопротивление связующего [13]. Необходимо понимать влияние свойств используемых наполнителей, связующих и параметров процессов, происходящих при вакуумном формовании семипрегов, для выработки соответствующих условий изготовления материалов.

В семипрегах следует образовать пути выхода воздуха из сухой части до начала гелеобразования связующего и не допустить при этом его течения в процессе вакуумирования. Удаление воздуха проводится длительное время при создании вакуумного давления в технологическом пакете не менее $-0,090$ МПа.

При этом очень важно, чтобы герметичность вакуумного пакета не нарушалась, поскольку его качество должно быть высоким на протяжении всего процесса. Удаление воздуха проводится в основном в направлении укладки слоев, т. е. вдоль. В зонах, заполненных связующим, образуются сухие участки ткани, окруженные им, из которых

также необходимо удалить воздух, а при нагреве заполнить эти пустоты связующим. Отличительная особенность семипрегов для вакуумного формования заключается в следующем: удаление воздуха необходимо проводить в течение длительного времени при максимальном уплотнении материала до получения минимального остатка воздушных включений. Таким образом, для успешного формования семипрегов следует внимательно изучить их свойства, условия переработки и выбрать параметры процесса, принимая во внимание, что при отсутствии высокого давления могут возникать отклонения от идеальных условий. Кроме того, необходим тщательный контроль реологии связующего.

Процесс совмещения связующего с сухой частью семипрега после укладки слоев на оснастку связан с поведением трех основных составляющих (волокна, связующего и воздуха (паровоздушной смеси) как в сухой части семипрега, так и в связующем в процессе формования), а также с их конечным состоянием после отверждения. Для семипрегов к этим явлениям относятся: удаление воздуха, уплотнение пакета семипрега, нагрев и пропитка связующим наполнителя. После формования необходимо определить объемную долю пор полученного пластика. Каждый слой семипрега состоит из сухой непропитанной части ткани или волокнистых жгутов и другой части, пропитанной связующим. Пропитанная связующим часть содержит зоны волокон, окруженные им, а внутри жгутов волокон находится воздух в виде микропустот. Удаление воздуха с помощью вакуума, приводящее к уменьшению микро- и макропустот и уплотнению слоев, выполняется прежде всего из мешка, где находится сборка, при комнатной температуре; жгуты остаются сухими. После процесса дегазации проводится подъем температуры, связующее размягчается и осуществляется пропитка сухой части наполнителя до получения пластика (в идеале) без пустот.

При вакуумном удалении значительное количество захваченного воздуха удаляется из собранного пакета, но объемная доля пор в семипреге снижается лишь немного, главным образом из-за уплотнения волокнистого слоя, поскольку давление воздуха внутри сухих жгутов и в зазорах ткани уменьшается. В конце процесса вакуумирования при комнатной температуре в семипрегах остается много пустот, но давление воздуха в них очень низкое, поэтому, когда происходит нагревание, вязкость связующего снижается и связующее легко заполняет пустые пространства, что обеспечивает получение пластика с небольшой объемной долей пор.

В основе исследования процессов пропитки наполнителей связующим находится закон Дарси, согласно которому расход потока жидкости прямо пропорционален коэффициенту проницаемости, площади фильтрации, перепаду давления жидкости и обратно пропорционален вязкости связующего и длине фильтрации наполнителя, что представлено в следующем выражении [19]:

$$Q = \frac{K \cdot F \cdot \Delta P}{\mu \cdot \Delta L},$$

где Q – расход потока жидкости, м³/с; K – коэффициент проницаемости, м/с; F – площадь фильтрации, м²; ΔP – перепад давления жидкости, Па; μ – вязкость жидкости, с·Па; ΔL – длина участка фильтрационного потока, м.

С помощью проницаемости оценивают устойчивость пористой среды к прохождению через нее связующего. Данный параметр зависит от геометрических характеристик. Он не измеряется напрямую – его рассчитывают на основании предполагаемой модели потока и измеренных данных, связанных с потоком (например, расход, давление) [20]. Проницаемость определяется величиной градиента давления и измерением результирующего жидкого потока.

Волокнистые структуры обладают относительно высокой пористостью с повышенной удельной поверхностью и относительно низким сопротивлением потоку. Однако в случае семипрегов пористая структура пропитана связующим частично и в течение цикла отверждения изменяется по мере проникновения в нее связующего. В свою очередь параметр проницаемости влияет на пористость материала.

Сначала связующее заполняет более крупные межжгутовые пространства в ткани, а затем медленно – межволоконные зазоры в самих жгутах, завершая пропитку. Скорость заполнения двух разных пустот различна. На длительность заполнения связующим большое влияние оказывает температура, с увеличением которой скорость пропитки возрастает пропорционально изменению вязкости связующего.

Например, в работах [21, 22] представлена математическая модель, а также спрогнозированы значения скорости реакции и вязкости для связующего Cusom Cytec 5320-1 с использованием экспериментальных данных, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического и механического анализа.

При исследовании данного связующего установлено, что температура стеклования является надежным показателем для отслеживания жизнеспособности препрега при хранении. Аналогичные результаты получены в работе [23], где авторы, изучая кинетику изменения скорости отверждения и вязкости связующего Cusom Cytec 5320-1 от 0 до 49 дней, подтвердили существенные изменения в значениях данных параметров. Кроме того, в этой работе разработана корреляция между степенью отверждения и вязкостью рассматриваемого связующего.

В работе [24] исследовали связующие МТМ45-1 и Cusom Cytec 5320 (рис. 2) для семипрегов с помощью двухступенчатого цикла отверждения. Результаты исследований использовали для разработки аналитической модели, которая эффективно предсказывает указанные ранее свойства для любой температуры в зависимости от продолжительности цикла. Первый этап представляет собой низкотемпературное отверждение связующего для создания прочности, достаточной для перехода ко второму этапу отверждения. Изменение степени отверждения и значений динамической вязкости измеряли с использованием соответственно дифференциальной сканирующей калориметрии и реологии при различных тепловых условиях. Полуэмпирические модели кинетики отверждения и вязкости соответствовали измеренным данным.

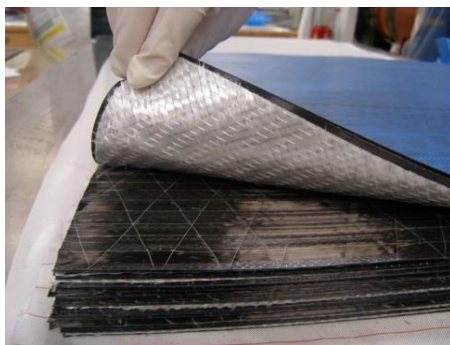


Рис. 2. Препрег на основе связующего Cusom Cytec 5320

Данные связующие сравнили также со связующим HexPly 8552 фирмы Hexcel, используемым для изготовления автоклавных препрегов. Как и следовало ожидать, оба семипрега были более реакционноспособны, чем автоклавный, в диапазоне температур от 80 до 140 °С.

При исследовании связующего Cusom Cytec 5320 отмечено, что время жизнеспособности при хранении влияет на кинетику отверждения и липкость препрега [25],

значение которой остается относительно неизменным в течение первых 14 дней, а затем быстро уменьшается до 0. Со временем снижается и теплота реакции отверждения.

В работах [26, 27] проведены аналогичные исследования путем пропитки и отверждения односторонних семипрегов MTM45-1/5HS и семипрегов ST94-RS200T, ST94-RC303T фирмы Gurit при различных давлениях и температурах. Ткань 200T имеет поверхностную плотность 200 г/м^2 , количество волокон в жгуте составляет 3000 шт., ширина (диаметр) жгута – приблизительно 2 мм, а ткань 303T имеет поверхностную плотность 303 г/м^2 и соткана из жгутов с количеством волокон 12000 шт. и шириной ~6 мм.

Наблюдение за характером движения связующего по ткани осуществляли с помощью камеры, расположенной под прозрачным столом и фиксирующей положение связующего во времени. Картина сухих и заполненных зон ткани указывает на характер двойного (последовательного) движения связующего по крупным и мелким порам. Замечено также, что в жгутах связующее двигалось как в осевом, так и в поперечном направлениях.

Авторами работ [26, 27] разработана модель, которая описывает распределение нагрузки между связующим и волокнами. Она проверена экспериментально и показывает хорошую сходимость. Сначала эксперимент проводили в изотермических условиях, меняя только давление на связующее (от 0,002 до 0,054 МПа), которое меньше давления 0,101 МПа, прикладываемого при формовании атмосферой. Затем эксперимент проводили при давлении 0,015 МПа при температурах 55, 60 и 85 °С. С увеличением температуры скорость пропитки возрастает пропорционально изменению вязкости связующего. Установлено, что скорость заполнения связующим ткани 303T с широкими жгутами диаметром 6 мм на порядок медленнее, чем у ткани 200T. Этот результат наглядно показывает, что время заполнения измеряется квадратом длины заполняемой области, несмотря на то, что значения проницаемости этих двух тканей приблизительно одинаковые. Ширина жгута ткани 303T в 3 раза больше ширины жгута ткани 200T, поэтому для заполнения препрега ST94-RC303T потребуется времени в 9 раз больше. Результаты наблюдений за процессом пропитки ткани, расположенной на прозрачном столе, свидетельствуют, что связующее сначала проникает в пустые межжгутовые зазоры, а затем, после их заполнения, – между волокнами жгута до полной пропитки ткани.

Изображения, полученные из каждого теста, обработали для определения относительной площади, заполненной связующим. Заполненная площадь и время, в которое сделано каждое изображение, записывали в виде кривых (рис. 3).

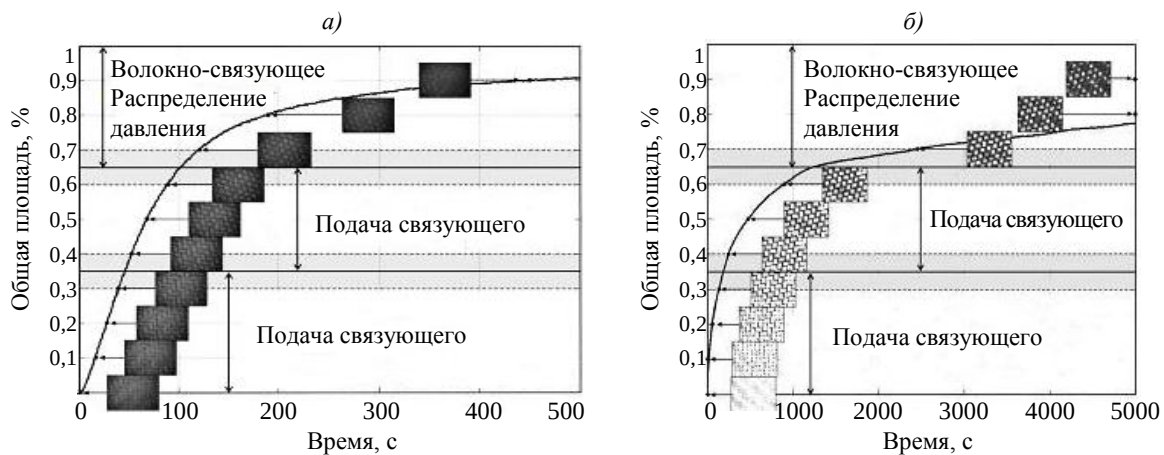


Рис. 3. Изображения, иллюстрирующие заполнение связующим во времени семипрегов ST94-RC200T (а) и ST94-RC303T (б)

На рис. 3 можно заметить, что заполнение связующим разделено на три области, а именно:

- заполнение пространства между жгутами связующим при ~35 % общей занимаемой площади (межжгутовое заполнение);
- второе изменение наклона кривых менее очевидно, но предполагается, что заполнено ~65 % занимаемой площади (межволоконное заполнение);
- третья область характеризуется длительным набором связующего волокнами, так как их основные области (межжгутовые и межволоконные) уже практически заполнены и происходит замедление пропитки.

Результаты и обсуждение

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводятся разработки по созданию семипрегов, полученных на основе равнопрочной и однонаправленной тканей с эпоксидным расплавленным связующим, производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В качестве основы для производства семипрегов используют тканые или жгутовые наполнители, которые дублируются с пленкой связующего. На рис. 4 представлены стадии изготовления семипрега.

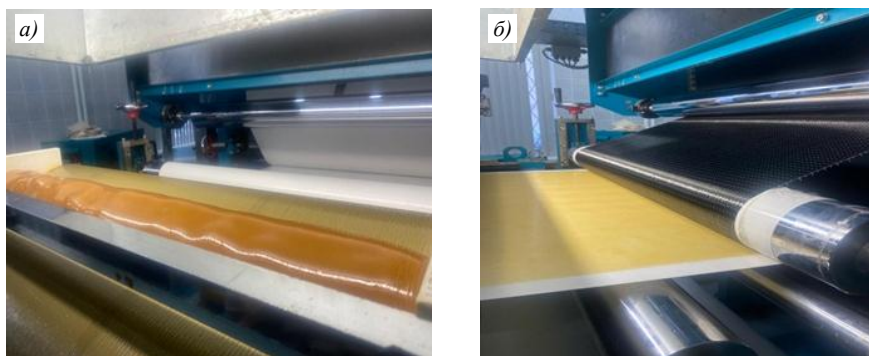


Рис. 4. Прогрев связующего между валами коутера перед пропиткой углеродного наполнителя (а) и процесс совмещения углеродного наполнителя с изготовленной пленкой связующего (б)

Определены характеристики образцов углепластиков на основе равнопрочной и однонаправленной тканей. Результаты приведены в таблице.

Свойства углепластика из семипрега на основе однонаправленной и равнопрочной тканей

Свойства	Значения свойств для углепластика на основе	
	однонаправленной ткани	равнопрочной ткани
Содержание связующего в семипреге, % (по массе)	36±4	36±4
Толщина монослоя, мм	0,20±0,02	0,20±0,02
Прочность, МПа:		
при растяжении	2120	772
при изгибе	1430	940
Температура стеклования, °C	174	174
Пористость, %	0,35	0,05

Таким образом, можно сделать вывод, что семипреги, перерабатываемые безавтоклавным формованием, имеют высокие физико-механические свойства наряду с низкой пористостью.

Представляется важным знание закономерностей процесса изготовления ПКМ на основе вакуумных технологий формования в целях получения материала со свойствами, которые от него ожидают.

Заключения

В настоящее время семипреги применяют в различных отраслях, таких как автомобиле- и судостроение, медицина, а также при производстве композиционных сэндвич-панелей и спортивного оборудования.

Семипреги также выпускают в промышленном масштабе и используют для производства изделий авиационного и космического назначения. Для получения высококачественного пластика широко применяют моделирование процессов пропитки в семипрегах с использованием закона Дарси, значений вязкости связующих, поперечной проницаемости и давления. Расчетные модели подтверждены данными экспериментальных исследований.

К основным параметрам вакуумного формования ПКМ следует отнести выбор наполнителей и связующих для получения семипрегов, определение значений проницаемости наполнителей и семипрегов, изменение вязкости связующих во времени, а также процессов подготовки к формованию и отверждению связующего: длительное удаление паровоздушной смеси из наполнителей и семипрегов при комнатной температуре, соблюдение выбранных режимов нагрева при формовании и отверждении связующего, контроль свойств материала полученных изделий и объемной доли пористости.

Отверждение ПКМ с использованием только вакуумного давления позволяет композитам с полимерной матрицей достичь поставленных целей по стоимости, обеспечивая при этом производительность, сравнимую с производительностью при автоклавном производстве. Преимуществами изготовления семипрегов являются: снижение высоких капитальных вложений, связанных с покупкой новых автоклавов, а также возможность производства крупногабаритных изделий.

Таким образом, использование ПКМ на основе разработанных материалов позволит:

- уменьшить массу деталей при замене металлических сплавов на композиционные материалы;
- снизить себестоимость изделий, полученных вакуумным способом формования, относительно изделий, изготовленных с помощью более энергозатратной и дорогостоящей технологии – автоклавного формования;
- повысить технологичность сборки вакуумного пакета за счет обеспечения необходимой липкости и сократить продолжительность вакуумирования заготовки.

Таким образом, развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс изготовлению новых образцов техники для различного применения.

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

Список источников

1. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. 343 с.
2. Теренин Б.П. Технологические особенности изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластика. Стеклотекстолиты и другие конструкционные пластики. М.: Оборонгиз, 1960. 168 с.
3. Гуняев Г.М. Конструирование высокомолекулярных полимерных композитов. М.: Машиностроение, 1977. 159 с.
4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
5. Браутман Л. Разрушение и усталость. М.: Мир, 1978. 153 с.

6. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д. Углепластик на основе объемно-армирующей плетеной преформы для элемента лопасти воздушного винта // Труды ВИАМ. 2022. № 12 (118). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-27-38.
7. Донецкий К.И., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-58-67.
8. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Дун В.А. Углепластик на основе объемно-армирующей триаксиальной плетеной преформы // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-55-63.
9. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-82-93.
10. Ridgard C. Advances in Low Temperature Curing Prepregs for Aerospace Structures // Proc. SAMPE 2000 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2000. Vol. 31. P. 1–10.
11. Ridgard C. Out of Autoclave Composite Technology for Aerospace. Defense and Space Structures // Proc. SAMPE 2009 Conf. Baltimore: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2009. Vol. 54. P. 1–13.
12. Ridgard C. Next Generation Out of Autoclave Systems // Proc. SAMPE 2010 Conf. Seattle: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2010. Vol. 33. P. 1–18.
13. Boyd J., Maskell R.K. Product Design for Low Cost Manufacturing of Composites for Aerospace Applications // Proc. SAMPE 2001 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2001. Vol. 48. P. 59–90.
14. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts // Proc. SAMPE 2002 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2002. Vol. 47. P. 1–13.
15. Bond G.G., Griffith J.M., Hahn G.L. et al. Non-Autoclave Prepreg Manufacturing Technology // Proc. SAMPE 2008 Conf. Memphis: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2008. Vol. 12. P. 58–74.
16. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
17. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
18. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС; ВИАМ, 2002. С. 23–47.
19. Gaskell D.R. An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering. Macmillan Publishing Company, 1992. 687 p.
20. Kratz J., Hubert P. Anisotropic air permeability in out-of-autoclave prepregs: Effect on honeycomb panel evacuation prior to cure // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. Vol. 49. P. 179–191.
21. Lee C.W., Gibson T., Tienda K.A., Storage T.M. Reaction Rate and Viscosity Model Development For Cytec s Cycom 5320 Family of Resins // Proc. SAMPE 2010 Conf. Salt Lake City: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2010. Vol. 6. P. 1–15.
22. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Prepreg age monitoring via differential scanning calorimetry // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2012. Vol. 31. P. 295–302.
23. Kim D., Centea T., Nutt S.R. Out-Time Effects on Cure Kinetics and Viscosity for an Out-Of-Autoclave (OOA Prepreg: Modeling and Monitoring) // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2014. Vol. 100. P. 63–69.

24. Kratz J., Hsiao K., Fernlund G., Hubert P. Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resin // *Journal of Composite Materials*. 2012. Vol. 47. P. 341–352.
25. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Out Time Effects on VBO Prepreg and Laminate Properties // *Proc. SAMPE 2011 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2011. Vol. 31. P. 23–36.
26. Centea T., Hubert P. Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-CT // *Composites Science and Technology*. 2011. Vol. 71. P. 593–599.
27. Cender T.A., Simacek P., Advani S.G. Resin film impregnation in fabric prepregs with dual length scale permeability // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 53. P. 118–128.

References

1. *History of aviation materials science: VIAM – 75 years of search, creativity, discoveries*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka, 2007, 343 p.
2. Terebenin B.P. *Technological features of manufacturing large-sized products from fiberglass. Fiberglass and other structural plastics*. Moscow: Oborongiz, 1960, 168 p.
3. Gunyaev G.M. *Design of high-modulus polymer composites*. Moscow: Mashinostroenie, 1977, 159 p.
4. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008, 822 p.
5. Brautman L. *Destruction and fatigue*. Moscow: Mir, 1978, 153 p.
6. Donetskiy K.I., Karavaev R.Yu., Bystrikova D.V., Gracheva A.D. Carbon fiber based on a volume-reinforcing braided preform for an element of a propeller blade. *Trudy VIAM*, 2022, no. 12 (118), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-27-38.
7. Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-58-67.
8. Donetskiy K.I., Karavayev R.YU., Raskutin A.Ye., Dun V.A. Carbon fibers composite material on the basis of volume reinforcing triax braiding preforms. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 07. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-55-63.
9. Donetskiy K.I., Bystrikova D.V., Karavaev R.Yu., Timoshkov P.N. Application of polymeric composite materials for creation of elements of transmissions of aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-82-93.
10. Ridgard C. Advances in Low Temperature Curing Prepregs for Aerospace Structures. *Proc. SAMPE 2000 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2000, vol. 31, pp. 1–10.
11. Ridgard C. Out of Autoclave Composite Technology for Aerospace. Defense and Space Structures. *Proc. SAMPE 2009 Conf. Baltimore: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2009, vol. 54, pp. 1–13.
12. Ridgard C. Next Generation Out of Autoclave Systems. *Proc. SAMPE 2010 Conf. Seattle: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2010, vol. 33, pp. 1–18.
13. Boyd J., Maskell R.K. Product Design for Low Cost Manufacturing of Composites for Aerospace Applications. *Proc. SAMPE 2001 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2001, vol. 48, pp. 59–90.
14. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts. *Proc. SAMPE 2002 Conf. Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2002, vol. 47, pp. 1–13.
15. Bond G.G., Griffith J.M., Hahn G.L. et al. Non-Autoclave Prepreg Manufacturing Technology. *Proc. SAMPE 2008 Conf. Memphis: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 2008, vol. 12, pp. 58–74.
16. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.

17. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
18. Kablov E.N. Aviation materials science in the XXI century. Prospects and tasks. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS; VIAM, 2002, pp. 23–47.
19. Gaskell D.R. *An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering*. Macmillan Publishing Company, 1992, 687 p.
20. Kratz J., Hubert P. Anisotropic air permeability in out-of-autoclave prepregs: Effect on honeycomb panel evacuation prior to cure. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, vol. 49, pp. 179–191.
21. Lee C.W., Gibson T., Tienda K.A., Storage T.M. Reaction Rate and Viscosity Model Development For Cytec s Cycom 5320 Family of Resins. *Proc. SAMPE Tech.2010 Conf.* Salt Lake City: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2010, vol. 6, pp. 1–15.
22. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Prepreg age monitoring via differential scanning calorimetry. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, vol. 31, pp. 295–302.
23. Kim D., Centea T., Nutt S.R. Out-Time Effects on Cure Kinetics and Viscosity for an Out-Of-Autoclave (OOA Prepreg: Modeling and Monitoring). *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, vol. 100, pp. 63–69.
24. Kratz J., Hsiao K., Fernlund G., Hubert P. Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resin. *Journal of Composite Materials*, 2012, vol. 47, pp. 341–352.
25. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Out Time Effects on VBO Prepreg and Laminate Properties. *Proc. SAMPE 2011 Conf.* Long Beach: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, 2011, vol. 31, pp. 23–36.
26. Centea T., Hubert P. Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-CT. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, pp. 593–599.
27. Cender T.A., Simacek P., Advani S.G. Resin film impregnation in fabric prepregs with dual length scale permeability. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, vol. 53, pp. 118–128.

Информация об авторах

Караваяев Роман Юрьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Городилова Наталья Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Roman Yu. Karavaev, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalya A. Gorodilova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kirill I. Donetskiy, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.) NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.01.2023.

The article was submitted 10.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 16.01.2023.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-75-84

ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ВОЛОКНАМИ НА ГИБКОСТЬ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ*В.В. Антипов¹, Е.В. Степанова¹, В.Г. Бабашов¹, Ю.А. Ивахненко¹, В.В. Бутаков¹*

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

Аннотация. Исследована возможность улучшения гибкости уплотнительных теплоизоляционных материалов путем введения в их состав армирующего компонента в виде штапельированных оксидных керамических тугоплавких волокон. Изучено влияние армирующего компонента на изменение критического радиуса изгиба образцов волокнистого материала на основе таких волокон. Испытания образцов показали улучшение показателей гибкости на 12–25 % в зависимости от толщины и объемной плотности теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: оксидные керамические волокна, теплоизоляционный материал, критический радиус изгиба, штапельированная ровница

Для цитирования: Антипов В.В., Степанова Е.В., Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А., Бутаков В.В. Влияние армирования оксидными тугоплавкими волокнами на гибкость теплоизоляционных материалов // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-75-84.

Scientific article

INFLUENCE OF REINFORCEMENT WITH OXIDE REFRACTORY FIBERS ON THE FLEXIBILITY OF THERMAL INSULATION MATERIALS*V.V. Antipov¹, E.V. Stepanova¹, V.G. Babashov¹, Yu.A. Ivakhnenko¹, V.V. Butakov¹*

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

Abstract. In this work, we investigated the possibility of improving the flexibility of sealing heat-insulating materials by introducing a reinforcing component into the composition of the material in the form of chopped oxide ceramic refractory fibers. The effect of a reinforcing component on the change in the critical bending radius of samples of fibrous material based on ceramic refractory fibers has been studied. Sample tests showed an improvement in flexibility by 12–25 %, depending on the thickness and bulk density of heat-insulating materials.

Keywords: oxide ceramic fibers, fibrous heat-insulating material, critical bending radius, stapled roving, material density, roving length

For citation: Antipov V.V., Stepanova E.V., Babashov V.G., Ivakhnenko Yu.A., Butakov V.V. Influence of reinforcement with oxide refractory fibers on the flexibility of thermal insulation materials. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-75-84.

Введение

Стремительный научно-технический прогресс требует создания разнообразных видов материалов и совершенствования их свойств. В связи с развитием таких областей промышленности, как металлургическая, химическая, строительная, транспортная,

энергетическая и др., возникает потребность в создании материалов, имеющих совокупность следующих свойств: высокая химическая стойкость в агрессивных средах, коррозионная стойкость и механическая прочность при эксплуатации с рабочими температурами $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1–6].

Одними из наиболее эффективных теплоизоляционных материалов с такими характеристиками являются материалы на основе керамических волокон из тугоплавких оксидов кремния, магния и др. и их соединений [7–11]. В отличие от монолитной огнеупорной керамики применение изоляции из оксидных волокон позволяет изготавливать теплоизоляционные изделия с малой плотностью и на их основе производить тепло- и электроизоляционные изделия для конструкций сложной геометрической формы. Продукция из них в виде теплоизоляционных блоков и гибких матов, высокотемпературной электроизоляционной оплетки обладает низким коэффициентом теплопроводности и заняла прочное место на рынке [12]. В частности, для химических аппаратов теплоизоляция на основе оксидных волокон обеспечивает нормальный ход технологического процесса при высоких температурах и воздействии агрессивных компонентов. Применение волокнистых теплоизоляционных материалов для нагревательных промышленных печей уменьшает потерю тепла во внешнюю среду, что позволяет экономно расходовать энергоресурсы и сохранять экологию окружающей среды. Поэтому во всех ведущих странах для изготовления высокотемпературных теплоизоляционных материалов разработаны технологии получения волокон из тугоплавких оксидов. За счет таких свойств, как высокая термостойкость, малая плотность и химическая инертность, эти волокна наиболее привлекательны для использования по сравнению с органическими волокнами, волокнами из стекломассы и карбида кремния, которые интенсивно окисляются или плавятся при относительно невысоких температурах, даже несмотря на дополнительные защитные покрытия. Керамические волокна из оксидов эффективно используются не только в качестве теплозащитных и теплоизоляционных материалов, но и могут служить в качестве армирующего компонента композиционных материалов с металлическими и керамическими матрицами, при производстве фильтров для расплавов и агрессивных газов и жидкостей, а также применяться в качестве носителя катализаторов [13–20].

Однако в отличие от органических волокон оксидные волокна после спекания не имеют необходимой эластичности [21, 22]. Испытания по определению механических свойств волокон показали, что их максимальное относительное удлинение при деформации, как правило, не превышает 1 % (рис. 1), дальнейшее увеличение нагрузки приводит к их обрыву.

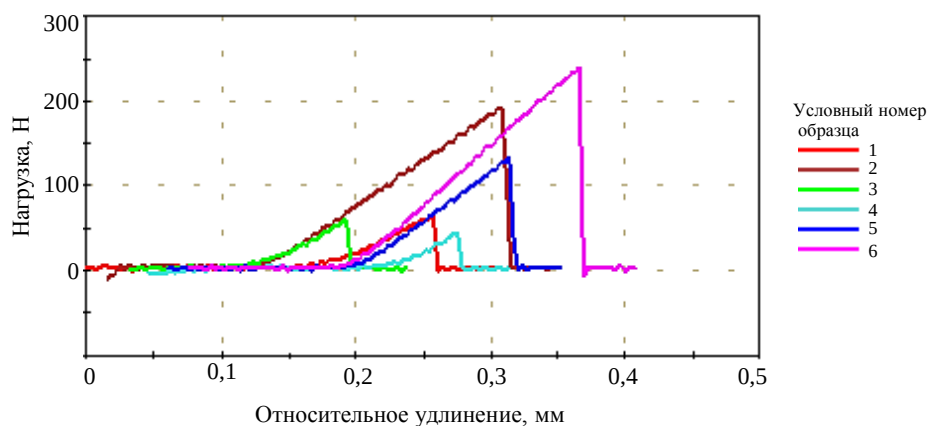


Рис. 1. Диаграмма испытаний волокон при деформации

При работах по монтажу теплоизоляции в узлах сложной формы особое внимание требуется уделять укладке теплоизоляционных матов без изломов и трещин, так как по этим дефектам будет происходить утечка теплового потока, что при последующей эксплуатации может стать причиной пожара или привести к потере прочности конструкции.

Изучение поведения образцов теплоизоляционного мата при изгибе показало, что во внутренних (прилегающих к поверхности изгиба) слоях материала возникают сжимающие напряжения, в то время как внешние слои подвергаются растяжению. Результаты исследования характера разрушения образцов волокнистых материалов свидетельствуют, что в первую очередь разрушаются именно внешние слои материала, причем образуется трещина на всю его толщину. Таким образом, для повышения гибкости материала прежде всего необходимо увеличить его устойчивость к растяжению.

Разрушение при растяжении трехмерной волокнистой структуры, к которой могут относиться теплоизоляционные материалы, происходит, предположительно, по двум основным механизмам. Во-первых, происходит разрыв отдельных волокон. Решение этой проблемы – в увеличении их прочности. Второй причиной разрушения материала при растяжении является вытаскивание отдельных волокон из толщи материала – так называемое раздергивание. С повышением количества физических зацеплений между соседними волокнами сопротивление мата процессу раздергивания должно возрасти [23, 24]. Следует отметить, что с целью получения однородного по теплофизическим свойствам материала в процессе изготовления пульпы необходимо сильно измельчить волокно. В то же время для сопротивления разрушению волокнистого материала по механизму раздергивания в нем надлежит максимально сохранить длину волокна, чтобы увеличить количество взаимных зацеплений между отдельными волокнами [25]. Классическим выходом из этого противоречия является введение армирующих добавок в основной состав в виде более длинных волокон и желательной непростой линейной геометрической формы.

Для повышения гибкости изоляционных материалов применяют армирование теплоизоляции стекловолокном и даже органическими нитями – например, изоляцию из асбеста. Однако условия применения таких материалов – это существенно более низкие температуры или использование криогенной техники [26, 27].

Известны примеры композиционных изоляционных материалов, армированных металлической проволокой из жаропрочных сплавов. Однако армирующая проволока ухудшает теплоизоляционные свойства, увеличивает массу изоляции, а при изгибе может прорезать внутренние слои теплоизоляции [28].

Для создания высокотемпературного теплоизоляционного материала повышенной гибкости целесообразно применять армирующие волокна также из тугоплавких оксидов.

Цель данной работы – исследование принципиальной возможности улучшения гибкости волокнистого керамического теплоизоляционного материала путем введения в него более длинных армирующих волокон.

Материалы и методы

Объектом исследования являются модельные образцы волокнистого керамического теплоизоляционного материала с объемной плотностью 100, 200 и 300 кг/м³, состоящие из керамических тугоплавких оксидных волокон (рис. 2, а, б). Для получения гибкого волокнистого теплоизоляционного материала с плотностью 100–300 кг/м³ в качестве основы использовали технологию формования материала из водной пульпы с применением керамических волокон из тугоплавких оксидов, которые, в свою очередь,

получали путем раздува волокнообразующего раствора с последующей термообработкой, обеспечивающей переход волокон в стабильную кристаллическую форму.

В качестве армирующего материала выбрали волокна из тугоплавких оксидов с составом, аналогичным составу основного материала. С этой целью изготовили партию длинномерного волокна в виде ровницы (рис. 2, в, з).

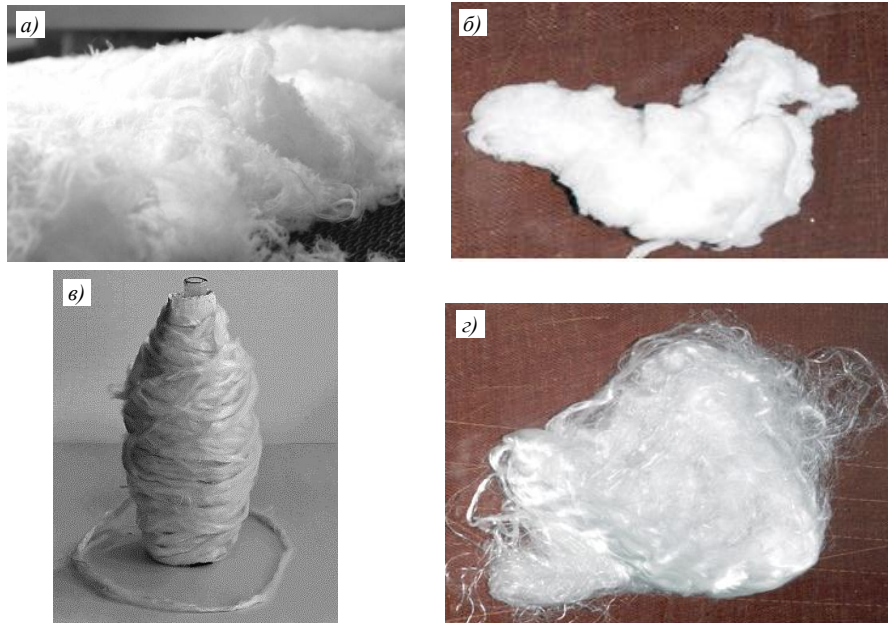


Рис. 2. Керамические волокна из тугоплавких оксидов (а, б), штапелированная ровница из тугоплавких оксидов (в) и отожженное волокно для изготовления ровницы (з)

Для оценки влияния армирования теплоизоляционного материала на его гибкость выбрали два направления исследования: в первом случае армирующие волокна добавляли в поверхностный слой теплоизоляционного мата с целью повышения прочности растягиваемой при изгибе поверхности, во втором случае их вводили во весь объем образца.

Основным критерием оценки влияния армирования являлось изменение критического радиуса изгиба материала до разрушения. Критический радиус оценивали по методике на основе ГОСТ 17177–94. Образцы материала изгибали вокруг цилиндра на постоянный для всех образцов угол, последовательно уменьшая его радиус, до появления трещины. За критический радиус изгиба для образца принимали наименьший радиус, при огибании которого материал не разрушился.

Для оценки гибкости материалов различной толщины в качестве численной величины для сравнения использовали безразмерное отношение толщины образца к сумме толщины образца и критического радиуса изгиба:

$$\text{Гибкость [безразмерная]} = H/(H + R),$$

где H – толщина образца; R – критический радиус изгиба данного образца.

В объем образцов материала с плотностью 100, 200 и 300 кг/м³ вводили штапелированную ровницу в качестве армирующего компонента, при этом количество штапелированных армирующих волокон составляло от 1 до 10 % от весового количества основных волокон. Ровничную нить штапелировали до длины волокон, равной 5 и 25 мм.

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

Результаты и обсуждение

Результаты исследований показали, что процесс поверхностного армирования теплоизоляционного материала затруднен в силу необходимости обеспечения равномерного распределения волокна по поверхности. По результатам проведения испытаний полученных образцов на изгиб также выявлено, что поверхностное армирование не оказывает положительного эффекта на прочностные характеристики (образцы разрушались подобно контрольным).

Для объемно-армированных образцов исследовали влияние длины штапелированных волокон на прочность при изгибе (исследования проводили на образцах, изготовленных с объемной плотностью 100, 200 и 300 кг/м³). Количество армирующего волокна составляло 1, 2, 5 и 10 % (по массе). В табл. 1 представлены результаты определения критического радиуса изгиба для полученных образцов.

Таблица 1

**Зависимость критического радиуса изгиба образцов
от содержания армирующего компонента**

Содержание армирующего волокна, % (по массе)	Критический радиус изгиба образца, мм, с плотностью, кг/м ³		
	100	200	300
0 (контрольный образец)	10	15	52,5
1	10	15	37,5
2	10	15	37,5
5	10	10	25,0
10	10	10	25,0

Результаты эксперимента свидетельствуют, что длина штапелированного волокна не оказывает существенного влияния на критический радиус изгиба.

Исследование структуры образцов показало, что при использовании ровницы, штапелированной до длины 25 мм, возникают сложности с получением однородного образца. В структуре этих образцов наблюдается спутывание армирующих волокон в отдельные флоккулы с ограниченным захватом (не более 1–3 шт.) основных волокон образца. Распределение флоккул по образцу неравномерно и не создает условий для повышения прочности при растяжении. По-видимому, в дальнейшем путем подбора поверхностно-активных веществ, которые будут препятствовать запутыванию армирующего компонента, могут быть получены положительные результаты.

Исследование влияния армирования на свойства изоляционных материалов с различной объемной плотностью проводили с использованием ровницы, штапелированной до длины 5 мм.

Добавление более коротко штапелированной ровницы (5 мм) позволило отформовать образцы с равномерно распределенной плотностью.

На рис. 3 представлены результаты определения зависимости гибкости материала от содержания в нем армирующего компонента.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что армирование образцов с низкой плотностью (100 кг/м³) практически не влияет на гибкость материала. По-видимому, из-за низкой плотности армирующие волокна имеют слишком слабое сцепление с волокнами основы. Анализ структуры показал, что в этом случае длина армирующих элементов оказалась сопоставима с размером структурных элементов исходного волокнистого компонента материала, и по этой причине армирование не оказало влияния на гибкость образцов.

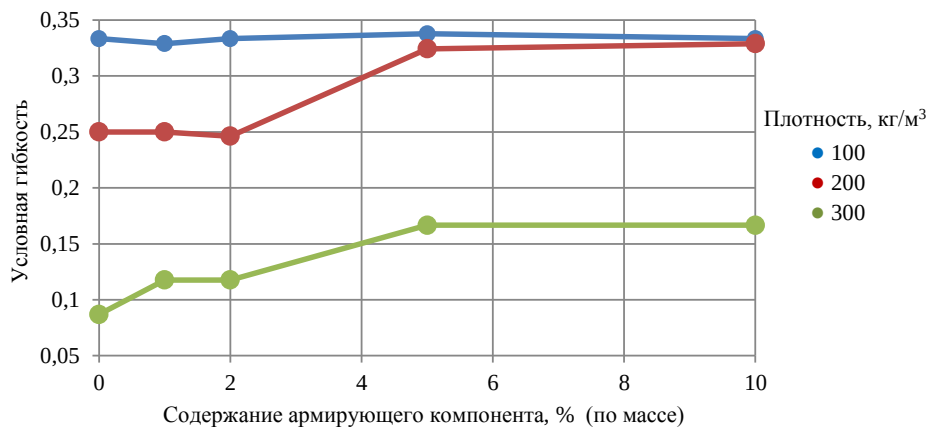


Рис. 3. Зависимость гибкости материала от содержания армирующего компонента

Дополнительные эксперименты с добавлением более длинных волокон ровницы, штапелированной до длины 25 мм, в образцах с низкой плотностью также не привели к увеличению прочности материала. Изучение структуры показало, что в процессе формирования армирующая ровница собиралась в единый клубок и наматывала на себя волокнистую составляющую. Получившаяся масса не позволила отформовать образец требуемой формы с равномерно распределенной плотностью. В дальнейшем от использования длинных армирующих элементов отказались.

При армировании материалов с плотностью 200 кг/м³ коротко штапелированным армирующим компонентом (5 мм) в количестве 5 % (по массе) и более наблюдается значительное улучшение гибкости (повышение ее вплоть до 40 % в безразмерном отношении).

Наибольший интерес представляет опыт введения коротко штапелированного армирующего компонента при получении материала с высокой плотностью (300 кг/м³). В этом случае гибкость материала начинает значительно повышаться при введении всего 1 % (по массе) армирующего компонента с сохранением тенденции к росту гибкости при увеличении содержания армирующего компонента. На рис. 4 представлены результаты испытаний на изгиб вокруг цилиндра радиусом 37,5 мм двух образцов материала.

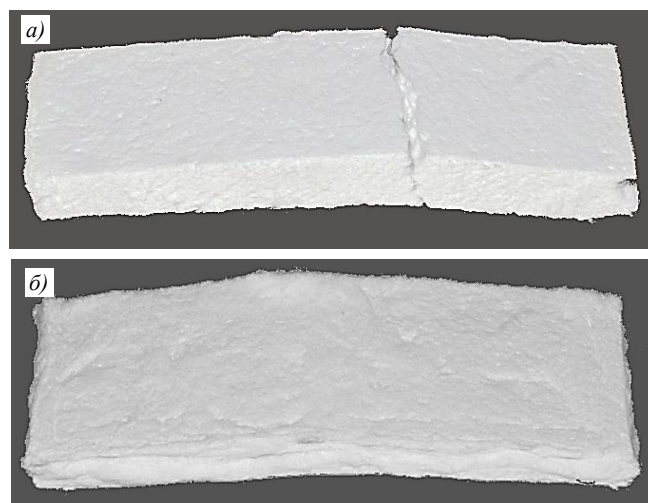


Рис. 4. Образцы материала с плотностью 300 кг/м³ без армирования (a) и с содержанием 1 % (по массе) армирующего компонента (б) после испытания на изгиб вокруг цилиндра радиусом 37,5 мм

Результаты испытания свидетельствуют, что первый образец (рис. 4, а), не содержащий армирующего компонента, при изгибании вокруг цилиндра хрупко раскололся – видна одна ровная трещина, направленная вдоль оси цилиндра, вокруг которого изгибается образец. Второй образец (рис. 4, б), содержащий 1 % (по массе) армирующего компонента, выдержал испытание на изгиб и остался без разрушения и дефектов – видно, что образец касается образующей цилиндра и не имеет трещин на внешней поверхности.

Таким образом, в результате исследований установлено следующее:

- основная причина низкой гибкости волокнистого теплоизоляционного материала – разрушение по механизму раздвигания;
- поверхностное армирование не оказывает существенного влияния на гибкость материала;
- при объемном армировании существует максимальная длина штапелирования армирующего компонента, выше которой формирование материала оказывается невозможным, т. е. длина армирующего компонента ограничена сверху;
- объемное армирование материала с низкой плотностью коротко штапелированным армирующим компонентом не оказывает влияния на его гибкость. Длина армирующего компонента должна существенно превышать размер флоккулы (длина армирующего компонента ограничена снизу);
- армирование улучшает гибкость – в зависимости от соотношения плотности и количества армирующего компонента гибкость (относительная величина) увеличивается с 5 до 40 %. Наибольший эффект армирование оказывает при введении в состав материала с высокой плотностью;
- для каждого волокнистого материала с конкретными составом и плотностью понадобится подбирать оптимальные параметры армирования.

Заключения

В работе исследовано влияние содержания штапелированной ровницы из тугоплавких оксидов на гибкость волокнистого теплоизоляционного материала. Рассмотрен также вопрос влияния длины штапелирования ровницы на механические свойства для введения в материал на этапе его формирования. Выбран состав совместимой с материалом изоляции, обеспечивающий повышение прочности при сохранении ее термостойкости. Определены условия введения армирующих волокон в состав теплоизоляции с различной объемной плотностью. Определены оптимальный линейный размер и необходимый объем вводимых упрочняющих штапелированных волокон. Установлено, что длина штапелированной ровницы не должна превышать 5 мм. Введение армирующего компонента большей длины затрудняет получение образцов необходимой формы и плотности. Предположительно, подбор поверхностно-активных веществ, которые позволят уменьшить спутывание армирующего компонента, может способствовать расширению диапазона длины его волокон.

Установлено, что введение армирующих волокон оказывает положительное влияние на гибкость материала с плотностью 200 и 300 кг/м³, при этом практически не улучшает показатель гибкости материала с низкой плотностью (100 кг/м³).

Отмечено, что увеличение содержания армирующего компонента повышает гибкость плотного волокнистого теплоизоляционного материала. Оптимальное количество добавочных волокон, по-видимому, необходимо определять с учетом испытаний по определению коэффициента теплопроводности получаемого теплоизоляционного материала.

Следует отметить, что эффект от применения армирующих волокон для теплоизоляционных материалов с большей, по сравнению с исследуемыми образцами, толщиной может быть значительно меньше из-за увеличения деформации растяжения на поверхности теплоизоляционного материала.

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. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
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. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
5. Ченцов И.В., Клибанский И.Б., Машенский А.А., Капитанов А.Ф. Технология важнейших отраслей промышленности. Минск: Вышэйшая школа, 1980. Ч. 1. 324 с.
6. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита / под ред. А.Б. Лыкова. М.: Энергия, 1976. 391 с.
7. Варрик Н.М., Максимов В.Г. Особенности получения высокотемпературного оксидного волокна // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 6. Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 23.11.2022).
8. Афанасов И.М., Лазорьяк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 51 с.
9. Волокна из оксидной керамики: пат. 2396388 Рос. Федерация; заявл. 10.02.10; опубл. 10.08.10.
10. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32–35.
11. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н. Оксидное волокно с покрытием карбида кремния для создания композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
12. Зуев А.В., Заричняк Ю.П., Баринов Д.Я., Краснов Л.Л. Исследование теплофизических свойств гибкого теплоизоляционного материала // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
13. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981. 231 с.
14. Широкогородюк В.К. Эффективные теплоизоляционные материалы. Краснодар: КГАУ, 2005. 130 с.
15. Аксенов С.Е. Современные теплоизоляционные материалы. Архангельск: АГТУ, 2009. 119 с.
16. Рахимов Р.З., Шелихов Н.С. Современные теплоизоляционные материалы. Казань: КГАСУ, 2006. 392 с.
17. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
18. Refractory fibrous ceramic insulation and process of making same: pat. US 6183852; filed 05.06.95; publ. 09.07.02.
19. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.
20. Способ получения волокнистого оксидного материала: пат. SU 1730233 A1; заявл. 28.03.89; опубл. 30.04.92.

21. Житнюк С.В., Медведев П.Н., Сорокин О.Ю., Качаев А.А. Формирование кристаллографической текстуры в поликристаллической керамике как способ повышения свойств (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-74-86.
22. Степанова Е.В., Максимов В.Г., Ивахненко Ю.А. Внутренние дефекты комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон // Новые огнеупоры. 2022. № 2. С. 56–60.
23. Бутаков В.В., Басаргин О.В., Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А. Модель поведения волокнистого материала при изгибе // Труды ВИАМ. 2014. № 12. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-6-6.
24. Колышев С.Г., Басаргин О.В., Бутаков В.В. Эксперименты по определению прочности при растяжении образцов из легковесных гибких волокнистых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 5. С. 8–11.
25. Дука А.В. Разработка технологии усовершенствованных кварцевых ТЗМ на основе развития принципов структурообразования волокнистых пульп: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 1989. 22 с.
26. Ходаковский М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей. М.: Химия, 1973. 312 с.
27. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. М.: Химия, 1965. 322 с.
28. Жабин А.Н., Сидоров Д.В., Няфкин А.Н. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 6 (100). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-27-35.

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. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
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. *Innovacii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
4. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
5. Chentsov I.V., Klibansky I.B., Mashchensky A.A., Kapitanov A.F. *Technology of the most important industries*. Minsk: Vysheyschaya shkola, 1980, part 1, 324 p.
6. Polezhaev Yu.V., Yurevich F.B. *Thermal protection*. Ed. A.B. Lykov. Moscow: Energy, 1976, 391 p.
7. Varrik N.M., Maksimov V.G. Features of obtaining high-temperature oxide fiber. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2016, no. 6, paper no. 06. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: November 23, 2022).
8. Afanasov I.M., Lazoryak B.I. *High temperature ceramic fibers*. Moscow: Lomonosov Moscow State Univ., 2010, 51 p.
9. *Fibers from oxide ceramics*: pat. 2396388 Rus. Federation; filed 10.02.10; publ. 10.08.10.
10. Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V. Ceramic fibers of aluminum oxide and materials based on them. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 32–35.
11. Babashov V.G., Varrik N.M., Maksimov V.G., Samorodova O.N. Oxide fiber coated with silicon carbide for producing composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 26, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
12. Zuev A.V., Zarichnyak Yu.P., Barinov D.Ya., Krasnov L.L. Measurement of thermophysical properties of flexible thermal insulation. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 31, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.

13. Katz S.M. *High temperature thermal insulation materials*. Moscow: Metallurgiya, 1981, 231 p.
14. Shirokorodiyuk V.K. *Effective thermal insulation materials*. Krasnodar: KSAU, 2005, 130 p.
15. Aksenov S.E. *Modern thermal insulation materials*. Arkhangelsk: AGTU, 2009, 119 p.
16. Rakhimov R.Z., Shelikhov N.S. *Modern thermal insulation materials*. Kazan: KGASU, 2006, 392 p.
17. Ermolenko I.N., Ulyanova T.M., Vityaz P.A., Fedorova I.L. *Fibrous high temperature materials*. Minsk: Nauka i tekhnologii, 1991, 255 p.
18. *Refractory fibrous ceramic insulation and process of making same*: pat. US 6183852; filed 05.06.95; publ. 09.07.02.
19. Perepelkin K.E. *Reinforcing fibers and fibrous polymer composites*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009, 380 p.
20. *Method for obtaining fibrous oxide material*: pat. SU 1730233 A1; filed 28.03.89; publ. 30.04.92.
21. Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N., Sorokin O.Yu., Kachaev A.A. Formation of crystallographic texture in polycrystalline ceramics as a way to enhance properties (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 11, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-74-86.
22. Stepanova E.V., Maksimov V.G., Ivakhnenko Yu.A. Internal defects of complex threads from oxide refractory fibers. *Novye ognepory*, 2022, no. 2, pp. 56–60.
23. Butakov V.V., Basargin O.V., Babashov V.G., Ivakhnenko Yu.A. A behavioral model of the fibrous material during bending tests. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 6. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-6-6.
24. Kolyshchev S.G., Basargin O.V., Butakov V.V. Experiments to determine the tensile strength of samples from lightweight flexible fibrous materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2014, no. 5, pp. 8–11.
25. Duka A.V. *Development of technology for improved quartz HSM based on the development of the principles of structure formation of fibrous pulps*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 1989, 22 p.
26. Khodakovskiy M.D. *Manufacture of glass fibers and fabrics*. Moscow: Khimiya, 1973, 312 p.
27. Chernyak M.G. *Continuous glass fiber*. Moscow: Khimiya, 1965, 322 p.
28. Zhabin A.N., Sidorov D.V., Nyafkin A.N. Fibrous composite materials with a metal matrix (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 6 (100), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 04, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-27-35.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Бабашов Владимир Георгиевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Vladimir G. Babashov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 16.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.02.2023.

The article was submitted 16.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 02.02.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-85-93

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АНТИАДГЕЗИВОВ НА СВОБОДНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ ОСНАСТОК

Р.С. Савицкий¹, Ю.И. Судьин¹, Р.К. Салахова¹

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

Аннотация. Оптимальность выбора антиадгезива под конкретную формообразующую поверхность при формировании изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) определяется многими факторами: отсутствием выкрашивания покрытия с поверхности оснастки и переноса разделителя на формуемую заготовку, легкостью съема и бездефектностью самого изделия из ПКМ. Предложен дополнительный фактор оценки оптимальности выбора антиадгезива для полимерных оснасток: определение свободной поверхностной энергии (СПЭ), которая дает характеристику смачиваемости поверхности оснастки. В рамках работы исследованы СПЭ пяти различных антиадгезионных составов.

Ключевые слова: свободная поверхностная энергия (СПЭ), антиадгезив, разделитель, краевой угол смачивания, метод ОВРК, полимерная оснастка

Для цитирования: Савицкий Р.С., Судьин Ю.И., Салахова Р.К. Сравнение влияния различных антиадгезивов на свободную поверхностную энергию полимерных оснасток // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-85-93.

Scientific article

COMPARISON OF THE EFFECT OF DIFFERENT RELEASE AGENTS ON THE FREE SURFACE ENERGY OF POLYMER TOOLING

R.S. Savitsky¹, Yu.I. Sudin¹, R.K. Salakhova¹

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

Abstract. Optimality of choice of an antiadhesive for a specific molding surface when molding products from polymer composite materials (PCM) is determined by many factors: absence of scratching of coating from the surface of tooling and of transfer of release agent to molded blank, ease of removal and defectlessness of the product from PCM. Offers an additional factor for evaluating the optimality of selecting an antiadhesive for polymer tooling: determination of free surface energy (FSE), which gives a characteristic of tooling surface wettability. In the framework of this work the FSEs of five different antiadhesion compositions were investigated.

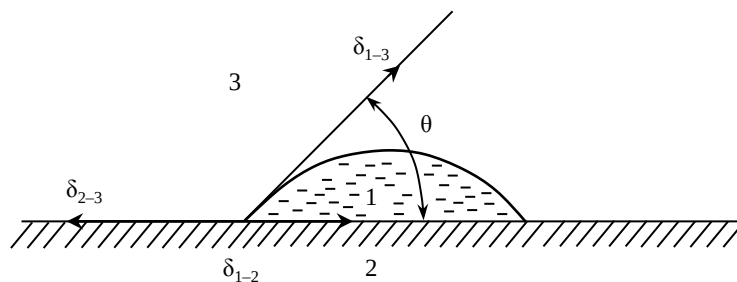
Keywords: free surface energy (SFE), antiadhesive, release agent, contact angle, OVRK method, polymer tooling

For citation: Savitsky R.S., Sudin Yu.I., Salakhova R.K. Comparison of the effect of different release agents on the free surface energy of polymer tooling. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-85-93.

Введение

Тенденция перехода от металлических вспомогательных приспособлений и оснасток к полимерным при производстве деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) из-за постоянно увеличивающегося количества ПКМ в авиационной отрасли в целом [1–5] нарастает на протяжении уже более 30 лет. Для данной ситуации характерны обоснованные преимущества полимерных материалов, среди которых особенно значимы следующие: сродство формуемого материала и материала оснастки, что обеспечивает достаточно близкие значения коэффициента линейного теплового расширения, благодаря чему геометрическая форма изделия изменяется не столь сильно и невелируется его коробление; полимерная оснастка обладает значительно меньшей массой и стоимостью по сравнению с оснасткой, выполненной из металлических материалов. Схожесть полимерных и металлических оснасток состоит в том, что для успешного снятия заготовки из ПКМ (бездефектность поверхности формуемой заготовки, легкость съема) необходимо обеспечить ее легкое отделение от формообразующей поверхности. Независимо от технологии формования оснастки из ПКМ [6–10] она не будет обладать значительными антиадгезионными свойствами по отношению к полимерным связующим, что делает невозможными как получение качественного изделия, так и его полное снятие. Для придания вспомогательным приспособлениям и оснасткам антиадгезионных свойств используются различные вещества и составы, в общем виде называемые разделителями или антиадгезивами [11]. Номенклатура разделительных составов достаточно широка и представлена следующими основными классами антиадгезивов: спиртовые, восковые, полупостоянные разделители и антиадгезивы на основе водных эмульсий. Общим требованием ко всем разделительным составам является необходимость обеспечения достаточного прилипания связующих к формообразующей поверхности – например, в случае использования препрегов, но при этом инертность к связующим на стадии их отверждения, т. е. недопущение образования адгезионного соединения между связующим и оснасткой. Немаловажным требованием является также возможность обновляемости покрытия, заключающееся в легкости корректировки слоя антиадгезива и беспрепятственности удаления его с оснастки из ПКМ при условии недопущения повреждения ее поверхности агрессивными смывками [12]. Антиадгезив должен обеспечивать легкость и бездефектность съема заготовки с оснастки, а также минимизировать или исключать переход антиадгезионного покрытия на формуемое изделие.

Эффективность разделительного состава можно оценить с помощью определения краевого угла смачивания (КУС) жидкостей, применяемых для тестов, и расчета свободной поверхностной энергии (СПЭ), а именно – по разнице значений параметров КУС и СПЭ для исходного и обработанного антиадгезивом материала. Рассмотрим равновесное состояние капли жидкости на поверхности подложки (см. рисунок).



Схематичное изображение капли жидкости на поверхности твердого тела в равновесных условиях

На границе трех фаз (твердое тело–газ–жидкость) растяжение капли по поверхности твердого тела вызвано стремлением к уменьшению поверхностной энергии субстрата, из-за чего точка трехфазного контакта смещается. Растеканию капли соответствует высокая энергия поверхностей, равная поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом (вектор δ_{2-3}). Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью (вектор δ_{1-2}) стремится сжать каплю, благодаря чему поверхностная энергия уменьшается из-за снижения площади поверхности. Когезионные силы внутри самой капли также препятствуют растеканию, их действие направлено от границы трех фаз по касательной к сферической поверхности капли (вектор δ_{1-3}). Угол θ , образованный касательной к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, с вершиной на границе раздела твердой, жидкой и газообразной фаз, называется краевым углом смачивания [8]. В зависимости от значений КУС обозначают следующие состояния поверхности: плохое смачивание, при котором КУС тестовой жидкости тупой; частичное смачивание, при котором КУС острый; полное смачивание, характеризующееся невозможностью определения КУС, так как жидкость растекается в тонкую пленку. Необходимо отметить, что возможно отслеживать реакцию образца на нанесение покрытий различных типов, замеряя КУС до и после нанесения покрытия. Однако следует учесть, что замеры КУС можно проводить не только с помощью стандартных тестовых жидкостей (например, водой, глицерином, гексаном и др.), но и адгезивами и антиадгезивами, что позволит определить отношение используемого адгезива к исследуемому покрытию. Свободную поверхностную энергию твердого тела рассчитывают на основании КУС для различных жидкостей с известным поверхностным натяжением и их компонентами на поверхности исследуемого субстрата. Свободная поверхностная энергия твердого тела – это термодинамическая характеристика, являющаяся мерой работы, затрачиваемой на образование единицы поверхности, которая характеризует способность материала субстрата к смачиванию адгезивом. При увеличении поверхностной энергии подложки можно добиться улучшения условий смачивания, что будет приводить к возрастанию количества адгезионных связей [13].

Ранее в предыдущих работах по исследованию свойств разделительных составов рассмотрено влияние антиадгезионной системы, состоящей из грунтовки и полупостоянного антиадгезионного состава, на СПЭ углепластиков. Методом лежащей капли при помощи прибора для измерения КУС получены его значения для воды и глицерина на углепластике в исходном и обработанном антиадгезионным составом состояниях. На основании результатов расчетов СПЭ углепластиков, проведенных методом Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле (ОВРК) с помощью программного продукта, прилагаемого к используемому оборудованию, можно наблюдать существенное уменьшение СПЭ для обработанного антиадгезионной системой образца – более чем в 2,35 раза. Причем полярная компонента СПЭ, отражающая активность поверхности при адгезионном контакте, уменьшилась чуть более чем в 5 раз. Поэтому представляет научный и практический интерес исследование свойств различных марок антиадгезионных составов с дальнейшими выводами о применимости данных жидкостей при формовании изделий из ПКМ.

Материалы и методы

Метод лежащей капли, с помощью которого определяли КУС тестовых жидкостей на поверхности исследуемых пластиков, относится к группе статических методов определения – капля жидкости находится в неподвижном состоянии на твердой поверхности полимерной оснастки. Реализуется метод лежащей капли посредством использования автоматизированного оптического анализатора в соответствии

с СТО 1-595-7-593–2019. Поверхностные свойства и энергетические характеристики антиадгезионных жидкостей исследовали с помощью процессорного тензиометра. Поверхностное натяжение разделительных составов определяли методом пластины Вильгельми. Стандартная пластина Вильгельми представляет собой платинированную пластину известного размера, полностью смачиваемую жидкостью за счет высокой поверхностной энергии платины. Расчет поверхностного натяжения осуществляли при погружении пластины в исследуемую жидкость по нагрузке на весовую систему прибора с измерением длины смачиваемой поверхности. Условия проведения измерений методом SFT Plate: скорость обнаружения поверхности 10 мм/мин; глубина погружения 2 мм; максимальное время измерения 60 с; стандартное отклонение – не более 0,1 мН/м. Габаритные размеры образцов из угле- и стеклопластиков, используемых для определения КУС с помощью анализатора краевого угла смачивания, равны $(80\pm3)\times(80\pm3)\times(4,0\pm0,1)$ мм (Д×Ш×В). Расчет СПЭ выполнен с помощью метода ОВРК. В случае использования анализатора краевого угла смачивания и процессорного тензиометра константы поверхностного натяжения используемых тестовых жидкостей выбирали исходя из значений, приведенных в базах данных программного обеспечения соответствующего оборудования. В работе использованы следующие тестовые жидкости: 1 – дистиллированная вода (ГОСТ Р 58144–2018) и 2 – глицерин ч.д.а. (ГОСТ 6259–75), а также антиадгезионные жидкости: I – смазка на основе растворителей, представляющая собой прозрачную жидкость, время высыхания слоев которой составляет от 5 до 10 мин; II – полупостоянный разделитель с улучшенным эффектом скольжения, подходящий для деталей со сложной геометрической формой, с временем отверждения каждого слоя ~10 мин (после нанесения последнего слоя необходима выдержка 40–60 мин для полного отверждения покрытия); III – прозрачная жидкость, представляющая собой продукт согидролиза метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана в толуоле и отверждаемая при температуре >200 °С на необходимой поверхности; IV и V – отверждаемые влагой воздуха составы на основе кремнийорганических веществ в органических растворителях, которые применяются для обработки пресс-форм, причем для – при нанесении состава V форма должна быть разогрета (в данном случае более чем на 100 °С), затем следует просушивание слоев в течение 15 мин, после нанесения финального слоя необходима выдержка 30–40 мин.

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

Результаты и обсуждение

В строгом соответствии с рекомендациями изготовителей антиадгезионных составов обрабатывали поверхности образцов полимерных оснасток на основе углеродного и стеклянного наполнителей. С помощью прибора для измерения краевого угла смачивания методом лежащей капли исследовали КУС тестовых жидкостей 1 и 2 на исходных полимерных стекло- и углепластиковых оснастках и на образцах оснасток с различными разделительными системами на их поверхности (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Результаты измерения краевого угла смачивания тестовых жидкостей на исходных образцах полимерных оснасток

Образцы полимерной оснастки	Краевой угол смачивания*, градус, для жидкости	
	вода	глицерин
Углепластик	<u>79,30–87,53</u>	<u>79,86–89,08</u>
	86,61	83,88
Стеклопластик	<u>77,21–84,15</u>	<u>74,43–81,34</u>
	79,86	76,20

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

Таблица 2

**Результаты измерения краевого угла смачивания тестовых жидкостей
на образцах полимерных оснасток с различными разделительными системами**

Разделительная система	Краевой угол смачивания*, градус, для жидкости	
	вода	глицерин
Оснастка на основе стеклонеполнителя		
I	<u>109,06–113,55</u> 111,14	<u>103,22–106,86</u> 104,97
II	<u>104,53–109,18</u> 106,75	<u>95,63–99,40</u> 97,34
III	<u>113,16–118,97</u> 115,03	<u>102,28–108,99</u> 104,89
IV	<u>115,86–121,09</u> 119,87	<u>100,63–110,23</u> 103,41
V	<u>105,23–107,70</u> 106,28	<u>100,21–104,32</u> 102,04
Оснастка на основе угленеполнителя		
I	<u>106,58–109,35</u> 107,91	<u>97,17–101,49</u> 99,63
II	<u>106,28–110,41</u> 107,89	<u>96,38–99,03</u> 97,86
III	<u>110,25–115,24</u> 112,58	<u>106,20–109,98</u> 107,93
IV	<u>115,79–121,42</u> 118,40	<u>104,74–106,27</u> 105,45
V	<u>115,64–119,08</u> 117,17	<u>104,24–109,30</u> 106,04
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.		

Результаты определения КУС демонстрируют существенное увеличение его значений в ряду «исходные → обработанные антиадгезивом образцы», что свидетельствует о переходе образцов стекло- и углепластиков из состояния частичного смачивания в состояние несмачивания используемыми тестовыми жидкостями. Для того чтобы привести количественную оценку наблюдаемого перехода, следует рассчитать СПЭ для образцов из полимерных оснасток.

Согласно методу ОВРК, поверхностную энергию можно представить суммой ее полярной и дисперсионной составляющих. Полярная компонента представляет собой множество взаимодействий – например, донорно-акцепторных, водородных, кезомовских, дебаевских и др., а дисперсионная составляющая – это энергия, относящаяся к лондоновским взаимодействиям [14, 15]. Для определения СПЭ методом ОВРК необходимо обладать информацией как о значении КУС для тестовой жидкости на поверхности исследуемого материала, так и о поверхностном натяжении используемых тестовых жидкостей. В табл. 3 продемонстрированы значения поверхностного натяжения (σ_L) для используемых тестовых жидкостей при температуре 20 °С и его составляющих – полярной (σ_L^p) и дисперсионной (σ_L^d) частей, значения которых взяты из базы данных программного обеспечения к используемому прибору – для жидкостей 1 и 2.

Таблица 3

**Значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей и его составляющих
при температуре 20 °С для метода Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле**

При температуре 20 °С для метода Юнга-Венда (Россия, Казахстан)				
Тестовая жидкость	σ_L	σ_L^p	σ_L^d	Примечание
	мН/м			
1	72,8	46,8	26	По данным Gebhardt
2	64	30	34	По данным Van Oss et al.

В табл. 4 продемонстрированы результаты расчета СПЭ методом ОВРК для образцов угле- и стеклопластиков до и после обработки поверхностей последних с применением различных антиадгезионных жидкостей.

Таблица 4

**Результаты расчета свободной поверхностной энергии (СПЭ)
и ее составляющих методом ОВРК**

Разделительная система	СПЭ, мН/м	Дисперсионная часть, мН/м	Полярная часть, мН/м
Оснастка на основе стеклонаполнителя			
Исходная поверхность	25,18	9,39	15,79
I	9,94	8,39	1,55
II	17,34	16,80	0,54
III	15,87	15,86	0,01
IV	34,51	32,10	2,41
V	10,42	7,35	3,07
Оснастка на основе угленаполнителя			
Исходная поверхность	20,43	6,76	13,67
I	14,71	13,93	0,78
II	18,34	18,07	0,27
III	8,07	5,77	2,30
IV	22,45	21,96	0,49
V	17,37	17,33	0,04

Результаты расчета СПЭ стекло- и углепластиков, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о заметном уменьшении СПЭ исследуемых образцов полимерных оснасток с нанесенным антиадгезионным покрытием в сравнении с исходными образцами пластиков. Для образцов с антиадгезионными покрытиями I–III, V значения СПЭ уменьшились приблизительно в 2,53; 1,45; 1,59; 2,42 и 1,39; 1,11; 2,53; 1,18 раза соответственно для образцов на основе стекло- и угленаполнителя. Для антиадгезионной жидкости IV наблюдается обратная ситуация: ее значения СПЭ больше, чем у исходных образцов полимерных оснасток в 1,37 раза для стеклонаполнителя и в 1,1 раза для угленаполнителя. Необходимо также обратить внимание на существенное уменьшение полярной компоненты СПЭ исследуемых образцов после нанесения антиадгезионного покрытия. Полярная составляющая СПЭ отражает активность поверхности при формировании адгезионного контакта, поэтому при исследовании антиадгезивов необходимо оценивать эффективность составов не только по общему уменьшению значений СПЭ, но и по ее полярной составляющей.

Результаты определения поверхностного натяжения и его составляющих для антиадгезионных жидкостей, используемых в данной работе, приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты определения поверхностного натяжения
и его составляющих для антиадгезионных составов**

Разделительная система	Поверхностное натяжение, мН/м	Дисперсионная часть, мН/м	Полярная часть, мН/м
I	20,5	20,5	0
II	23,1	23,1	
III	19,6	19,6	
IV	23,0	23,0	
V	22,9	22,9	

Полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения антиадгезионных жидкостей определены с помощью программы, прилагаемой к процессорному тензиометру, методом Liquid polarity. Расчет основан на модели, согласно которой КУС является результатом взаимодействия полярной и дисперсной частей жидкости и твердого тела соответственно. Вводятся данные о контактном угле жидкости с чисто дисперсным твердым телом с известным значением СПЭ и данные о поверхностном натяжении жидкости. В качестве дисперсного твердого материала использован политетрафторэтиленовый (ПТФЭ) провод диаметром 0,54 мм. Свободная поверхностная энергия чистого ПТФЭ составляет 18 мДж/м^2 (значение взято из базы данных программы прибора). Динамические КУС каждой из антиадгезионных жидкостей к поверхности ПТФЭ провода равны нулю, поэтому жидкости типично дисперсионные, что и отражено в данных табл. 5.

Заключения

Основными результатами исследования можно считать установление наиболее оптимальных антиадгезионных составов из тех, что исследовались в данной работе. Все приведенные антиадгезионные составы могут использоваться при формовании изделий из ПКМ, однако можно выделить следующие марки разделительных систем: I, V – для стеклопластиковых полимерных оснасток, а для углепластиковых – антиадгезионная смазка III. При использовании разделительных составов для формования изделий из ПКМ необходимо уделять должное внимание полному отверждению используемой жидкости на формообразующей поверхности. «Переход» антиадгезива на формуемую заготовку из ПКМ является следствием его плохого отверждения, поэтому применение антиадгезионной смазки III может быть затруднено для оснасток, эксплуатируемых при температурах $<200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. У составов I и V такой проблемы не наблюдается, поскольку температуры полного отверждения составов не превышают эксплуатационные температуры для большинства полимерных оснасток. Определенные в работе значения поверхностного натяжения антиадгезионных составов можно будет применить в исследованиях смачиваемости данных жидкостей на разнообразных субстратах.

Следует отметить, во-первых, необходимость дальнейшего исследования антиадгезионных составов, но уже непосредственно сравнивая эксплуатационные свойства различных антиадгезионных покрытий с их энергетическими характеристиками, во-вторых, необходимость проведения работ по пробоподготовке пластиков различной природы к определению КУС как самого материала, так и покрытий на его поверхности. Интерес вызывает сравнение статического и динамического методов измерения КУС, в связи с чем при отлаженной пробоподготовке образцов из ПКМ на процессорном тензиометре необходимо сравнивать значения КУС, измеренные на одинаковых материалах с помощью анализатора краевого угла смачивания и процессорного тензиометра.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

5. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 7–11.
6. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
7. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Кудрявцева А.Н. Применение бисмалеимидного связующего марки ВСТ-57 для получения теплостойких размеростабильных оснасток из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.
8. Мосиук В.Н., Томчани О.В. Оценка свойств стеклопластиков на основе эпоксидбисмалеимидного связующего, полученных по различным неавтоклавным технологиям формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 47–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-47-52.
9. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносоев А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
10. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
11. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А. Антиадгезионные покрытия и их свойства // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96.
12. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Изучение смывающей способности смывок для удаления систем лакокрасочных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 32–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-32-37.
13. Фролов В.И., Семенов А.П., Гришина И.Н., Кучеров В.Г. Краевой угол смачивания и методы его определения. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2021. 53 с.
14. Зинина И.Н., Пиманов М.В. Влияние поверхностной энергии металлических образцов на прочность клеевых соединений // *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2011. № 2 (21). С. 127–130.
15. Яковец Н.В., Крутько Н.П., Опанасенко О.Н. Определение свободной поверхностной энергии порошкообразных смолисто-асфальтовых веществ методом Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле // *Свиридовские чтения*. 2012. № 8. С. 253–260.

References

1. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
2. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
3. 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.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. High-Temperature Structural Composite Materials Based on Glass and Ceramics for Advanced Aircraft Products. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 7–11.
6. Tkachuk A.I., Donetsk K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: November 16, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.

7. Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Gurevich Ya.M., Kudryavtseva A.N. Application of bismaleimide VST-57 binder for obtaining heat-resistant dimensionally stable molds from polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.
8. Mosiyuk V.N., Tomchani O.V. Evaluation of properties of glass-fibre-reinforced plastics based on epoxybisma-leimide resin, produced by different non-autoclave molding techniques. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 47–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-47-52.
9. Kolpachkov E.D., Petrova A.P., Kurnosov A.O., Sokolov I.I. Methods of molding aviation products from PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
10. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
11. Mukhametov R.R., Petrova A.P., Ponomarenko S.A. Anti-adhesive coatings and their properties. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96.
12. Semenova L.V., Novikova T.A., Nefedov N.I. Study of removing ability of removers for paint systems removal. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 32–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-32-37.
13. Frolov V.I., Semenov A.P., Grishina I.N., Kucherov V.G. *Wetting angle and methods for its determination*. Moscow: Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas (NRU) im. I.M. Gubkina, 2021, 53 p.
14. Zinina I.N., Pimanov M.V. Influence of the surface energy of metal samples on the strength of adhesive joints. *Izvestiya MSTU "MAMI"*, 2011, no. 2 (21), pp. 127–130.
15. Yakovets N.V., Krutko N.P., Opanasenko O.N. Determination of the free surface energy of powdered resinous-asphalten substances by the Owens–Wendt–Rabel–Kaelble method. *Sviridovskie chteniya*, 2012, no. 8, pp. 253–260.

Информация об авторах

Савицкий Руслан Сергеевич, и. о. начальника сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Салахова Розалия Кабировна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ruslan S. Savitsky, Acting Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Rosalia K. Salakhova, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 19.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.01.2023.

The article was submitted 19.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 30.01.2023.

Научная статья

УДК 539.612

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-94-110

ПРИМЕНЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ (обзор)

С.А. Марченко¹, В.Г. Железняк¹, В.А. Кузнецова¹

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

Аннотация. Супергидрофобные полимерные покрытия вызывают значительный интерес к их промышленному применению, а развитие нанотехнологии упростило разработку и изготовление нанотекстурированных супергидрофобных покрытий. В настоящее время для получения большинства супергидрофобных покрытий неотъемлемым условием является присутствие в его составе функциональных частиц/наночастиц, а главная проблема таких покрытий – низкая стабильность, которая влияет на их практическое применение. Обзор посвящен анализу последних тенденций в области применения микро- и наночастиц для формирования супергидрофобных покрытий, модификации частиц и способов ввода их в покрытие.

Ключевые слова: супергидрофобность, функциональные частицы, наночастицы, диоксид кремния, оксид алюминия, графен

Для цитирования: Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А. Применение и модификация частиц для создания супергидрофобных покрытий (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-94-110.

Scientific article

APPLICATION AND MODIFICATION OF PARTICLES TO CREATE SUPERHYDROPHOBIC COATINGS (review)

S.A. Marchenko¹, V.G. Zheleznyak¹, V.A. Kuznetsova¹

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

Abstract. Superhydrophobic polymer coatings arouse considerable interest in their industrial application, and the development of nanotechnology has simplified the development and production of nanotextured superhydrophobic coatings. Currently, the presence of functional particles/nanoparticles in its composition is a prerequisite for obtaining most superhydrophobic coatings, and the main problem of such coatings is low stability, which affects their practical application. The review is devoted to the analysis of the latest trends in the use of micro- and nanoparticles for the formation of superhydrophobic coatings, modification of particles and methods of their introduction into the coating.

Keywords: superhydrophobicity, functional particles, nanoparticles, silicon dioxide, aluminium oxide, graphene

For citation: Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A. Application and modification of particles to create superhydrophobic coatings (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-94-110.

Введение

Супергидрофобность, определяемая контактным углом с поверхностью воды более 150 градусов и углом скольжения менее 10 градусов, является отличительной

способностью многих природных объектов. Например, ее можно наблюдать на крыльях бабочки [1], лепестках роз [2] и листьях лотоса [3], где исключительная водоотталкивающая способность достигается благодаря сочетанию материалов с низкой поверхностной энергией и высокой шероховатостью поверхности. Потенциально искусственные супергидрофобные покрытия можно использовать для получения таких свойств, как самоочистка [4–6], защита от обледенения [7–11], предотвращение запотевания [12, 13], защита от коррозии [14–16] и т. д. Разрабатываются супергидрофобные поверхности, обладающие механической прочностью [17, 18], хорошей адгезией к подложке [19] и химической стойкостью [20].

В последние десятилетия созданы разнообразные подходы для получения супергидрофобных покрытий:

- *золь-гель метод* подходит для получения высококачественных супергидрофобных покрытий с хорошей термостойкостью, хотя и имеет несколько недостатков, связанных с трещиностойкостью и ограничениями по толщине, а термическая обработка может привести к ухудшению состояния подложек. Золь-гель процесс обычно используется для производства полимерных органических материалов, однако в случае полимеризации минералов используются молекулярные прекурсоры в растворителе (спирте или воде), которые постепенно трансформируются в трехмерную сеть. Этот процесс позволяет наносить супергидрофобные покрытия на различные подложки, включая металлы, дерево, стекло и керамику. В настоящее время этот метод широко используется для получения супергидрофобных нанопокровтий [21, 22];

- *химическое и физическое травление* может увеличить шероховатость поверхности, создавая определенный микрорельеф. Супергидрофобность достигается либо сразу, либо требуется последующая обработка гидрофобизатором, в зависимости от природы субстрата [23, 24];

- *метод погружения* широко используется для приготовления покрытий на основе наноматериалов. Обычно он состоит из двух этапов – замачивание подложки в растворе, содержащем наночастицы, и ее вытягивание вверх с постоянной и контролируемой скоростью, благодаря чему контролируется толщина покрытия. После удаления из раствора подложка с покрытием обрабатывается гидрофобизатором [25];

- *химическое и электроосаждение* – традиционный и недорогой метод создания тонкого слоя металлов или металлических сплавов с желаемой структурой. Метод позволяет получать стабильные покрытия заданной толщины. В случае полимерных материалов мономер окисляется в электрохимической ячейке и полимеризуется на поверхности электрода. Текстуру покрытия можно изменять с помощью продолжительности осаждения и величины тока [26–28].

Существуют и другие методы нанесения супергидрофобных покрытий: распыление, химическое осаждение из паровой фазы, центрифугирование, фотохимические методы, литография и электропрядение [29]. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Например, *метод распыления* подходит для нанесения покрытий в промышленных масштабах, поэтому он используется в строительстве, для текстиля и стекла. При распылении сложно контролировать текстуру покрытия, поэтому контактный угол не будет достигать высоких значений, как при использовании других методов. Супергидрофобные покрытия, полученные *методами центрифугирования и литографии*, имеют заданную толщину и структуру шероховатости, однако эти методы подходят только для небольших поверхностей.

Главная проблема супергидрофобных покрытий – низкая механическая устойчивость, что является критическим фактором, влияющим на практическое применение. Например, супергидрофобные поверхности на основе таких веществ, как

TiO₂ [30] и SiO₂ [31], несмотря на превосходную механическую прочность, обладают низкой адгезией к подложке и чувствительны к химическим веществам. Супергидрофобные поверхности на органической основе, напротив, обладают хорошей адгезией [32], но плохими механическими свойствами.

В последнее время вышеописанную проблему разработчики решают тремя способами:

- супергидрофобным поверхностям можно придать функцию самовосстановления, имитируя способности живых организмов [33, 34]. После механического истирания поврежденную супергидрофобную поверхность можно «залечить» действием светового облучения, влажности и т. д.;

- механическая прочность может быть улучшена путем создания покрытия, которое имеет иерархическую супергидрофобную структуру не только на поверхности, но и на протяжении определенной глубины к подложке [35]. После того как верхний слой стирается под действием внешних факторов, открытая поверхность все еще имеет иерархическую супергидрофобную структуру;

- прочность сцепления может быть повышена за счет вставки армированного слоя (например, клеевого) между супергидрофобными покрытиями и подложками [36, 37]. Этот способ позволяет получать покрытия с высокой механической прочностью и считается наиболее многообещающим, однако такая сэндвич-структура все еще недостаточно прочная для применения на деталях, подвергаемых сильным механическим воздействиям. В этом случае средний клеевой слой оголяется, образуя гладкую поверхность, которая не может обеспечить необходимую для супергидрофобности шероховатость.

Объединяет большинство методов создания супергидрофобных покрытий неотъемлемое условие – присутствие в его составе функциональных частиц/наночастиц. Двойная шероховатость поверхности с микро- и наноструктурами, которые необходимы для супергидрофобности, может быть получена путем нанесения слоев наночастиц на поверхность и модификацией наночастиц гидрофобными фрагментами [38, 39].

В данном обзоре рассмотрены последние тенденции применения микро- и наночастиц для формирования супергидрофобных покрытий, модификации частиц и способов ввода их в покрытие.

Диоксид кремния

Наночастицы кремнезема (SiO₂) широко используются при создании супергидрофобных поверхностей и покрытий [40, 41] не только из-за их широкой коммерческой доступности и низкой стоимости, но и благодаря тому, что с их помощью можно изготовить прозрачные несмачиваемые наноразмерные покрытия [42]. Они также могут осаждаться из различных прекурсоров и превращаться в гидрофобные или олеофобные нанотекстурированные пленки путем силанизации [43]. Более удобный для промышленности подход заключается в нанесении гидрофобизированных наночастиц кремнезема методом распыления или окунания [44].

Существуют также исследования, в которых коллоидные суспензии наночастиц кремнезема подвергаются контролируемой агрегации в растворе, а покрытие получают методом центрифугирования, что помогает настроить оптические свойства пленок с наночастицами [45]. Хотя все эти способы нанесения покрытий с наночастицами очень перспективны [46], покрытия на их основе должны быть механически устойчивыми [47].

В работе [48] получено покрытие на основе гидрофобных наночастиц кремнезема, модифицированного гексаметилдисилазаном. Стабильную суспензию в тетрагидрофуране (ТГФ) гидрофобных наночастиц кремнезема получали обработкой

ультразвуком в течение 30 мин. На подложку наносили полиуретановую грунтовку (в качестве растворителя применяли ТГФ), чтобы улучшить адгезию между гидрофобным диоксидом кремния и подложкой (рис. 1).



Рис. 1. Схематическая структура покрытия, полученного многостадийным методом

В полученном покрытии кремнезем представлен в виде пористых агрегатов, которые позволяют улавливать небольшие воздушные карманы, тем самым препятствуя проникновению воды в покрытие. Угол смачивания такого покрытия равен 148 градусам.

Повышение износостойкости пленок описано в работе [49]. Наночастицы пирогенного диоксида кремния, модифицированные гексаметилдисилазаном, наносили на грунтовку из термопластичного полиуретана, которая покрыта тонким слоем графеновых нанопластинок (алюминиевая подложка). Термический отжиг при температуре 150 °С и слой графеновых нанопластинок повысили износостойкость пленок с наночастицами. Покрытие сохраняет супергидрофобные свойства после испытаний на стойкость к истиранию в течение 30 циклов под давлением 20 кПа.

Суперамфифобные поверхности (свойство веществ, обладающих одновременно лиофильными и лиофобными свойствами) с контактным углом более 150 градусов и низким углом скольжения как для воды, так и для жидкостей с низким поверхностным натяжением, получили значительное распространение в фундаментальных исследованиях и практических приложениях [50, 51]. Однако создание прочных суперамфифобных покрытий с высокой отталкивающей способностью по отношению к жидкостям с низким поверхностным натяжением и высокой вязкостью все еще остается сложной задачей. В работе [52] описан простой метод изготовления прочных суперамфифобных покрытий с высокой статической и динамической отталкивающей способностью к таким жидкостям. Вначале готовят гомогенную суспензию путем гидролитической конденсации силанов в присутствии цепочечных агрегатов наночастиц SiO_2 . Затем суперамфифобные покрытия изготавливают путем распыления полиуретанового клея на подложки с последующим нанесением свежеприготовленной суспензии. Полученные покрытия обладают высокой отталкивающей способностью к жидкостям с низким поверхностным натяжением и высокой вязкостью, демонстрируют превосходную механическую стойкость к интенсивному истиранию наждачной бумагой (60 м истирания при давлении 10,5 кПа), воздействию струи воды при регулируемом давлении (60 мин при давлении 100 кПа) и отслаиванию клейкой ленты (200 циклов).

В работе [53] использованы гидрофобные наночастицы коллоидного SiO_2 , обработанные диметилдихлорсиланом. Образцы подготавливали следующим образом: сначала наночастицы диоксида кремния диспергировали в этаноле и обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. В вышеуказанную суспензию добавляли силиконовый герметик и перемешивали в течение нескольких часов до образования гомогенной смеси. После нанесения на подложку покрытие выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч (рис. 2).



Рис. 2. Схема приготовления супергидрофобного покрытия

Композитное покрытие SiO_2 /силикон показало хорошую водоотталкивающую способность, контактный угол – более 150 градусов, а угол скольжения – менее 10 градусов. Кроме того, получен самый высокий коэффициент пропускания света (мера прозрачности) для супергидрофобных покрытий, который составил 88,7 %. Результаты эксплуатационных испытаний показали, что супергидрофобное покрытие обладает хорошей механической стойкостью к каплям воды, а также превосходной химическо-термической стабильностью и УФ-стойкостью. Кроме того, данный способ получения супергидрофобных покрытий на различных подложках отличается простотой и экономичностью, что обеспечивает возможность его широкомасштабного промышленного применения.

Для улучшения гидрофобных свойств материалов вводимые в их состав частицы стали подвергать модифицированию (гидрофобизации). В работе [54] представлен способ получения фторированных наночастиц SiO_2 . Сначала наночастицы SiO_2 погружали в толуол и обрабатывали в ультразвуковой мельнице в течение 15 мин. Затем суспензию SiO_2 переносили в реакционную колбу и при перемешивании добавляли перфторо-октилтрихлорсилан. После интенсивного перемешивания при комнатной температуре в атмосфере азота в течение 24 ч полученную суспензию центрифугировали при скорости 10000 об/мин в течение 10 мин. Полученные наночастицы фторированного SiO_2 сушили в вакуумной печи при температуре 80 °С в течение 6 ч.

В некоторых работах описано получение композитных частиц. Например, в работе [55] частицы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ получали путем нанесения наночастиц TiO_2 на поверхность микросфер аморфного SiO_2 , которые затем модифицировали полидиметилсилоксаном для получения тройного соединения $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--PDMS}$.

В исследовании [56] разработаны составы покрытий на основе наночастиц типа «ядро–оболочка» из диоксидов кремния и титана с полиуретановым связующим. Наночастицы «ядро–оболочка» синтезированы с целью использования, с одной стороны, механических свойств ядра кремнезема, а с другой – фотокаталитической активности тонкой оболочки диоксида титана. Диоксид кремния улучшает прочность и устойчивость к царапинам полиуретановой пленки, тогда как фотокаталитическая активность диоксида титана обеспечивает противоводорослевые свойства. Наночастицы кремнезема приготовлены с помощью золь-гель метода, а наночастицы TiO_2 и наночастицы типа «ядро–оболочка» – в процессе пептизации.

Графен и углеродные нанотрубки

В работе [6] представлен простой метод изготовления органического покрытия с супергидрофобной поверхностью на медной подложке. Жидкофазные фторграфеновые нанолиты (материал с низкой поверхностной энергией, представляющий собой смесь

частиц различных форм и размеров) пространственно фиксируют на поверхности покрытия из эпоксидной смолы для создания шероховатой поверхности со случайной микро/наноструктурой.

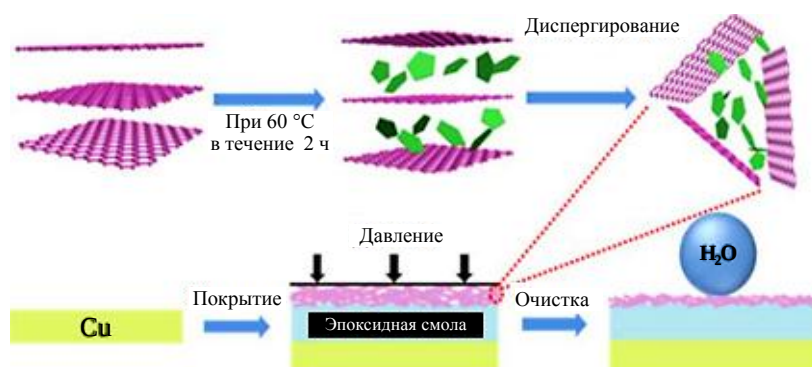


Рис. 3. Схема формирования супергидрофобного эпоксидного покрытия

На рис. 3 показана упрощенная схема процесса изготовления супергидрофобного покрытия, который состоит из двух этапов: нанесение эпоксидного слоя на медную подложку и фиксация наночастиц фторграфена на его (слоя) поверхности. Эпоксидное покрытие наносили на медную подложку методом погружения. Для улучшения адгезии фторграфена к эпоксидной смоле систему покрытий подвергали воздействию давления с помощью груза. Отверждение происходило при комнатной температуре в течение 48 ч, а незакрепившийся на поверхности фторграфен удаляли проточной деионизированной водой. Толщина подготовленного покрытия в основном составляла $\sim(58 \pm 5,6)$ мкм. Система покрытий демонстрирует превосходные защитные характеристики благодаря функции самоочистки, химической стабильности (как в кислых, так и в щелочных водных растворах) и устойчивости к механическому истиранию.

В работе [57] супергидрофобное покрытие получали путем смешивания эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А с немодифицированными многослойными углеродными нанотрубками. Смесь растворяли в ацетоне и наносили на поверхность углеродистой стали с помощью простого и эффективного метода одноэтапного распыления (рис. 4).

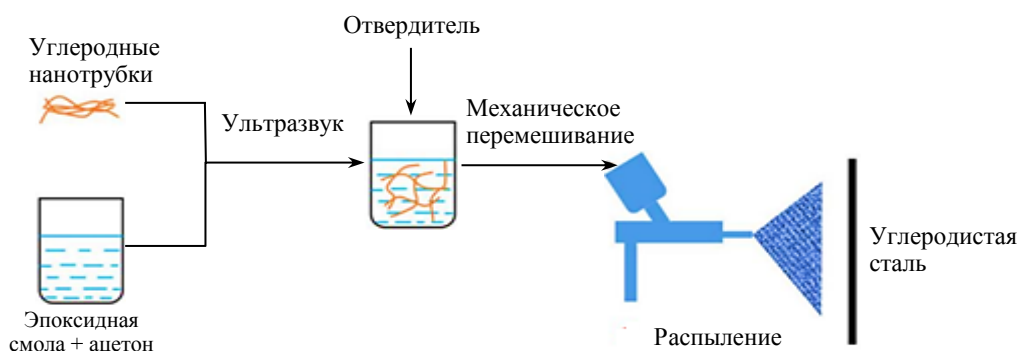


Рис. 4. Схематическое изображение метода получения нанокомпозитных покрытий углеродные нанотрубки/эпоксидная смола

Наибольший контактный угол с водой достигал ~ 154 градусов при добавлении 30 % углеродных нанотрубок в матрицу покрытия. Свежеприготовленное супергидрофобное нанокомпозитное покрытие показало отличные антиобледенительные

свойства при испытаниях на капание воды и статическое замораживание при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также механическую прочность. Супергидрофобное состояние покрытия сохранялось даже после 100 циклов при применении теста на отрыв липкой ленты.

В работе [58] синтезировали супергидрофобные покрытия на основе полиуретана с частицами кремнезема и углеродными нанотрубками, модифицированными перфтордецилтриэтоксисиланом. Супергидрофобные покрытия показали угол контакта $154,3$ градуса, а угол скольжения – всего 5 градусов. Покрытия обладали высокой адгезией к алюминиевым подложкам. Несмотря на то что супергидрофобные покрытия оказались не стойки к УФ-повреждениям, водоотталкивающие свойства удавалось восстановить путем термообработки при температуре $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч.

Каолин

Каолин – природный наноматериал, часто используемый для армирования полимеров из-за своих характеристик (высокая огнеупорность и низкая пластичность) и низкой стоимости, однако он редко применяется для создания многофункциональных супергидрофобных материалов [59, 60].

В работе [61] получены супергидрофобные частицы каолина. На первом этапе стеариновую кислоту растворяли в безводном этаноле при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем ультразвуком диспергировали в растворе частицы каолина. Через 20 мин нагревали до температуры $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивали в течение 2 ч магнитной мешалкой. После этого частицы собирали с помощью вакуумной фильтрации и сушили при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, получая супергидрофобные частицы каолина. Затем полученные частицы добавляли в смесь поливинилхлорида (ПВХ) и тетрагидрофурана (рис. 5).

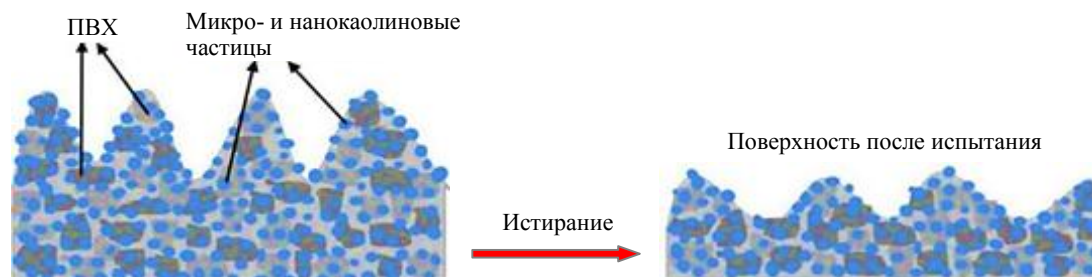


Рис. 5 Схематическое изображение противозносного механизма композиционного супергидрофобного материала, модифицированного частицами каолина в поливинилхлориде (ПВХ)

Покрытие сохраняет свою супергидрофобность после 60 циклов истирания наждачной бумагой с нагрузкой 500 г, семи дней УФ-облучения или 120 -минутного ультразвукового испытания. Превосходная стойкость к сложным условиям объясняется иерархической структурой и сильным межфазным сцеплением материалов.

Оксид алюминия

В нескольких работах при изготовлении супергидрофобных покрытий, где суспензии наночастиц наносят/распыляют на свежую краску на основе эпоксидной смолы, приведены сведения об использовании дисперсий оксида алюминия.

В работе [62] приготовлено двухслойное покрытие, состоящее из нижнего слоя не полностью отвержденной эпоксидной смолы, модифицированной силаном на основе глицидоксипропила и перфтордецила, и верхнего слоя, содержащего суспензию оксида алюминия и модифицированную эпоксидную смолу.

Двухслойные покрытия с высокими гидрофобными характеристиками успешно получены в работе [63] путем нанесения наночастиц оксида алюминия, модифицированных стеариновой кислотой, на подслои на основе эпоксидной смолы. Суспензия функционализированных наночастиц оксида алюминия в 2-пропанол наносили методом распыления на подложку из нержавеющей стали, предварительно покрытую двумя различными частично отвержденными покрытиями на основе эпоксидных смол: DGEBA и Novolac Type II. Результаты показали, что покрытия на основе смолы DGEBA с функционализированными наночастицами оксида алюминия обладают контактными углами $>139,9$ градуса. Модифицированное оксидом алюминия покрытие Novolac Type II показало сильную адгезию капель воды к поверхности, характерной для состояния Венцеля, что связано с другими наполнителями, присутствующими в коммерческой смоле.

Карбонат кальция

Работа [64] посвящена простому способу приготовления супергидрофобного покрытия на основе полидиметилсилоксана/ CaCO_3 . Полидиметилсилоксан разбавляли в этилацетате и перемешивали раствор с помощью магнитной мешалки. Затем к вышеуказанному раствору добавляли наночастицы CaCO_3 и перемешивали в течение приблизительно 4–5 мин. После этого последовательно добавляли дибутилоловодиолаурат и этилсиликат с последующим перемешиванием в течение еще 10 мин. Небольшое количество полученной смеси капали на стеклянные подложки, при медленном наклоне смесь растекалась и равномерно покрывала подложку. После высыхания смеси на подложке получено супергидрофобное покрытие. Угол контакта с водой и угол скольжения на поверхности покрытия могли достигать 160 и 3 градусов соответственно. В работе протестированы устойчивость супергидрофобного покрытия к механическому сдвигу и адгезионная прочность. Результаты показали, что поверхность покрытия стабильна.

Способ модификации карбоната кальция описан в работе [65]. Водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ энергично перемешивали в деионизированной воде в течение 30 мин во флаконе, снабженном холодильником, капельной воронкой и подводом азота. Олеиновую, стеариновую, линоленовую или эпоксицированную олеиновую кислоты в различных концентрациях растворяли в этаноле, а затем добавляли по каплям к раствору $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при интенсивном перемешивании. Бикарбонат аммония нагревали в закрытой колбе и добавляли в реакционный сосуд для образования пузырьков CO_2 до тех пор, пока показатель pH раствора не достигал 7. Растворы карбоната кальция подвергали центрифугированию при скорости 10000 об/мин в течение 30 мин для отделения наноматериалов, которые затем промывали несколько раз этанолом и разделяли с помощью ультрацентрифугирования.

Диатомит

Вредность для окружающей среды и недостаточная механическая прочность фторированных химикатов стали основными препятствиями для их практического применения. Новой тенденцией в разработке супергидрофобных покрытий является экологичность, этому способствует использование в составе материала минералов. В работе [66] представлено сверхпрочное и нефторированное супергидрофобное покрытие (рис. 6). Его получали смешиванием диатомита, песчаного порошка и триэтоксиктилсилана, смесь которых постепенно добавляли в воду. Затем раствор механически перемешивали и добавляли портландцемент, образовывалась суспензия, похожая на краску. Диатомит вместе с песчаным порошком образовывали иерархическую структуру, которая дополнительно скреплена портландцементом для

повышения прочности. Для получения низкой поверхностной энергии покрытия в его составе присутствует нефторированный триэтоксиктилсилан на водной основе. В частности, свежеприготовленный образец выдерживал истирание наждачной бумагой в течение 18 м при давлении 24 кПа, отслаивание липкой ленты 80 раз при давлении 24 кПа и термообработку при температуре 150 °С в течение 24 ч без потери супергидрофобности. Кроме того, этот супергидрофобный материал обладает превосходными свойствами самоочищения.

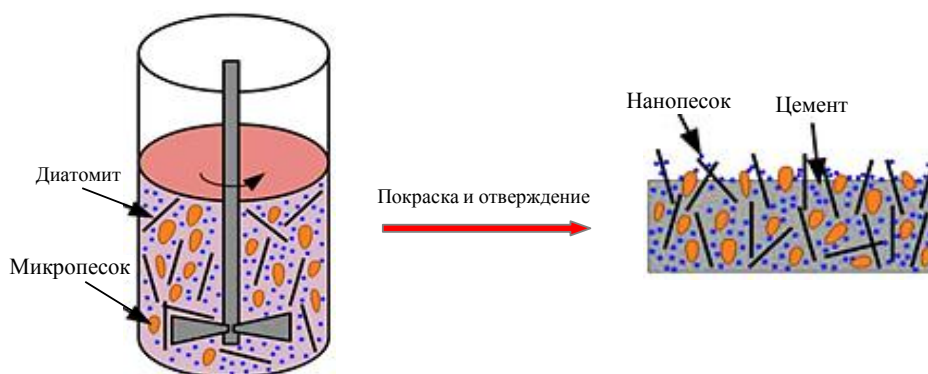


Рис. 6. Схематическое изображение получения нефторированного супергидрофобного покрытия

Нанотрубки галлуазита

Нанотрубки из алюмосиликатной глины, известные как галлуазитовые нанотрубки (ГНТ), могут использоваться в качестве основы для хранения ингибиторов коррозии и контроля высвобождения ингибирующих частиц [67], для изготовления высокопрочных полимерных композитов [68], а также ГНТ могут служить контейнером для синтеза наногидрогелей на основе неорганических обратных мицелл (мицелла, в которой гидрофильные группы формируют ядро, а гидрофобные – внешнюю оболочку) для промышленного и биологического применения [69].

В исследовании [70] супергидрофобное покрытие с превосходными механическими свойствами получено путем распыления смеси полисилоксановых смол на основе трех силоксановых мономеров, модифицированных гексадецилтриметоксисиланом наночастиц SiO_2 , и галлуазитовых нанотрубок, модифицированных полистиролом. Покрытие продемонстрировало превосходную устойчивость к обрастанию, кислотной и щелочной коррозии, а контактный угол покрытия после 90 циклов истирания оставался более 150 градусов.

Оксид цинка

Исследование, представленное в работе [71], сосредоточено на новом подходе к двухслойному покрытию для изготовления термостойкого, стойкого к истиранию, многофункционального, супергидрофобного покрытия посредством химической связи полиуретана на основе карданола, модифицированного полидиметилсилоксаном с концевыми гидроксильными группами, и наночастиц ZnO с привитым на поверхность силаном на границе раздела фаз. Полученное супергидрофобное покрытие показало высокий краевой угол смачивания 151 градус и гистерезис краевого угла 7 градусов, которые после 10 циклов истирания изменились до 133 и 12 градусов соответственно. Силановые группы на поверхности позволяют частицам ZnO равномерно диспергироваться и проникать сквозь полимерное покрытие, формируя морфологию микро/наномасштаба.

Заключения

Супергидрофобные покрытия имеют большой потенциал для промышленного применения, поэтому им уделяется большое внимание. Ожидается, что благодаря их особым свойствам, включая самоочищение, защиту от запотевания, снижение аэродинамического сопротивления, коррозионную стойкость, антиобледенительные и ледофобные свойства, области их применения в будущем будут расширяться. Развитие нанотехнологий упростило проектирование и изготовление нанотекстурированных супергидрофобных покрытий на поверхностях, однако адгезия к подложке, механическая долговечность и сложность процесса нанесения по-прежнему остаются проблемой для применения таких покрытий в промышленности. В связи с этим большинство методов создания супергидрофобных покрытий основаны на распылении наночастиц, диспергированных в различных средах. Микро- и наночастицы улучшают механическую прочность и создают необходимую микроструктуру на поверхности покрытия (в большинстве случаев используют диоксид кремния из-за его способности создавать поверхностные структуры). В последнее время появляется все больше различных супергидрофобных материалов, неотъемлемой частью большинства из которых являются микро- и наночастицы.

В данной работе рассмотрены последние тенденции в области применения микро- и наночастиц, их модификации в результате гидрофобизации, совместного применения с другими частицами, а также использования различных способов встраивания их в полимерную матрицу для формирования супергидрофобных покрытий.

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

Список источников

1. Zheng Y., Gao X., Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings // *Soft Matter Journal*. 2007. Vol. 3. P. 178–182.
2. Xi J., Jiang L. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47 (17). P. 6354–6357.
3. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta*. 1997. Vol. 202. P. 1–8.
4. Ren T., He J. Substrate-versatile approach to robust antireflective and superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning property in varied environments // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017. Vol. 9 (39). P. 34367–34376.
5. Ma X., Shen B., Zhang L. et al. Porous superhydrophobic polymer/carbon composites for lightweight and self-cleaning EMI shielding application // *Composites Science and Technology*. 2018. Vol. 158. P. 86–93.
6. Yang Z., Wang L., Sun W., Liu G. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 401. P. 146–155.
7. Liu Y., Bai Y., Jin J. et al. Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 355. P. 1238–1244.
8. Liu Y., Li X., Jin J. et al. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 400. P. 498–505.
9. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
10. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Технологии получения и адаптации материалов для применения в Арктике // Тез. докл. сателлитной V Междунар. конф.-школы по химической технологии XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: Волгоградск. гос. техн. ун-т, 2016. С. 9–10.

11. Беспалов А.С., Нефедов Н.И., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Бузник В.М. Особенности гидрофобизации высокопористых керамических материалов с помощью фторолигомеров // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51.
12. Yin K., Du H., Dong X. et al. A simple way to achieve bioinspired hybrid wettability surface with micro/nanopatterns for efficient fog collection // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 14620–14626.
13. Sun Z., Liao T., Liu K. et al. Fly-Eye Inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures // *Small*. 2014. Vol. 10. P. 3001–3006.
14. Ou J., Hu W., Xue M. et al. Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 3101–3107.
15. 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.
16. Варченко Е.А., Курс М.Г. Щелевая коррозия алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей в морской воде // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-96-105.
17. Chen X., Gong Y., Suo X. et al. Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 356. P. 639–644.
18. Tesler A.B., Kim P., Kolle S. et al. Extremely durable biofouling-resistant metallic surfaces based on electrodeposited nanoporous tungstite films on steel // *Nature communications*. 2015. Vol. 6. P. 8649.
19. Tan C., Cai P., Xu L. et al. Fabrication of superhydrophobic surface with controlled adhesion by designing heterogeneous chemical composition // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 349. P. 516–523.
20. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings // *Langmuir*. 2018. Vol. 34 (24). P. 7059–7066.
21. Sheen Y.C., Huang Y.C., Liao C.S. et al. New approach to fabricate an extremely super-amphiphobic surface based on fluorinated silica nanoparticles // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2008. Vol. 46 (18). P. 1984–1990.
22. Xu Q.F., Wang J.N., Sanderson K.D. Organic-inorganic composite nanocoatings with superhydrophobicity, good transparency, and thermal stability // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (4). P. 2201–2209.
23. Gupta N., Kavya M.V., Singh Y.R.G. et al. Superhydrophobicity on transparent fluorinated ethylene propylene films with nano-protrusion morphology by Ar + O₂ plasma etching: Study of the degradation in hydrophobicity after exposure to the environment // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114 (16). P. 164307.
24. Gu H.Y., Qi Z.Y., Wu W. et al. Superhydrophobic polyimide films with high thermal endurance via UV photo-oxidation // *Express Polymer Letters*. 2014. Vol. 8 (8). P. 588–595.
25. Nguyen-Tri P., Nguyen T.A., Carriere P., Xuan C.N. Nanocomposite coatings: preparation, characterization, properties, and applications // *International Journal of Corrosion*. 2018. Vol. 2018. P. 1–19.
26. Wang F., Arai S., Endo M. Electrochemical preparation and characterization of nickel/ultra-dispersed PTFE composite films from aqueous solution // *Materials Transactions*. 2004. Vol. 45 (4). P. 1311–1316.
27. Darband Gh.B., Aliofkhazraei M., Khorsand S. et al. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13 (1). P. 1763–1802.
28. Toledano R., Mandler D. Electrochemical codeposition of thin gold nanoparticles/sol-gel nanocomposite films // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22 (13). P. 3943–3951.
29. Celia E., Darmanin T., Givenchy E. et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces // *Journal Colloid Interface Science*. 2013. Vol. 402. P. 1–18.

30. Duan Z., Zhao Z., Luo D. et al. A facial approach combining photosensitive sol-gel with self-assembly method to fabricate superhydrophobic TiO₂ films with patterned surface structure // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 360. P. 1030–1035.
31. Deng X., Mammen L., Butt H.J., Vollmer D. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating // *Science*. 2012. Vol. 335. P. 67–70.
32. Ahn B.K., Lee D.W., Israelachvili J.N., Waite J.H. Surface-initiated self-healing of polymers in aqueous media // *Nature Materials*. 2014. Vol. 13. P. 867–872.
33. Qin L., Chen N., Zhou X., Pan Q. A superhydrophobic aerogel with robust self-healability // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6. P. 4424–4431.
34. Golovin K., Boban M., Mabry J.M., Tuteja A. Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 11212–11223.
35. Huang X., Kong X., Cui Y. et al. Durable superhydrophobic materials enabled by abrasion-triggered roughness regeneration // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 336. P. 633–639.
36. Wang Z., Shen X., Qian T. et al. Facile fabrication of a PDMS@stearic acid-kaolin coating on lignocellulose composites with superhydrophobicity and flame retardancy // *Materials Science*. 2018. Vol. 11. P. 727.
37. Lu Y., Sathasivam S., Song J. et al. Repellent materials. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil // *Science*. 2015. Vol. 347 (6226). P. 1132–1135.
38. Ling X.Y., Phang I.Y., Vancso G.J. et al. Stable and transparent superhydrophobic nanoparticle films // *Langmuir*. 2009. Vol. 25 (5). P. 3260–3263.
39. 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: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.
40. Xu L., Karunakaran R.G., Guo J., Yang S. Transparent superhydrophobic surfaces from one-step centrifugation of hydrophobic nanoparticles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4 (2). P. 1118–1125.
41. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // *Труды ВИАМ*. 2019. № 6 (78). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
42. Ogihara H., Xie J., Okagaki J., Saji T. Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency // *Langmuir*. 2012. Vol. 28 (10). P. 4605–4608.
43. Su C., Li J., Geng H. et al. Fabrication of an optically transparent super-hydrophobic surface via embedding nano-silica // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253 (5). P. 2633–2636.
44. Zhang J., Li B., Wu L., Wang A. Facile preparation of durable and robust superhydrophobic textiles by dip coating in nanocomposite solution of organosilanes // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49. P. 11509–11511.
45. Cook K.T., Tettey K.E., Bunch R.M. et al. One-step index-tunable antireflection coatings from aggregated silica nanoparticles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4 (12). P. 6426–6431.
46. Lee D., Rubner M.F., Cohen R.E. All-nanoparticle thin-film coatings // *Nano Letters*. 2006. Vol. 6 (10). P. 2305–2312.
47. Goswami D., Medda S.K., De G. Superhydrophobic films on glass surface derived from trimethylsilanized silica gel nanoparticles // *ACS applied materials & interfaces*. 2011. Vol. 3 (9). P. 3440–3447.
48. Piscitellia F., Tescione F., Mazzolaa L. et al. On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 472. P. 71–81.
49. Naderizadeh S., Athanassiou A., Bayer I.S. Interfacing superhydrophobic silica nanoparticle films with graphene and thermoplastic polyurethane for wear/abrasion resistance // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 519. P. 285–295.

50. Wang X., Zeng J., Yu X., Zhang Y. Superamphiphobic coatings with polymer-wrapped particles: enhancing water harvesting // *Journal of Materials Chemistry*. 2019. Vol. 7. P. 5426–5433.
51. Wooh S., Huesmann H., Tahir M.N. et al. Synthesis of mesoporous supraparticles on superamphiphobic surfaces // *Advanced material*. 2015. Vol. 27 (45). P. 7338–7343.
52. Zhua Q., Lic B., Li S. et al. Durable superamphiphobic coatings with high static and dynamic repellency towards liquids with low surface tension and high viscosity // *Progress in Organic Coatings*. 2022. Vol. 173. P. 107145.
53. Lu Z., Xu L., He Y., Zhou J. One-step facile route to fabricate functionalized nano-silica and silicone sealant based transparent superhydrophobic coating // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 692. P. 137560.
54. Zhang J., Liu S., Huang Y. et al. Durable fluorinated-SiO₂/epoxy superhydrophobic coatings on polycarbonate with strong interfacial adhesion enhanced by solvent-induced crystallization // *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 150. P. 106002.
55. Wang X., Ding H., Sun S., Zhang H. et al. Preparation of a temperature-sensitive superhydrophobic self-cleaning SiO₂-TiO₂@PDMS coating with photocatalytic activity // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 408. P. 126853.
56. Verma J., Nigam S., Sinha S., Bhattacharya A. Development of polyurethane based anti-scratch and anti-algal coating formulation with silica-titania core-shell nanoparticles // *Vacuum*. 2018. Vol. 153. P. 24–34.
57. Zhang F., Qian H., Wang L. et al. Superhydrophobic carbon nanotubes/epoxy nanocomposite coating by facile one-step spraying // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 341. P. 15–23.
58. Shen Y., Cai Z., Tao J. et al. Multi-type nanoparticles in superhydrophobic PU-based coatings towards self-cleaning, self-healing and mechanochemical durability // *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 159. P. 106451.
59. Lia B., Zhang J. Durable and self-healing superamphiphobic coatings repellent even to hot liquids // *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52. P. 2744–2747.
60. Li H., Qu M., Sun Z. et al. Facile Fabrication of a hierarchical superhydrophobic coating with aluminate coupling agent modified kaolin // *Journal of Nanomaterials*. 2013. Art. ID 497216. P. 5.
61. Qu M., Liu S., He J. et al. Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion-resistance properties from kaolin and polyvinylchloride // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 410. P. 299–307.
62. Wu B., Lyu J., Peng C. et al. Inverse infusion processed hierarchical structure towards superhydrophobic coatings with ultrahigh mechanical robustness // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 387. P. 124066.
63. Penna M.O., Silva A.A., Rosário F.F. et al. Organophilic nano-alumina for superhydrophobic epoxy coatings // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 255. P. 123543.
64. Yuan Z., Bin J., Wang X. et al. Preparation of a polydimethylsiloxane (PDMS)/CaCO₃ based superhydrophobic coating // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 254. P. 97–103.
65. Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezza A.O., Al-Hussain S. Characterization of superhydrophobic epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate nanoparticles // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 101. P. 577–586.
66. Wang P., Yang Y., Wang H., Wang H. Fabrication of super-robust and nonfluorinated superhydrophobic coating based on diatomaceous earth // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 362. P. 90–96.
67. Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A. et al. An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2018. Vol. 35. P. 42–50.
68. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects // *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 112–113. P. 75–93.
69. Cavallaro G., Lazzara G., Milioto S. et al. Nanohydrogel formation within the halloysite lumen for triggered and sustained release // *ACS applied materials & interfaces*. 2018. Vol. 10 (9). P. 8265–8273.
70. Wang J., Zhang L., Li C. Superhydrophobic and mechanically robust polysiloxane composite coatings containing modified silica nanoparticles and PS-grafted halloysite nanotubes // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 52. P. 56–65.

71. John B., Rajimol P.R., Rajan T.P.D., Sahoo S.K. Design and fabrication of nano textured superhydrophobic and anti-corrosive silane-grafted ZnO/bio-based polyurethane bilayer coating // *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 451. P. 129036.

Reference

1. Zheng Y., Gao X., Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter Journal*, 2007, vol. 3, pp. 178–182.
2. Xi J., Jiang L. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47 (17), pp. 6354–6357.
3. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, vol. 202, pp. 1–8.
4. Ren T., He J. Substrate-versatile approach to robust antireflective and superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning property in varied environments. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9 (39), pp. 34367–34376.
5. Ma X., Shen B., Zhang L. et al. Porous superhydrophobic polymer/carbon composites for lightweight and self-cleaning EMI shielding application. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 158, pp. 86–93.
6. Yang Z., Wang L., Sun W., Liu G. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 401, pp. 146–155.
7. Liu Y., Bai Y., Jin J. et al. Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 1238–1244.
8. Liu Y., Li X., Jin J. et al. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 400, pp. 498–505.
9. Buznik V.M., Kablov E.N., Koshurina A.A. *Scientific and technical problems of the development of the Arctic*. Moscow: Nauka, 2015, pp. 275–285.
10. Buznik V.M., Kablov E.N. Technologies for obtaining and adapting materials for use in the Arctic. *Reports of satellite V Int. conf.-school on Chemical Technology of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Volgograd: Volgograd State Tech. Univ., 2016, pp. 9–10.
11. Bespalov A.S., Nefedov N.I., Deev I.S., Kurshev E.V., Lonsky S.L., Buznik V.M. Features of hydrophobization of high-porous ceramic materials using fluoroligomers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51.
12. Yin K., Du H., Dong X. et al. A simple way to achieve bioinspired hybrid wettability surface with micro/nanopatterns for efficient fog collection. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 14620–14626.
13. Sun Z., Liao T., Liu K. et al. Fly-Eye Inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 3001–3006.
14. Ou J., Hu W., Xue M. et al. Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, vol. 5, pp. 3101–3107.
15. 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.
16. Varchenko E.A., Kurs M.G. Crevice corrosion of aluminum alloys and stainless steel in marine water. *Trudy VIAM*, 2018, no. 7 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-96-105.
17. Chen X., Gong Y., Suo X. et al. Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 356, pp. 639–644.
18. Tesler A.B., Kim P., Kolle S. et al. Extremely durable biofouling-resistant metallic surfaces based on electrodeposited nanoporous tungstite films on steel. *Nature communications*, 2015, vol. 6, p. 8649.
19. Tan C., Cai P., Xu L. et al. Fabrication of superhydrophobic surface with controlled adhesion by designing heterogeneous chemical composition. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 349, pp. 516–523.

20. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 2018, vol. 34 (24), pp. 7059–7066.
21. Sheen Y.C., Huang Y.C., Liao C.S. et al. New approach to fabricate an extremely superamphiphobic surface based on fluorinated silica nanoparticles. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2008, vol. 46 (18), pp. 1984–1990.
22. Xu Q.F., Wang J.N., Sanderson K.D. Organic-inorganic composite nanocoatings with superhydrophobicity, good transparency, and thermal stability. *ACS Nano*, 2010, vol. 4 (4), pp. 2201–2209.
23. Gupta N., Kavya M.V., Singh Y.R.G. et al. Superhydrophobicity on transparent fluorinated ethylene propylene films with nano-protrusion morphology by Ar + O₂ plasma etching: Study of the degradation in hydrophobicity after exposure to the environment. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114 (16), p. 164307.
24. Gu H.Y., Qi Z.Y., Wu W. et al. Superhydrophobic polyimide films with high thermal endurance via UV photo-oxidation. *Express Polymer Letters*, 2014, vol. 8 (8), pp. 588–595.
25. Nguyen-Tri P., Nguyen T.A., Carriere P., Xuan C.N. Nanocomposite coatings: preparation, characterization, properties, and applications. *International Journal of Corrosion*, 2018, vol. 2018, pp. 1–19.
26. Wang F., Arai S., Endo M. Electrochemical preparation and characterization of nickel/ultra-dispersed PTFE composite films from aqueous solution. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45 (4), pp. 1311–1316.
27. Darband Gh.B., Aliofkhazraei M., Khorsand S. et al. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13 (1), pp. 1763–1802.
28. Toledano R., Mandler D. Electrochemical codeposition of thin gold nanoparticles/sol-gel nanocomposite films. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22 (13), pp. 3943–3951.
29. Celia E., Darmanin T., Givenchy E. et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal Colloid Interface Science*, 2013, vol. 402, pp. 1–18.
30. Duan Z., Zhao Z., Luo D. et al. A facial approach combining photosensitive sol-gel with self-assembly method to fabricate superhydrophobic TiO₂ films with patterned surface structure. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 360, pp. 1030–1035.
31. Deng X., Mammen L., Butt H.J., Vollmer D. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*, 2012, vol. 335, pp. 67–70.
32. Ahn B.K., Lee D.W., Israelachvili J.N., Waite J.H. Surface-initiated self-healing of polymers in aqueous media. *Nature Materials*, 2014, vol. 13, pp. 867–872.
33. Qin L., Chen N., Zhou X., Pan Q. A superhydrophobic aerogel with robust self-healability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, pp. 4424–4431.
34. Golovin K., Boban M., Mabry J.M., Tuteja A. Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 11212–11223.
35. Huang X., Kong X., Cui Y. et al. Durable superhydrophobic materials enabled by abrasion-triggered roughness regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 336, pp. 633–639.
36. Wang Z., Shen X., Qian T. et al. Facile fabrication of a PDMS@stearic acid-kaolin coating on lignocellulose composites with superhydrophobicity and flame retardancy. *Materials Science*, 2018, vol. 11, p. 727.
37. Lu Y., Sathasivam S., Song J. et al. Repellent materials. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. *Science*, 2015, vol. 347 (6226), pp. 1132–1135.
38. Ling X.Y., Phang I.Y., Vancso G.J. et al. Stable and transparent superhydrophobic nanoparticle films. *Langmuir*, 2009, vol. 25 (5), pp. 3260–3263.
39. 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: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.

40. Xu L., Karunakaran R.G., Guo J., Yang S. Transparent superhydrophobic surfaces from one-step centrifugation of hydrophobic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4 (2), pp. 1118–1125.
41. Pykhtin A.A., Simonov-Emelyanov I.D. Effect of nano and ultradispersed silica particles (SiO₂) on the impact strength of epoxy polymers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 6 (78), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
42. Ogihara H., Xie J., Okagaki J., Saji T. Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency. *Langmuir*, 2012, vol. 28 (10), pp. 4605–4608.
43. Su C., Li J., Geng H. et al. Fabrication of an optically transparent super-hydrophobic surface via embedding nano-silica. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253 (5), pp. 2633–2636.
44. Zhang J., Li B., Wu L., Wang A. Facile preparation of durable and robust superhydrophobic textiles by dip coating in nanocomposite solution of organosilanes. *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, pp. 11509–11511.
45. Cook K.T., Tettey K.E., Bunch R.M. et al. One-step index-tunable antireflection coatings from aggregated silica nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4 (12), pp. 6426–6431.
46. Lee D., Rubner M.F., Cohen R.E. All-nanoparticle thin-film coatings. *Nano Letters*, 2006, vol. 6 (10), pp. 2305–2312.
47. Goswami D., Medda S.K., De G. Superhydrophobic films on glass surface derived from trimethylsilanized silica gel nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, vol. 3 (9), pp. 3440–3447.
48. Piscitellia F., Tescioneb F., Mazzolaa L. et al. On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 472, pp. 71–81.
49. Naderizadeh S., Athanassiou A. Bayer I.S. Interfacing superhydrophobic silica nanoparticle films with graphene and thermoplastic polyurethane for wear/abrasion resistance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 519, pp. 285–295.
50. Wang X., Zeng J., Yu X., Zhang Y. Superamphiphobic coatings with polymer-wrapped particles: enhancing water harvesting. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, vol. 7, pp. 5426–5433.
51. Wooh S., Huesmann H., Tahir M.N. et al. Synthesis of mesoporous supraparticles on superamphiphobic surfaces. *Advances material*, 2015, vol. 27 (45), pp. 7338–7343.
52. Zhua Q., Lic B., Li S. et al. Durable superamphiphobic coatings with high static and dynamic repellency towards liquids with low surface tension and high viscosity. *Progress in Organic Coatings*, 2022, vol. 173, p. 107145.
53. Lu Z., Xu L., He Y., Zhou J. One-step facile route to fabricate functionalized nano-silica and silicone sealant based transparent superhydrophobic coating. *Thin Solid Films*, 2019, vol. 692, p. 137560.
54. Zhang J., Liu S., Huang Y. et al. Durable fluorinated-SiO₂/epoxy superhydrophobic coatings on polycarbonate with strong interfacial adhesion enhanced by solvent-induced crystallization. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 150, p. 106002.
55. Wang X., Ding H., Sun S., Zhang H. et al. Preparation of a temperature-sensitive superhydrophobic self-cleaning SiO₂-TiO₂@PDMS coating with photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 408, p. 126853.
56. Verma J., Nigam S., Sinha S., Bhattacharya A. Development of polyurethane based anti-scratch and anti-algal coating formulation with silica-titania core-shell nanoparticles. *Vacuum*, 2018, vol. 153, pp. 24–34.
57. Zhang F., Qian H., Wang L. et al. Superhydrophobic carbon nanotubes/epoxy nanocomposite coating by facile one-step spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 341, pp. 15–23.
58. Shen Y., Cai Z., Tao J. et al. Multi-type nanoparticles in superhydrophobic PU-based coatings towards self-cleaning, self-healing and mechanochemical durability. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 159, p. 106451.

59. Lia B., Zhang J. Durable and self-healing superamphiphobic coatings repellent even to hot liquids. *Chemical Communications*, 2016, vol. 52, pp. 2744–2747.
60. Li H., Qu M., Sun Z. et al. Facile Fabrication of a hierarchical superhydrophobic coating with aluminate coupling agent modified kaolin. *Journal of Nanomaterials*, 2013, art. ID 497216, p. 5.
61. Qu M., Liu S., He J. et al. Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion-resistance properties from kaolin and polyvinylchloride. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 410, pp. 299–307.
62. Wu B., Lyu J., Peng C. et al. Inverse infusion processed hierarchical structure towards superhydrophobic coatings with ultrahigh mechanical robustness. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 387, p. 124066.
63. Penna M.O., Silva A.A., Rosário F.F. et al. Organophilic nano-alumina for superhydrophobic epoxy coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 255, p. 123543.
64. Yuan Z., Bin J., Wang X. et al. Preparation of a polydimethylsiloxane (PDMS)/CaCO₃ based superhydrophobic coating. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 254, pp. 97–103.
65. Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezza A.O., Al-Hussain S. Characterization of superhydrophobic epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 101, pp. 577–586.
66. Wang P., Yang Y., Wang H., Wang H. Fabrication of super-robust and nonfluorinated superhydrophobic coating based on diatomaceous earth. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 362, pp. 90–96.
67. Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A. et al. An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2018, vol. 35, pp. 42–50.
68. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 2015, vol. 112–113, pp. 75–93.
69. Cavallaro G., Lazzara G., Milioto S. et al. Nanohydrogel formation within the halloysite lumen for triggered and sustained release. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, vol. 10 (9), pp. 8265–8273.
70. Wang J., Zhang L., Li C. Superhydrophobic and mechanically robust polysiloxane composite coatings containing modified silica nanoparticles and PS-grafted halloysite nanotubes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 52, pp. 56–65.
71. John B., Rajimol P.R., Rajan T.P.D., Sahoo S.K. Design and fabrication of nano textured superhydrophobic and anti-corrosive silane-grafted ZnO/bio-based polyurethane bilayer coating. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 451, p. 129036.

Информация об авторах

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

Железняк Вячеслав Геннадьевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Vyacheslav G. Zheleznyak, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 26.12.2022; получена после доработки 20.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.02.2023.

The article was submitted 26.12.2022; received in revised form 20.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 20.02.2023.

Научная статья

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-111-123

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ РАДИУСНЫХ ЗОН МОНОЛИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА РАДИУСНОЙ ФАЗИРОВАННОЙ РЕШЕТКОЙ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ОПРАВКОЙ

А.С. Бойчук¹, И.А. Диков¹, В.Ю. Чертищев¹, А.С. Генералов¹, М.А. Горбовец¹

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

Аннотация. Статья посвящена неразрушающему контролю радиусных зон монолитных конструкций из углепластика. Авторами предложен способ ручного ультразвукового контроля с помощью радиусной фазированной решетки и специальной оправки. Предложенный способ позволяет проводить неразрушающий контроль радиусных зон с различными радиусами и углами сгиба конструкций с внутренней стороны без погружения объекта контроля в емкость с водой. Способ позволяет выявлять в радиусных зонах плоскостные дефекты типа посторонних включений и пустот диаметром от 3 мм с отношением сигнал/шум более 10 дБ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углепластик, радиусные зоны, неразрушающий контроль, ультразвуковой эхо-импульсный метод, фазированные решетки

Для цитирования: Бойчук А.С., Диков И.А., Чертищев В.Ю., Генералов А.С., Горбовец М.А. Ультразвуковой контроль радиусных зон монолитных конструкций из углепластика радиусной фазированной решеткой и специальной оправкой // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-111-123.

Scientific article

ULTRASONIC TESTING OF CFRP MONOLITH STRUCTURES RADIUS ZONES BY RADIUS PHASED ARRAY AND SPECIAL DEVICE

A.S. Boychuk¹, I.A. Dikov¹, V.Yu. Chertishchev¹, A.S. Generalov¹, M.A. Gorbovets¹

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 paper is devoted to nondestructive testing of CFRP monolithic structures radius zones. Manual ultrasonic testing technique by radius phased array and special device is proposed by the authors. Technique allows non-destructive testing of such zones with different radii and bending angles of structures from the inside without testing object immersing in a water container. Technique makes it possible to detect flat defects in radius zones such as extraneous inclusions and voids with diameter from 3 mm and a signal-to-noise ratio of more than 10 dB.

Keywords: fiber reinforced plastics (FRP), carbon fiber-reinforced plastics (CFRP), radius zone, non-destructive testing, ultrasonic pulse-echo method, phased array

For citation: Boychuk A.S., Dikov I.A., Chertishchev V.Yu., Generalov A.S., Gorbovets M.A. Ultrasonic testing of CFRP monolith structures radius zones by radius phased array and special device. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-111-123.

Введение

В настоящее время применение полимерных композиционных материалов (ПКМ), в особенности углепластиков, в деталях и конструкциях современной авиационной техники – один из эффективных способов снижения массы планера и обеспечения требуемых упруго-прочностных характеристик конструкций в заданных направлениях. Научными организациями совместно с предприятиями авиационной отрасли проводится большой объем работ по разработке новых ПКМ [1–5], отработке технологий изготовления из них различных деталей и элементов конструкций планера [6–8], а также по проведению различных видов испытаний [9–12]. На каждой из стадий – от разработки нового ПКМ до изготовления и применения его в деталях или конструкциях готового изделия – одним из важных этапов является проведение исследований по контролю качества изготовленной продукции методами неразрушающего контроля.

Как известно, в условиях производства ПКМ имеют место неправильно подобранные режимы формования; нарушения, допускаемые при выкладке слоев препрега и сборке пакета; сбои оборудования при формовании. При эксплуатации изделия из ПКМ постоянно находятся под воздействием механических нагрузок и климатических факторов. Все это приводит к появлению нарушений сплошности (дефектов) в ПКМ, которые могут оказывать влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики изделия. К основным типам дефектов слоистых пластиков можно отнести расслоения, пористость, включения, ударные повреждения.

В настоящее время для проведения неразрушающего контроля изделий из слоистых пластиков в основном применяют акустические, рентгеновские и тепловизионные методы контроля. Для неразрушающего контроля монолитных зон в деталях и конструкциях из ПКМ наибольшее применение находит ультразвуковой эхо-импульсный метод благодаря ряду своих преимуществ, таких как высокая чувствительность контроля (выявление дефектов от 2 мм), односторонний доступ к контролируемой детали и возможность определения глубины расположения дефектов.

Основной сложностью контроля монолитных конструкций из ПКМ ультразвуковым эхо-импульсным методом в настоящее время является проведение контроля зон с радиусными переходами. Основная сложность заключается в первую очередь в создании акустического контакта и обеспечении перпендикулярности ввода ультразвуковых колебаний (это необходимо при контроле слоистых пластиков) относительно радиусной поверхности объекта контроля. На рис. 1 [13] проиллюстрированы некоторые элементы конструкций с радиусными зонами.

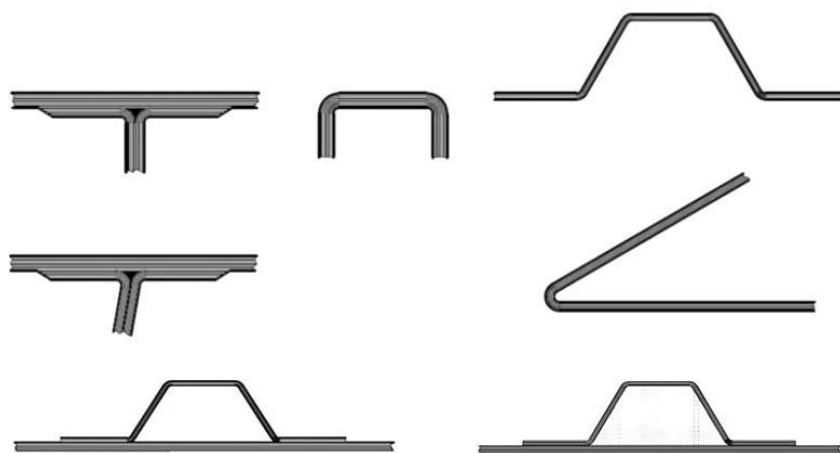


Рис. 1. Типовые элементы конструкций с радиусными зонами

В ультразвуковом неразрушающем контроле в последнее время стали все чаще внедряться ультразвуковые фазированные решетки (ФР), которые представляют собой многоэлементные пьезоэлектрические преобразователи, пьезоэлементы которых могут по-разному размещаться в корпусе преобразователя, тем самым формируя необходимый фронт ультразвуковой волны [14]. При ультразвуковом контроле конструкций из ПКМ наибольшее применение находят линейные ФР со схемой размещения пьезоэлектрических элементов вдоль одной линии [14], которые широко используются при контроле плоских и криволинейных конструкций с относительно небольшой кривизной поверхности [15–19]. Менее распространенными являются радиусные ФР, где пьезоэлементы решетки располагаются по сектору определенного радиуса R (рис. 2), которые используются для проведения контроля радиусных зон.



Рис. 2. Вид радиусных фазированных решеток

Основная сложность при проведении контроля радиусными ФР заключается в создании акустического контакта и обеспечении необходимого расстояния между элементами ФР и поверхностью ввода ультразвуковых волн в контролируемое изделие. В настоящее время уже известно несколько оправок для решения данных задач. Так, в работе [13] описано применение иммерсионной оправки фирмы Olympus для контроля радиусных зон совместно с радиусными ФР. Данная оправка позволяет позиционировать радиусную ФР как на внутренней, так и на внешней поверхности (рис. 3). Однако у такой оправки наблюдаются следующие недостатки:

- необходимость погружения контролируемой детали в емкость с водой (иммерсионный контроль);
- возможность контроля деталей только с углом сгиба 90 градусов.



Рис. 3. Иммерсионная оправка для радиусной фазированной решетки фирмы Olympus

В работе [20] предложено устранить первый недостаток с помощью локальной иммерсионной ванны либо призм из аквалена или полистирола (рис. 4). Однако данные решения не позволяют устранить второй недостаток, а также под каждый радиус R необходимо изготавливать отдельную призму.



Рис. 4. Контроль радиусными фазированными решетками с помощью локальной иммерсионной ванны (а) либо призм из аквалена (б) или полистирола (в)

В данной статье приведены результаты ультразвуковых исследований конструктивно-подобных образцов (КПО) из углепластика с радиусными зонами при использовании радиусной ФР и специально разработанной оправки, позволяющей проводить ручной контроль радиусных зон различных конструкций из ПКМ без погружения в воду.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.3. «Методы неразрушающих исследований и контроля» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

Материалы и методы

Для проведения ультразвуковых исследований из углепластика методом автоклавного формования изготовлены КПО, которые имитировали типовые конструкции с радиусными зонами при различных углах сгиба: 90, 120 и 80 градусов. Кроме того, образцы выполняли с разными внутренними радиусами сгиба – от 3 до 7 мм. В образцах создавали искусственные дефекты трех типов:

- из фрагментов фторопластовых пленок толщиной 40 мкм диаметром 3, 4 и 5 мм;
- из пустот, образованных путем закладывания силиконовых вкладок с последующим их удалением после формования диаметром 3, 4 и 5 мм;
- из пакетов, состоящих из двух слоев бумажной салфетки диаметром 3, 4, 5 и 7 мм (далее будет указываться именно этот размер искусственного дефекта данного типа) с толщиной одного слоя от 25 до 40 мкм, заложенных между двумя слоями полиимидного скотча толщиной 50 мкм и диаметром на 1,5–2 мм больше, чем диаметр дефекта из бумажной салфетки.

В качестве оборудования для проведения ультразвуковых исследований использовали ультразвуковой дефектоскоп OmniScan MX с радиусной фазированной решеткой 5CC10.2-16-R1 радиусом $R = 10,2$ мм и датчиком пути Encoder (Olympus NDT). Анализ результатов исследования проводили в программе TomoView Lite Analysis.

Для радиусной ФР разработана модель (рис. 5) и изготовлена экспериментальная оправка для позиционирования и создания акустического контакта между объектом контроля и радиусной ФР.

Оправка предназначена для контроля с внутренней стороны радиусной зоны и работает по принципу *waterbox* как с линейной ФР [22–25]. Основная составляющая конструкции приспособления – локальная иммерсионная ванна, представляющая собой загерметизированный корпус заполненный водой с эластичной мембраной на протовоположном радиусной ФР конце оправки. Немоловажными элементами конструкции оправки являются системы позиционирования радиусной ФР относительно поверхности объекта контроля, поэтому необходимо обеспечить такое расположение ФР относительно радиусной зоны объекта контроля, при котором будет выполняться условие, проиллюстрированное на рис. 6. При этих условиях фронт ультразвуковой волны

радиусной ФР будет распространяться перпендикулярно поверхности ввода (поверхности радиусной зоны), а на экране В-скана дефектоскопа будет наблюдаться равномерный образ эхо-сигналов от поверхности ввода в объект контроля.

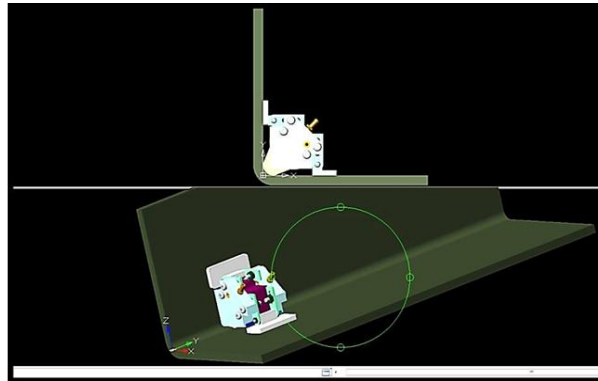


Рис. 5. Разработанная модель оправки для контроля радиусных зон

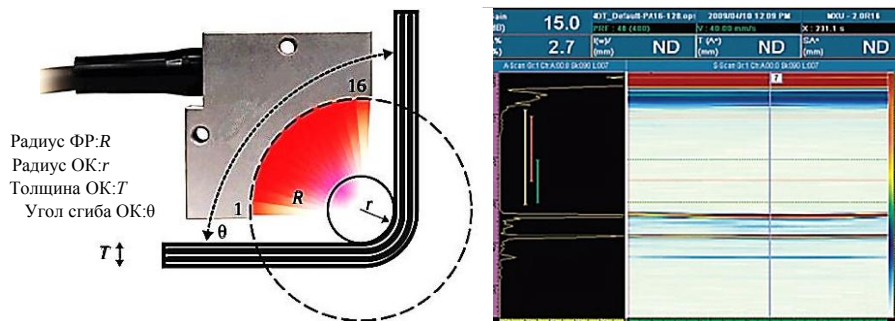


Рис. 6. Необходимое условие расположения радиусной фазированной решетки (ФР) относительно поверхности радиусной зоны объекта контроля (ОК)

Кроме того, данная конструкция должна подстраиваться под различный диапазон радиусов r контролируемой поверхности и под разные углы сгиба θ .

Исследования проводили ультразвуковым эхо-импульсным методом контактным способом. В качестве контактной жидкости между оправкой и поверхностью объекта контроля использовали дистиллированную воду.

Результаты и обсуждение

Контроль радиусных зон с углом сгиба 90 градусов (с внутренней стороны) с разными внутренними радиусами

Основные типы конструкций с радиусными зонами (стрингер, лонжерон и др.) в большинстве случаев имеют угол сгиба 90 градусов. Поэтому первоначально исследования с разработанной оправкой и радиусной ФР проводили на образцах с таким углом сгиба. Исследования проводили на КПО стрингерной панели и заготовок для испытания на изгиб изогнутой балки. Настройку чувствительности дефектоскопа осуществляли по фрагментам фторопластовой пленки – искусственному дефекту первого типа диаметром 5 мм, заложенному в КПО № 1 толщиной 6,8 мм и радиусом сгиба внутренней поверхности 6,5 мм. Временную регулировку чувствительности (ВРЧ) устанавливали таким образом, чтобы амплитуда эхо-сигналов от искусственных дефектов в виде фрагментов фторопластовой пленки составляла $80 \pm 10\%$. На рис. 7 в виде А-, В- и С-сканов представлены результаты сканирования КПО № 1 без использования фокусировки по глубине. В табл. 1 представлены результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов от искусственных дефектов к амплитуде эхо-сигналов структурного шума в КПО № 1.

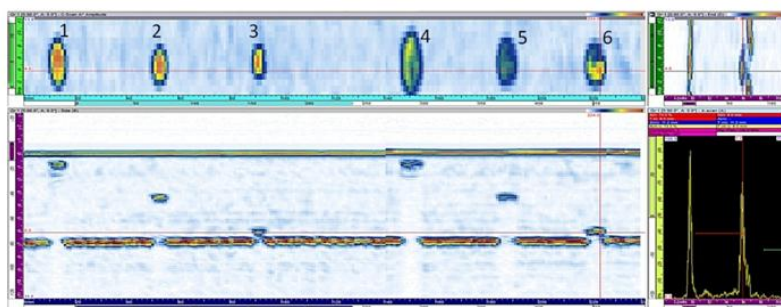


Рис. 7. А-, В- и С-сканы при сканировании конструктивно-подобного образца № 1

Таблица 1

**Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов
от искусственных дефектов диаметром 5 мм к амплитуде эхо-сигналов
структурного шума в конструктивно-подобном образце № 1**

Условный номер дефекта	Глубина залегания дефекта по показаниям дефектоскопа, мм	Отношение максимальной амплитуды эхо-сигнала от дефекта к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, дБ
<i>Искусственные дефекты первого типа</i>		
1	0,8	19,8
2	3,4	19,4
3	6,1	19,3
<i>Искусственные дефекты третьего типа</i>		
4	0,8	16,8
5	3,4	14,2
6	6,1	18,1

По результатам, приведенным на рис. 7 и в табл. 1, можно сделать следующие выводы:

- искусственные дефекты первого типа при сканировании выявляются так же стабильно как и в процессе настройки ВРЧ (в статике);
- искусственные дефекты третьего типа выявляются хуже дефектов первого типа, но с достаточным отношением «сигнал/шум», чтобы быть обнаруженными как при настройке чувствительности по искусственным дефектам третьего типа, так и при настройке по искусственным дефектам первого типа;
- равномерность поверхностного сигнала свидетельствует о хорошем акустическом контакте и правильном позиционировании радиусной ФР относительно радиусной поверхности КПО № 1.

При настройке на КПО № 1 по искусственным дефектам первого типа просканировано еще два КПО:

- КПО № 2 толщиной 6,8 мм, с внутренним радиусом 6,5 мм и с искусственными дефектами второго и третьего типов;
- КПО № 3 стрингерной панели с радиусами поверхностей ввода 3, 5 и 7 мм и искусственными дефектами первого, второго и третьего типов.

Систему позиционирования в ручную подстраивали под каждый радиус, при этом в настройке дефектоскопа менялась только «задержка в призме», так как менялся путь по воде от элементов решетки до поверхности ввода ультразвуковой волны в объект контроля. Результаты сканирования КПО № 2 и № 3 в виде А-, В- и С-сканов представлены на рис. 8 и 9. Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов от искусственных дефектов к амплитуде эхо-сигналов структурного шума представлены в табл. 2 и 3.

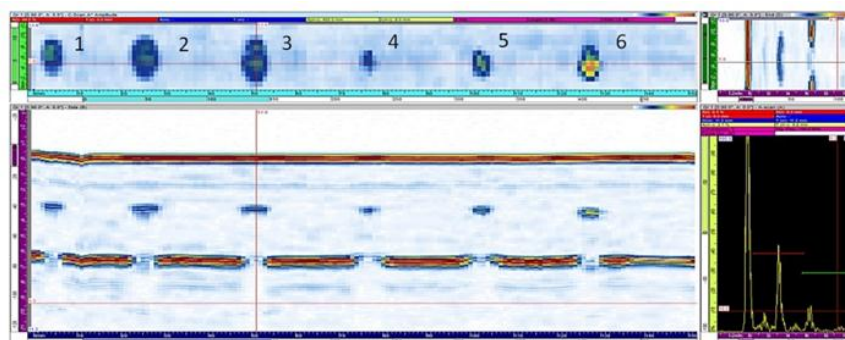


Рис. 8. А-, В- и С-сканы при сканировании конструктивно-подобного образца № 2

Таблица 2

**Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов
от искусственных дефектов к амплитуде эхо-сигналов
структурного шума в конструктивно-подобном образце № 2**

Условный номер дефекта	Диаметр искусственно- го дефекта, мм	Глубина залегания дефекта по показани- ям дефектоскопа, мм	Отношение максимальной амплитуды эхо-сигнала от дефекта к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, дБ
<i>Искусственные дефекты третьего типа</i>			
1	3	3,1	14,0
2	4	3,1	13,4
3	5	3,2	13,8
<i>Искусственные дефекты второго типа</i>			
4	3	3,4	12,1
5	4	3,4	14,4
6	5	3,5	19,2

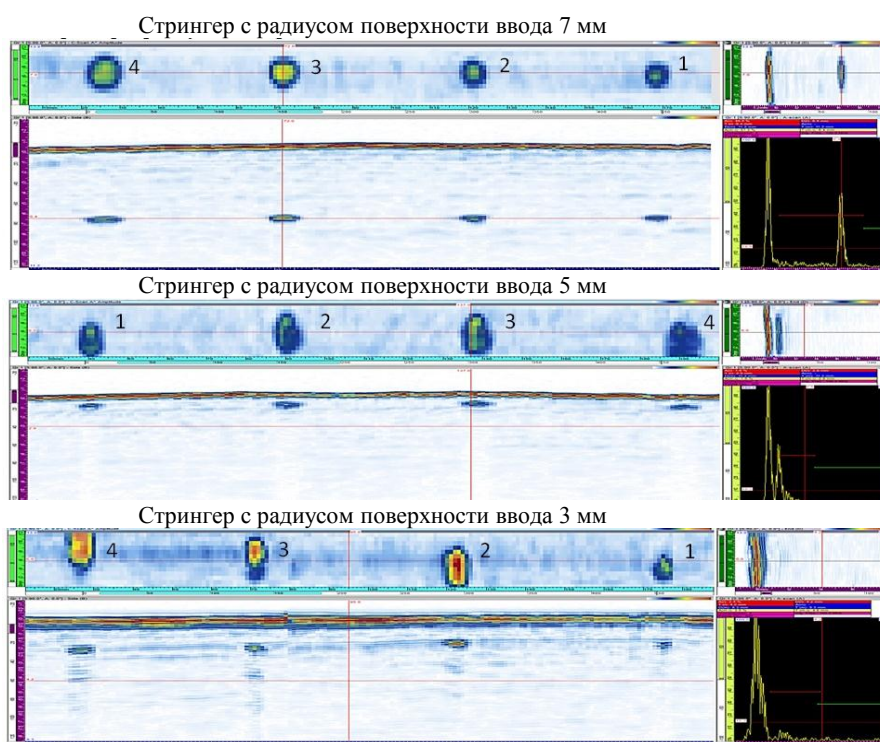


Рис. 9. А-, В- и С-сканы при сканировании конструктивно-подобного образца № 3

**Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов
от искусственных дефектов к амплитуде эхо-сигналов
структурного шума в конструктивно-подобном образце № 3**

Условный номер дефекта	Диаметр искусственного дефекта, мм	Глубина залегания дефекта по показаниям дефектоскопа, мм	Отношение максимальной амплитуды эхо-сигнала от дефекта к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, дБ
<i>Стрингер с радиусом поверхности ввода 6,4 мм и искусственным дефектом третьего типа</i>			
1	3	6,2	11,2
2	4	6,5	11,9
3	5	6,4	13,3
4	7	6,4	12,4
<i>Стрингер с радиусом поверхности ввода 5 мм и искусственным дефектом третьего типа</i>			
1	3	0,8	12,9
2	4	0,9	13,0
3	5	0,9	15,0
4	7	0,9	11,6
<i>Стрингер с радиусом поверхности ввода 3 мм и искусственным дефектом первого типа</i>			
1	3	1,8	8,4
2	4	1,8	13,9
3	5	2,0	13,5
4	7	2,0	13,5

Как видно из результатов исследований, представленных на рис. 8, 9 и в табл. 2, 3, радиусной ФР с разработанной оправкой возможно проводить контроль радиусных зон с радиусами поверхности ввода от 3 до 7 мм за счет гибкости подстройки используемого приспособления. Из данных, полученных по отношению «сигнал/шум», представленных в табл. 2 и 3, в КПО № 2 и № 3 разные типы искусственных дефектов выявляются при настройке на отражатели в виде искусственных дефектов первого типа. Следует отметить, что некоторые дефекты (пустоты) получены неидеальной плоской формы, но тем не менее все равно выявляются.

*Контроль радиусных зон с углом сгиба,
отличающимся от 90 градусов (с внутренней стороны)*

Помимо конструкций с радиусными переходами с углами сгиба 90 градусов, очень часто встречаются конструкции, имеющие радиусные зоны с углом сгиба, несколько отличающимся от 90 градусов. Разработанная оправка для радиусной ФР позволяет подстраиваться под контроль таких зон благодаря имеющейся системе позиционирования. Для проверки работоспособности оправки проведены исследования на КПО № 4 и № 5 с радиусными зонами с углами сгиба 80 и 120 градусов и радиусом сгиба 6,5 мм. На рис. 10 и 11 представлены результаты сканирования КПО № 4 и № 5 в виде А-, В- и С-сканов. Проведены также замеры отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов от искусственных дефектов к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, результаты которых представлены в табл. 4 и 5. При сканировании КПО № 4 в зонах расположения искусственных дефектов обнаружена и локальная пористость.

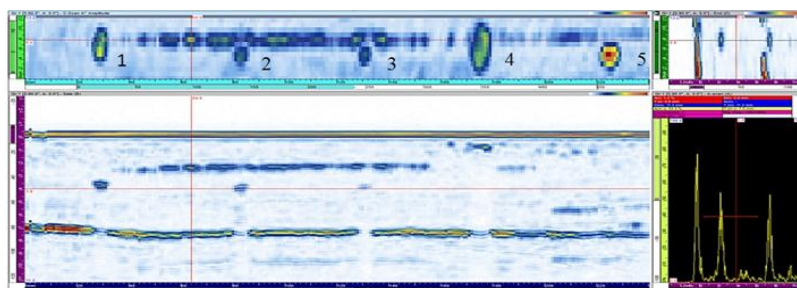


Рис. 10. А-, В- и С-сканы при сканировании конструктивно-подобного образца № 4

Таблица 4

**Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов
от искусственных дефектов третьего типа к амплитуде эхо-сигналов
структурного шума в конструктивно-подобном образце № 4**

Условный номер дефекта	Диаметр искусственного дефекта, мм	Глубина залегания дефекта по показаниям дефектоскопа, мм	Отношение максимальной амплитуды эхо-сигнала от дефекта к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, дБ
1	3	3,4	13,2
2	4	3,6	10,3
3	5	3,2	10,1
4	5	0,7	12,3
5	5	5,9	17,7

Примечание. В зоне дефектов 2 и 3 в образце наблюдалась локальная пористость на глубине 2,5 мм с эхо-сигналами амплитудой 40 %.

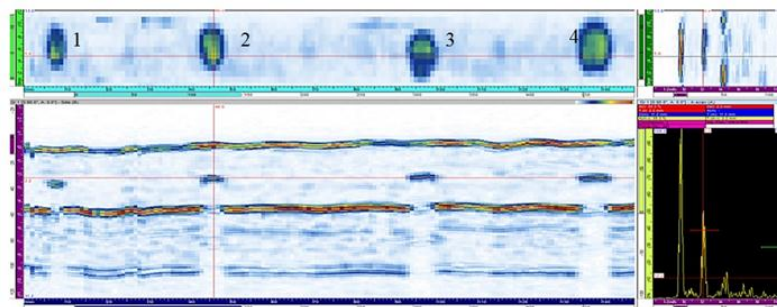


Рис. 11. А-, В- и С-сканы при сканировании конструктивно-подобного образца № 5

Таблица 5

**Результаты замеров отношений максимальных амплитуд эхо-сигналов
от искусственных дефектов третьего типа к амплитуде эхо-сигналов
структурного шума в конструктивно-подобном образце № 5**

Условный номер дефекта	Размер искусственного дефекта, мм	Глубина залегания дефекта по показаниям дефектоскопа, мм	Отношение максимальной амплитуды эхо-сигнала от дефекта к амплитуде эхо-сигналов структурного шума, дБ
1	3	2,6	12,4
2	4	2,4	13,4
3	5	2,4	12,6
4	7	2,4	12,9

Результаты проведенных исследований КПО № 4 и № 5 показывают хорошую выявляемость заложенных в КПО искусственных дефектов. Ровность образа поверхностного эхо-сигнала свидетельствует о правильном позиционировании радиусной ФР с оправкой относительно поверхности радиусной зоны КПО с углами сгиба, отличающимися от 90 градусов. Даже несмотря на небольшую волнистость поверхности КПО № 5, что заметно по образу поверхностного эхо-сигнала на В-скане (рис. 11), удается обеспечивать приемлемое качество акустического контакта.

Заключения

Проведены ультразвуковые исследования КПО из углепластика с радиусными зонами ручным контактным способом с использованием радиусной ФР и разработанной экспериментальной оправки для обеспечения акустического контакта между ФР и радиусной поверхностью ввода ультразвуковых волн в объект контроля. Результаты

исследований показали возможность ультразвукового контроля радиусных зон в конструкциях из ПКМ с помощью разработанной системы (радиусная ФР с оправкой) с выявлением дефектов типа посторонних включений и полостей с размером от 3 мм и более. Есть возможность контролировать конструкции с радиусными зонами как с углами сгиба 90 градусов, так и с углами, отличающимися от 90 градусов, а также с различными радиусами сгиба. Несомненным преимуществом контроля с использованием радиусной ФР и разработанной оправки является отсутствие необходимости погружать объект контроля в воду, а также гибкость подстройки позиционирования радиусной ФР относительно поверхности ввода ультразвуковых колебаний в объект контроля с разными радиусами сгиба.

Несмотря на полученные положительные результаты исследований, присутствуют и небольшие сложности при контроле радиусных зон с использованием разработанной оправки. Одной из них является не до конца оптимизированное регулирование системы позиционирования, т. е. приходится затрачивать некоторое время для подстройки системы позиционирования под нужные углы и радиусы сгиба. Ко второй можно отнести обеспечение стабильности акустического контакта между поверхностью объекта контроля и оправкой. Тем не менее все эти проблемы могут быть решены путем усовершенствования конструкции.

Список источников

1. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. № 7–8. С. 54–58.
3. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 05.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
4. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
5. Славин А.В., Силкин А.Н., Гриневич Д.В., Яковлев Н.О. Композиционные материалы с объемно-армированной структурой (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 8 (114). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.
6. Гончаров В.А., Тимошков П.Н., Усачева М.Н. Перспективы производства крупногабаритных авиационных деталей из полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 12 (106). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-55-62.
7. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
8. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 2. Автоматизированная выкладка волокон (AFP) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-117-127.
9. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. № 1. С. 15–21.

10. Баринов Д.Я. К выбору оптимальной толщины образца углепластика при измерениях теплопроводности импульсным методом // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.
11. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластике на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
12. Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносов А.О., Мараховский П.С. Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах // *Труды ВИАМ*. 2022. № 11 (117). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.
13. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С., Славин А.В. Ультразвуковой контроль радиусных зон конструкций из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-92-103.
14. Introduction to Phased Array Ultrasonic Technology Applications: R/D Tech Guideline. Quebec: R/D Tech inc., 2004. 368 p.
15. Бойчук А.С., Генералов А.С., Далин М.А., Диков И.А. Контроль монолитных деталей и конструкций авиационной техники, изготавливаемых из ПКМ, ультразвуковым методом неразрушающего контроля с использованием фазированных решеток // *Сб. трудов X Всерос. конф. «Основные тенденции, направления и перспективы развития методов неразрушающего контроля в аэрокосмической отрасли» (ТестМат)*. М.: ВИАМ, 2018. С. 18–31. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1063.pdf> (дата обращения: 06.12.2022).
16. Hopkins D., Neau G., Le Ber L. Advanced phased-array technologies for ultrasonic inspection of complex composite parts // *Smart Materials, Structures & NDT in Aerospace*. Montreal; Quebec, 2011. URL: https://www.ndt.net/article/ndtcanada2011/papers/109_Hopkins.pdf (дата обращения: 07.12.2022).
17. Lamarre A. Ultrasonic phased-array for aircraft maintenance. Amsterdam, 2009. URL: <https://ndt.aero/images/docs/UTPAfor%20maintenance.pdf> (дата обращения: 07.12.2022).
18. Brotherhood C.J., Drinkwater B.W., Freemantle R.J. An ultrasonic wheel-array sensor and its application to aerospace structures // *Insight*. 2003. Vol. 45. No. 11. P. 729–734. URL: http://https://www.researchgate.net/publication/239411267_An_ultrasonic_wheel-array_sensor_and_its_application_to_aerospace_structures (дата обращения: 07.12.2022).
19. Nageswaran C., Bird C.R. Phased array scanning of artificial and impact damage in carbon fibre reinforced plastic (CFRP) // *Insight*. 2006. Vol. 48. No. 3. P. 155–159. URL: https://www.ndt.net/article/insight/papers/insi_48_3_155.pdf (дата обращения: 07.12.2022).
20. Бойчук А.С. Разработка технологий неразрушающего контроля монолитных конструкций из углепластика с использованием ультразвуковых антенных решеток: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 203 с.
21. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 1. С. 7–17.
22. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Особенности УЗК-конструкций из углепластика с выпуклой поверхностью с использованием фазированных решеток и оправок типа Waterbox // *Контроль. Диагностика*. 2019. № 3. С. 14–21.
23. Rau E., Grauvogl E., Manzke H., Cyr P. Ultrasonic Phased Array Testing of Complex Aircraft Structures // *ECNDT*. 2006. Tu. 1.1.2. P. 1–17. URL: <https://www.ndt.net/article/ecndt2006/doc/Tu.1.1.2.pdf> (дата обращения: 07.12.2022).
24. Moles M. Portable Phased Array Applications // *3rd MENDT – Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition*. Bahrain, Manama, 2005. URL: <https://www.ndt.net/article/mendt2005/pdf/20.pdf> (дата обращения: 08.12.2022).
25. Kass D., Nelligan T., Henjes E. The Evolution and Benefits of Phased Array Technology for the Every Day Inspector // *9th European Conference on NDT*. Berlin, 2006. P. 1–6. URL: <https://www.ndt.net/article/ecndt2006/doc/P198.pdf> (дата обращения: 08.12.2022).

Referenes

1. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
2. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
3. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
4. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
5. Slavin A.V., Silkin A.N., Grinevich D.V., Yakovlev N.O. Composite materials with a 3D-reinforced structure (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.
6. Goncharov V.A., Timoshkov P.N., Usacheva M.N. Prospects of the production of large-sized aircraft parts from polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-55-62.
7. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 1. Automated Tape Laying (ATL). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 02, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
8. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 2. Automated Fiber Placement (AFP). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 02, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-117-127.
9. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of polymer composite materials for aviation purposes. II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2020, no. 1, pp. 15–21.
10. Barinov D.Ya. About selection of optimal thickness of the carbon sample for thermal conductivity measurements using laser flash method. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.
11. Gulyaev A.I., Medvedev P.N., Sbitneva S.V., Petrov A.A. Experimental research of «fiber-matrix» adhesion strength in carbon fiber epoxy/polysulphone composite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
12. Veligodskiy I.M., Koval T.V., Kurnosov A.O., Marakhovskiy P.S. Study of resistance of glass fiber reinforced plastic to natural weathering in different climatic conditions. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 06, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.
13. Boychuk A.S., Dikov I.A., Generalov A.S., Slavin A.V. FRP structures radius zones ultrasonic testing (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 06, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-92-103.
14. *Introduction to Phased Array Ultrasonic Technology Applications*: R/D Tech Guideline. Quebec: R/D Tech inc., 2004, 368 p.
15. Boychuk A.S., Generalov A.S., Dalin M.A., Dikov I.A. Inspection of monolithic parts and structures of aviation equipment made from PCM by ultrasonic non-destructive testing using phased arrays. *Proceedings of the X All-Rus. conf. "The main trends, directions and prospects for the development of non-destructive testing methods in the aerospace industry" (TestMat)*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 18–31. Available at: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1063.pdf> (accessed: December 06, 2022).

16. Hopkins D., Neau G., Le Ber L. Advanced phased-array technologies for ultrasonic inspection of complex composite parts. *Smart Materials, Structures & NDT in Aerospace*. Montreal; Quebec, 2011. Available at: https://www.ndt.net/article/ndtcanada2011/papers/109_Hopkins.pdf (accessed: December 07, 2022).
17. Lamarre A. *Ultrasonic phased-array for aircraft maintenance*. Amsterdam, 2009. Available at: <https://ndt.aero/images/docs/UTPAfor%20maintenance.pdf> (accessed: December 07, 2022).
18. Brotherhood C.J., Drinkwater B.W., Freemantle R.J. An ultrasonic wheel-array sensor and its application to aerospace structures. *Insight*, 2003, vol. 45, no. 11, pp. 729–734. Available at: http://https://www.researchgate.net/publication/239411267_An_ultrasonic_wheel-array_sensor_and_its_application_to_aerospace_structures (accessed: December 07, 2022).
19. Nageswaran C., Bird C.R. Phased array scanning of artificial and impact damage in carbon fibre reinforced plastic (CFRP). *Insight*, 2006, vol. 48, no. 3, pp. 155–159. Available at: https://www.ndt.net/article/insight/papers/insi_48_3_155.pdf (accessed: December 07, 2022).
20. Boychuk A.S. *Development of technologies for non-destructive testing of monolithic structures made of carbon fiber using ultrasonic antenna arrays*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2016, 203 p.
21. 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.
22. Boychuk A.S., Dikov I.A., Generalov A.S. Features of ultrasonic structures made of carbon fiber with a convex surface using phased arrays and Waterbox mandrels. *Kontrol. Diagnostika*, 2019, no. 3, pp. 14–21.
23. Rau E., Grauvogl E., Manzke H., Cyr P. *Ultrasonic Phased Array Testing of Complex Aircraft Structures*. Available at: <https://www.ndt.net/article/ecndt2006/doc/Tu.1.1.2.pdf> (accessed: December 07, 2022).
24. Moles M. Portable Phased Array Applications. *3rd MENDT – Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition*. Bahrain, Manama, 2005. Available at: <https://www.ndt.net/article/mendt2005/pdf/20.pdf> (accessed: December 08, 2022).
25. Kass D., Nelligan T., Henjes E. The Evolution and Benefits of Phased Array Technology for the Every Day Inspector. *9th European Conference on NDT*. Berlin, 2006, pp. 1–6. Available at: <https://www.ndt.net/article/ecndt2006/doc/P198.pdf> (accessed: December 08, 2022).

Информация об авторах

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

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

Чертищев Василий Юрьевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Горбовец Михаил Александрович, начальник Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Vasiliy Yu. Chertishchev, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Mikhail A. Gorbovets, Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.01.2023.
The article was submitted 23.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 25.01.2023.

Научная статья

УДК 543.51; 669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-124-133

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ИСКРОВОЙ ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Алексеев¹, П.С. Петров¹

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

Аннотация. Проведено определение примесей (концентрация большей части элементов $<0,01$ % (по массе)) As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в никелевом сплаве методом искровой оптико-эмиссионной спектроскопии (ИОЭС). Подобраны параметры настройки оборудования для максимизации аналитических сигналов всех определяемых элементов. Выполнен анализ без применения стандартных образцов с использованием градуировочных зависимостей, заложенных в программное обеспечение оборудования. Правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: оптико-эмиссионная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, никелевые сплавы, ИОЭС, анализ никеля, определение примесей

Для цитирования: Алексеев А.В., Петров П.С. Определение примесей в никелевых сплавах методом искровой оптико-эмиссионной спектроскопии // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-124-133.

Scientific article

DETERMINATION OF IMPURITIES IN NICKEL ALLOYS BY THE METHOD OF PARK OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

A.V. Alekseev¹, P.S. Petrov¹

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

Abstract. Impurities (the concentration of most elements is less than 0,01 % wt.) As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd and Fe in a nickel alloy were determined by spark optical emission spectroscopy (IOES). The equipment settings were selected to maximize the analytical signals from all the elements being determined. The analysis was carried out without the use of standard samples using the calibration dependences embedded in the software of the equipment. The correctness of the obtained results was confirmed by a comparative analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry.

Keywords: optical emission spectroscopy, atomic emission spectroscopy, nickel alloys, IOES, nickel analysis, impurity determination

For citation: Alekseev A.V., Petrov P.S. Determination of impurities in nickel alloys by the method of park optical emission spectroscopy. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-124-133.

Введение

В настоящее время в различных областях техники и науки активно применяют никелевые сплавы, значительную долю которых составляют жаропрочные материалы, характеризующиеся повышенной термостойкостью, жаропрочностью, длительной механической выносливостью и другими уникальными свойствами, что достигается использованием специальных технологий изготовления, а также высокой степенью легирования [1–6].

Для получения высококачественных жаропрочных никелевых сплавов необходимо контролировать не только содержание основных (легирующих) компонентов материала, но и концентрации примесных элементов, которые даже в малых количествах ($<0,01$ % (по массе)) оказывают негативное влияние на различные свойства выпускаемой продукции [7]. Контроль химического состава важно осуществлять как в готовом материале, так и в расплаве (экспресс-анализ), поэтому анализ должен занимать минимальное время. В данной работе определяли концентрации As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в никелевом сплаве.

Мышьяк в никелевых сплавах возможно определить методом спектрофотометрии в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,05 % (по массе). Навеску сплава растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой, добавляют раствор железоаммонийных квасцов, затем проводят осаждение гидроксида железа концентрированным аммиаком. Полученный осадок растворяют в горячей воде и из раствора экстрагируют мышьяк в виде йодида путем добавления йодистого калия и четыреххлористого углерода. Далее проводят реэкстракцию в воду и путем проведения реакции с марганцовокислым калием и серно-кислым гидразином получают комплексное соединение мышьяковомолибденовой сини, имеющее светопоглощение при длине волны 750 нм [8]. Методом спектрофотометрии в никелевых сплавах также определяют железо при его массовой доле от 0,001 до 0,1 %. После растворения пробы в азотной кислоте проводят осаждение гидроксида железа насыщенным раствором аммиака. Далее осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и получают комплексное соединение с 1,10-фенантролином в присутствии солянокислого гидроксилamina. Светопоглощение измеряют при длине волны 510 нм [9]. Данные методики характеризуются чрезвычайно большой трудоемкостью и длительностью, а также возможностью определять одновременно только один элемент.

Более современным (по сравнению со спектрофотометрией) методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) определяют содержание кальция – от 0,03 до 0,2 % (по массе). Данный метод основан на регистрации абсорбции электромагнитного излучения (при длине волны 422,7 нм) атомами кальция при введении азотнокислого раствора пробы в пламя «ацителен–воздух» [10]. Методом ААС также определяют свинец в никелевых сплавах в содержаниях от 0,002 до 0,02 % (по массе) [11]. Однако к недостаткам ААС можно отнести возможность определять одновременно только один элемент.

Для обнаружения примесей в материалах различного состава широко используют масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [12]. Данный метод позволяет одновременно определять большое число элементов и отличается низкими пределами обнаружения, но требует проведения длительной пробоподготовки с использованием микроволнового разложения пробы в смеси кислот, что не подходит для выполнения экспресс-анализа в течение выплавки материала.

Одним из самых распространенных современных методов анализа металлов и сплавов является искровая оптико-эмиссионная спектроскопия (ИОЭС). Данный метод основан на атомизации и термическом возбуждении свободных атомов пробы электрическим искровым разрядом и на последующей регистрации спектра испускания в оптической, ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Эффективная температура атомизации искры

составляет ~ 10000 °C (при напряжении между электродами 15–40 кВ), что позволяет получать аналитические сигналы при низких содержаниях определяемых элементов. Кроме того, искровой разряд существенно стабильнее дугового и воспроизводимость результатов выше [13]. Благодаря простой и быстрой пробоподготовке, а также небольшой длительности анализа метод ИОЭС подходит для проведения экспресс-анализа.

К недостатку ИОЭС относят наложения атомных спектральных линий друг на друга, поскольку их количество может измеряться тысячами (для железа, урана) и вероятность наложений таких линий достаточно высокая. Для измерения аналитических сигналов необходимо выбирать свободные от наложений линии главной серии спектра – наиболее интенсивные из них, которые соответствуют переходам атомов из возбужденных состояний в основное. Переходы между возбужденными состояниями образуют побочные серии, а переходы из состояний выше уровня ионизации образуют непрерывный спектр, являющийся фоном в ИОЭС [14]. Большой проблемой для данного метода остается матричный эффект – влияние состава анализируемого образца на интенсивности линий определяемых элементов, вызванное различными причинами, в числе которых можно отметить следующие: неполнота испарения и атомизации пробы (сильное влияние оказывает присутствие тугоплавких элементов W, Nb и др.), процессы ионизации в искровом разряде (данный процесс конкурирует с процессом возбуждения, что снижает аналитический сигнал), поглощение одними элементами части излучения других элементов, а также явление самопоглощения [15]. Поэтому чаще всего анализ методом ИОЭС проводят с использованием стандартных образцов (СО) состава анализируемого материала с последующей коррекцией полученных градуировочных зависимостей, а при отсутствии СО применяют различные математические методы для вычисления поправок (исходя из состава анализируемой пробы) [16], преобразования спектра (преобразование Фурье, дифференцирование спектров и др.) и различные способы расчета аналитического сигнала [17]. Возможно также проведение анализа с использованием градуировочных зависимостей (которые получили для марок сплавов, близких по составу анализируемому образцу), заложенных в программное обеспечение оборудования.

Таким образом, цель данной работы – исследование возможности определения примесей As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в никелевом сплаве методом ИОЭС путем получения градуировочных зависимостей с их последующей коррекцией, а также с помощью градуировочных зависимостей, заложенных в программное обеспечение оборудования.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Аппаратура

В работе использовали искровой оптико-эмиссионный спектрометр ARL iSpark 8880 с низковольтным источником искрового разряда. Прибор оснащен двумя детекторами – фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) и прибором с зарядовой связью (ПЗС-матрица). Электрод изготовлен из высокочистого вольфрама, угол его заточки – 45 градусов, среда искрового разряда – аргон высокой чистоты. На первоначальном этапе выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки к измерению, заданной производителем (табл. 1).

Таблица 1

Параметры настройки прибора

Параметр	Значение параметра
Сила тока, А	2,5
Время обыскривания, с	7,5
Время экспозиции, с	30
Частота поджигающих импульсов, Гц	400
Спектральный диапазон ФЭУ, нм	130–820
Спектральный диапазон ПЗС-матрицы, нм	200–410
Дифракционная решетка, штрихов/мм	1667

В дальнейшем четыре первых параметра варьировались для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов при анализе никелевого сплава.

Для обработки образцов перед анализом использовали станок типа 60A25 с отрезными кругами диаметром 250 мм и толщиной 1,5 мм. При подготовке поверхности проб применяли плоскошлифовальный станок с абразивными дисками на бумажной основе зернистостью 40 и 80 ед.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации примесей использовали метод внешних стандартов, аттестованных методом ИСП-МС.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных измерений.

Для сравнительных испытаний и аттестации СО использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-Q (анализ выполняли из раствора).

Объекты исследования

Для построения градуировочных прямых использовали изготовленные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ сертифицированные СО состава сплава типа ВЖМ5 – ВЖМП-1, ВЖМП-2, ВЖМП-3 и ВЖМП-4. Проведен анализ производственной плавки сплава ВЖМ5. Все указанные сплавы – на никелевой основе.

Результаты и обсуждение

Перед началом анализа выбирали спектральные линии определяемых элементов с учетом их максимальной яркости, а также с минимальным числом возможных интерференций (наложений) от линий других элементов, входящих в состав анализируемого сплава [18]. Для каждого элемента выбрали несколько линий (табл. 2).

Для уменьшения влияния состава образца на аналитические сигналы от определяемых элементов применяют внутренний стандарт – элемент сравнения, чаще всего это основной компонент материала [13]. В данной работе в качестве внутреннего стандарта использовали никель (при длине волны линии эмиссии 243,8 нм), а аналитический сигнал рассчитывали следующим образом:

$$\frac{\sum I_{эл}}{I_{ср}},$$

где $\sum I_{эл}$ – сумма интенсивностей всех (приведенных в табл. 2) линий определяемого элемента; $I_{ср}$ – интенсивность линии (243,8 нм) внутреннего стандарта – никеля.

Данный способ расчета минимизирует влияние мешающих (третьих) элементов, а также увеличивает абсолютное значение аналитического сигнала, что особенно важно для определения примесей [17].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, основные интерференции и способы их подавления

Определяемый элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Ca	6,11	396,8	Ближний ультрафиолет, двухзарядный ион
		393,4	
		422,7	Яркая фиолетовая
		445,5	Однозарядный ион
Fe	7,86	440,4	Группа ярких фиолетовых линий
		438,3	
		432,5	
		430,7	
		427,1	
Pb	7,41	600,2	Оранжевая
		589,6	Желтая
		560,9	
		537,2	Зеленая
As	9,81	228,8	Средний ультрафиолет
		235,0	
		278,0	
		286,0	
Zr	6,84	327,3	Ближний ультрафиолет, двухзарядный ион
		327,9	
		339,2	
		343,8	
Nb	6,76	295,1	Средний ультрафиолет
		309,4	Ближний ультрафиолет
		316,3	
		319,1	
		319,5	
La	5,58	379,5	Ближний ультрафиолет
		398,9	Ближний ультрафиолет, двухзарядный ион
		407,7	Яркая фиолетовая
		408,7	
Nd	5,52	401,2	Яркая фиолетовая
		406,1	
		403,1	
		430,4	

Подбор параметров настройки прибора

Для получения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов провели подбор параметров настройки спектрометра. В качестве анализируемой пробы использовали СО сплава ВЖМП-1, содержащий минимальные количества искоемых примесей.

Осуществили также подбор времени обьскривания и экспозиции, силы тока искрового разряда и частоты поджигающих импульсов (табл. 3), для чего использовали методику, описанную в работе [19].

Обьскривание – это предварительное (до регистрации спектра) кратковременное пропускание искрового разряда через анализируемый образец с целью подавления

матричных эффектов (в частности, удаление с поверхности образца летучих мешающих примесей) и подготовки поверхности пробы к анализу. Время обыскривания подбирали с учетом достижения для всех определяемых элементов стабильного и постоянного сигнала (время «выхода на плато»).

Таблица 3

Подбор параметров настройки прибора

Параметры	Значения параметров		Шаг варьирования	Подобранное значение параметра
	минимальное	максимальное		
Время обыскривания, с	5	20	2,5	7,5
Время экспозиции, с	15	45	5	40
Сила тока, А	1	3	0,5	2,5
Частота импульсов, Гц	200	700	50	500

Далее подбирали время измерения интенсивности сигнала (время экспозиции). С одной стороны длительность данного процесса должна быть максимальной (для получения максимальных значений аналитических сигналов), однако со временем значения интенсивностей сигналов от различных элементов могут существенно изменяться, что чаще всего связано с изменением условий прохождения света через оптическую систему прибора. Поэтому оптимальное время экспозиции подбирали с учетом максимальной продолжительности стабильного сигнала для всех определяемых элементов.

Изменение силы тока искрового разряда непосредственно влияет на температуру плазмы и, как следствие, на интенсивность линий в спектре. При относительно низких температурах образуется меньше возбужденных атомов пробы, что приводит к снижению интенсивности эмиссии, а при слишком высоких температурах большая часть атомов ионизируется (образуются в том числе и двухзарядные ионы), что также приводит к снижению сигналов от определяемых элементов. В результате оптимальную силу тока (и как следствие – температуру плазмы) подбирали с учетом максимальной интенсивности аналитических сигналов для всех определяемых элементов.

Увеличение частоты искровых разрядов (частоты поджигающих импульсов) приводит к большему разогреву поверхности пробы и повышению количества вещества, поступающего в плазму, что в конечном итоге увеличивает интенсивность линий эмиссии. Однако при слишком высоких частотах происходит снижение интенсивности сигнала вследствие поглощения эмиссии большим количеством свободных невозбужденных атомов. Таким образом была подобрана оптимальная частота искровых разрядов.

Построение градуировочных зависимостей

Для построения калибровочных (градуировочных) зависимостей использовали стандартный метод наименьших квадратов. При этом получили прямые (линейные) зависимости содержания искомых элементов от интенсивности аналитических сигналов.

В табл. 4 представлены параметры найденных зависимостей в виде линейных функций, имеющих общее уравнение:

$$C = a + b \cdot I,$$

где C – концентрация элемента в образце; I – интенсивность аналитического сигнала; a и b – коэффициенты линейной регрессии.

Рассчитали также коэффициенты корреляции r (характеризующие близость полученных экспериментальных точек к рассчитанной прямой, для идеального варианта $r = 1$).

Таблица 4

**Параметры градуировочных зависимостей концентрации элемента
от интенсивности аналитического сигнала**

Элемент	Параметры градуировочных зависимостей		
	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>r</i>
As	108	0,25	0,82
Ca	847	1,08	0,88
Zr	2566	1,53	0,72
Pb	263	0,13	0,90
Nb	1575	1,66	0,52
La	52	0,081	0,85
Nd	234	0,12	0,63
Fe	5368	2,96	0,53

Показано, что прямое использование калибровочных зависимостей невозможно из-за влияния на интенсивности линий эмиссии других присутствующих элементов (чаще всего тугоплавких). Для преодоления данного мешающего влияния используют уравнение, учитывающее интенсивности сторонних элементов:

$$\omega = k + a \cdot I_x + b \cdot I_x^2 + c \cdot I_y,$$

где ω – содержание определяемого элемента; k – свободный член; a – коэффициент первого порядка; b – коэффициент второго порядка; c – коэффициент мешающего элемента; I_x и I_y – интенсивность линии эмиссии определяемого и мешающего (вольфрама) элементов соответственно.

Данное уравнение получено путем применения итерационного метода, используемого в программном обеспечении прибора (табл. 5).

Таблица 5

**Параметры скорректированных градуировочных зависимостей
концентрации элемента от интенсивности аналитического сигнала**

Элемент	Коэффициенты градуировочных зависимостей			
	<i>k</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
As	1,39	96	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$
Ca	8,05	831	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Zr	9,32	2361	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
Fe	0,86	4862	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Pb	7,46	308	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Nb	4,72	1736	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
La	0,63	87	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Nd	5,82	165	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Скорректированные градуировочные зависимости учитывают интенсивность линии эмиссии определяемого и мешающего (вольфрама) элементов.

Анализ сплава типа ВЖМ5 методом ИОЭС

Далее определяли содержания As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в образце производственной плавки сплава типа ВЖМ5 методом ИОЭС с применением градуировочной и скорректированной градуировочной зависимостей, а также без использования СО (безэталонный метод), однако с помощью градуировочных зависимостей, заложенных в программное обеспечение оборудования (табл. 6).

Таблица 6

**Результаты определения содержания As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe
в образце сплава типа ВЖМ5 методом ИОЭС с применением градуировочной
и скорректированной градуировочной зависимостей, а также безэталонным методом**

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г, определенная с применением			
	градуировочной зависимости	скорректированной градуировочной зависимости	безэталонного метода	аттестованное значение**
As	75±6	23±4*	32±4	25±3
Ca	110±20	86±5	63±4	85±4
Zr	180±20	100±8	85±5	104±7
Pb	28±3	3±1	8±3	2±1
Nb	290±20	210±10	210±10	200±9
La	31±4	8±2	18±3	6±2
Nd	40±5	6±2	21±4	6±2
Fe	680±30	470±20	480±20	480±20
* Жирным шрифтом выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.				
** Результаты анализа, полученные методом ИСП-МС.				

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что использование скорректированных градуировочных зависимостей (уравнения множественной регрессии) позволяет получить точные значения содержаний для всех элементов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Безэталонным методом точные результаты получены только для ниобия и железа.

Таким образом, для определения As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в сплаве типа ВЖМ5 методом ИОЭС необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава никелевого сплава.

Заключение

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- для определения примесей As, Ca, Zr, Pb, Nb, La, Nd и Fe в никелевых сплавах возможно использовать метод ИОЭС;
- для определения примесных элементов методом ИОЭС необходимо проводить подбор основных параметров искрового разряда – времени обсыхания и экспозиции, силы тока и частоты поджигающих импульсов;
- для проведения точного анализа следует использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава данной марки сплава;
- безэталонный способ с использованием градуировочных зависимостей, заложенных в программное обеспечение оборудования, подходит для определения только части элементов – ниобия и железа;
- правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методом ИСП-МС.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
2. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

3. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
4. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
6. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.02.2023) DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.
7. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. № 2. С. 40–46.
8. ГОСТ 6689.13–92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 2–5.
9. ГОСТ 6689.5–92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 2–4.
10. ГОСТ 6689.24–92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кальция. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 2–4.
11. ГОСТ 6689.20–92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения свинца. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 2–4.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
13. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Академия, 2012. 102 с.
14. Карпов Ю.А., Гимельфард Ф.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. 98 с.
15. Горский Е.В., Лившиц А.М. Учет межэлементных влияний при анализе высоколегированных сталей на эмиссионном спектрометре Папуас-4 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 2. С. 26–30.
16. Popova A.N., Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S. Accounting for Interement in Atomic Emission Spectroscopy: A Nonlinear Theory // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11. P. 11–23.
17. Кузнецов А.А., Слептерев В.А., Пелезнев А.В. Реализация мобильных градуировочных характеристик приборов спектрального анализа материалов с использованием виртуальных эталонов // *Омский научный вестник*. 2013. № 3 (125). С. 241–246.
18. Таблицы спектральных линий / под ред. С.Л. Мандельштама, С.М. Райского. М.: ГОИ НКТП СССР, 1938. 321 с.
19. Кузнецов А.А., Мешкова О.Б., Слептерев В.А. Исследование факторов, влияющих на результаты измерения интенсивностей при спектральном анализе материалов // *Омский научный вестник*. 2011. № 3 (103). С. 242–245.

References

1. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Echin A.B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
2. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
3. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.

4. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Min P.G. The metallurgical fundamentals for high quality maintenance of single crystal heat-resistant nickel alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
5. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Letnikov M.N., Mazalov I.S. The application of new wrought nickel alloys for advanced gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
6. Min P.G., Vadeev V.E., Kramer V.V. The development of the new VZhM200 superalloy and the technology of its production for casting of the advanced engines' blades by the directional crystallization. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 02, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.
7. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Conformity assessment of new materials using high-level RM and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
8. State Standard 6689.13–92. *Nickel. Nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of arsenic*. Moscow: Publishing house of standards, 1992, pp. 2–5.
9. State Standard 6689.5–92. *Nickel. Nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of iron*. Moscow: Publishing house of standards, 1992, pp. 2–4.
10. State Standard 6689.24–92. *Nickel. Nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of calcium*. Moscow: Publishing house of standards, 1992, pp. 2–4.
11. State Standard 6689.20–92. *Nickel. Nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of lead*. Moscow: Publishing house of standards, 1992, pp. 2–4.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS. *Mikrochimica Acta*, 2001, vol. 137, pp. 149–155.
13. *Fundamentals of analytical chemistry*. Ed. Yu.A. Zolotova. Moscow: Academy, 2012, 102 p.
14. Karpov Yu.A., Gimelfard F.A., Savostin A.P., Salnikov V.D. *Analytical control of metallurgical production*. Moscow: Metallurgiya, 1995, 98 p.
15. Gorsky E.V., Livshits A.M. Accounting for interelement influences in the analysis of high-alloy steels on the Papuas-4 emission spectrometer. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 2, pp. 26–30.
16. Popova A.N., Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S. Accounting for Interelement in Atomic Emission Spectroscopy: A Nonlinear Theory. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, pp. 11–23.
17. Kuznetsov A.A., Slepterev V.A., Peleznev A.V. Implementation of mobile calibration characteristics of instruments for spectral analysis of materials using virtual standards. *Omskiy nauchnyy vestnik*, 2013, no. 3 (125), pp. 241–246.
18. *Tables of Spectral Lines*. Eds. S.L. Mandelstam, S.M. Raitsky. Moscow: GONTI NKTP USSR, 1938, 321 p.
19. Kuznetsov A.A., Meshkova O.B., Slepterev V.A. Investigation of the factors influencing the results of measurement of intensities in the spectral analysis of materials. *Omskiy nauchnyy vestnik*, 2011, no. 3 (103), pp. 242–245.

Информация об авторах

Алексеев Андрей Владимирович, научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петров Павел Сергеевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Andrey V. Alekseev, Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel S. Petrov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.01.2023.

The article was submitted 10.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 23.01.2023.

Научная статья

УДК 543.51; 669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144

АНАЛИЗ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹, А.В. Кошелев¹

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

Аннотация. Проведено определение примесей 72 элементов в алюминии высокой (4N) чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР). Выполнен подбор наиболее подходящей пробоподготовки, включая предварительное кислотное травление пробы. Для достижения максимальных аналитических сигналов от всех искомых элементов выбраны соответствующие параметры настройки оборудования. Рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) для всех определяемых элементов с использованием стандартного образца алюминия.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР), алюминий, алюминиевые сплавы, определение вредных примесей

Для цитирования: Алексеев А.В., Якимович П.В., Кошелев А.В. Анализ алюминия методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144.

Scientific article

ANALYSIS OF ALUMINUM BY GLOW DISCHARGE HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY

A.V. Alekseev¹, P.V. Yakimovich¹, A.V. Koshelev¹

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

Abstract. In this work, the impurities of 72 elements in high purity (4N) aluminum were determined by the method of high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS). The most suitable sample preparation was selected, including preliminary acid etching of the sample. To achieve the maximum analytical signals from all the required elements, the appropriate equipment settings were selected. Relative sensitivity coefficients (RCF) were calculated for all the elements being determined using a standard aluminum sample.

Keywords: high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS), aluminium, aluminum alloys, determination of harmful impurities

For citation: Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Koshelev A.V. Analysis of aluminum by glow discharge high resolution mass spectrometry. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144.

Введение

Алюминий и алюминиевые сплавы имеют широчайшее применение в различных отраслях промышленности (особенно в авиастроении) и науки. Изделия из данных материалов характеризуются низкой массой при высокой удельной прочности и жесткости, что повышает несущую способность конструкций и их весовую эффективность [1–6]. Первичный алюминий (используемый при производстве сплавов и композиционных

материалов) высокой (чистота 3N–4N) и особой (чистота 5N – не менее 99,999 % (по массе) алюминия) чистоты применяется помимо авиастроения в микроэлектронике [7, 8].

Для получения качественных сплавов и композиционных материалов необходимо контролировать чистоту первичного алюминия в части содержания примесей множества различных элементов [9]. Особенно важной и вместе с тем сложной задачей является анализ алюминия высокой и особой чистоты.

Для определения железа (в диапазоне содержаний 0,005–2,0 % (по массе)) в алюминиевых сплавах используют классический метод спектрофотометрии. Навеску пробы растворяют в соляной кислоте, далее добавляют гидрохлорид гидроксилamina для восстановления всех атомов железа до двухвалентного состояния. Затем вносят 1,10-фенантролин, получая окрашенное комплексное соединение, имеющее светопоглощение при длине волны 510 нм [10]. Методом спектрофотометрии возможно также проводить определение висмута (в диапазоне концентраций 0,005–0,8 % (по массе)) в алюминиевых сплавах. Анализируемый образец растворяют в смеси серной и азотной кислот, приливают раствор йодистого калия, в результате чего образуется оранжево-желтое комплексное соединение, поглощающее свет при длине волны 465 нм [11]. Все вышеприведенные методики имеют высокую точность, однако характеризуются недостаточными пределами определения, а также чрезвычайно длительны и трудоемки.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии позволяет определять кремний в алюминиевых сплавах в диапазоне содержаний 0,1–1,0 % (по массе). Пробу растворяют в смеси азотной и соляной кислот, затем вносят раствор бромфтористоводородной кислоты, в результате чего образуется фторидный комплекс кремния. Далее полученный раствор разбавляют и распыляют в пламени ацетилен-закись азота, измеряя поглощение при длине волны 251,6 нм [12]. К недостаткам данной методики можно отнести возможность одновременного определения только одного элемента и узкий диапазон измеряемых концентраций.

Одним из наиболее популярных методов многоэлементного определения низких содержаний (<10 мкг/г) примесей в различных материалах является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [13]. К основным недостаткам метода ИСП-МС можно отнести наличие спектральных интерференций (наложений) – чаще всего происходит наложение аналитических сигналов от оксидных полиатомных ионов основы сплава на сигналы от искоемых элементов ($^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на $^{75}\text{As}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^+$ на $^{82}\text{Se}^+$ и др. [14]), что приводит к получению недостоверных результатов анализа. Метод ИСП-МС требует проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, связанной с растворением пробы в смесях различных кислот, что также приводит к разбавлению анализируемого образца и, как следствие, к повышению пределов определения.

Одним из наиболее подходящих методов анализа материалов высокой чистоты является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом, позволяющая проводить полный элементный анализ в диапазоне концентраций от 10^{-7} до 100 % (по массе) непосредственно из твердого образца без длительной пробоподготовки и разбавления. Наличие масс-анализатора с двойной фокусировкой ионов высокого разрешения дает возможность преодолевать подавляющее большинство спектральных интерференций [15]. Расчет содержаний искоемых элементов возможно проводить с применением минимального количества (в большинстве случаев достаточно одного) стандартных образцов состава анализируемого материала благодаря широкому диапазону линейности и стабильности работы источника ионизации. При этом способе пробоотбора матричные эффекты меньше, чем при искровом способе и в индуктивно связанной плазме [16].

Цель данной работы – исследование возможности анализа (определение 72 элементов) алюминия высокой чистоты (предполагаемая чистота металла 4N–5N) методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией образцов в источнике тлеющего разряда путем выбора наиболее подходящей пробоподготовки, условий анализа, а также с применением одного стандартного образца.

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

Методы исследования

Аппаратура

Для проведения исследования использовали масс-спектрометр высокого разрешения с тлеющим разрядом Element GD Plus. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку рабочих параметров прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1). Прибор имеет три фиксированных разрешения: 300 (низкое LR), 4000 (среднее MR) и 10000 (высокое HR), что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции, а также обладает более высокой чувствительностью по сравнению с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения (метода ИСП-МС).

Таблица 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре Element GD Plus

Параметры	Значения параметра
Источник тлеющего разряда (источник GD)	Типа Гримма (с плоским катодом), работающий в режиме <i>fast flow</i> (расход аргона 100–1000 мл/мин)
Материал анода и трубки потока (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит с пиролитическим покрытием, внутренний диаметр анода 8 мм
Материал конуса интерфейса (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мБар
Расход разрядного газа ($Ar \geq 99,998\%$)	425 мл/мин
Ток разряда	50 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	Не более 1400 В
Разрешение масс-анализатора	300 4000 10000
Напряжение на фокусной линзе	–1200 В
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений и стабилизации сигналов основы	Не менее 2 мин (для стабилизации сигналов основы)

Первичную обработку поверхности образцов проводили на станке HERZOG HT350 на абразивах из оксида алюминия (абразивы на других основах применять нельзя из-за возможного внесения загрязнений в виде сторонних элементов на поверхность образца) зернистостью 40.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра Element GD Plus.

Реагенты и объекты исследования

Для кислотного травления проб использовали азотную кислоту марки ос.ч., очищенную с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR, и 40%-ную (по массе) фтористоводородную кислоту. Для сушки образцов после травления использовали этиловый спирт высшей очистки по ГОСТ 5962–2013

В работе использовали сертифицированный стандартный образец алюминия CRM 351/1. Проведен анализ экспериментального образца (анализировали несколько проб от одного образца) алюминия высокой чистоты (предполагаемая чистота металла 4N–5N).

Результаты и обсуждение*Кислотное травление анализируемого образца*

В соответствии с нормативным документом ASTM F1593–08 [17] непосредственно перед началом анализа необходимо проводить кислотное травление пробы (поверхность которой должна быть предварительно выровнена) алюминия с целью устранения с поверхности образца оксидной пленки, а также других возможных загрязнений. Для этого во фторопластовом стакане объемом 300 мл приготовили кислотную смесь азотной и фтористоводородной кислот в соотношении 3:1 (использование соляной кислоты нежелательно из-за растворения ею самого материала алюминия и вымывания из него примесей, что может привести к занижению полученных результатов анализа). Объем кислотной смеси подбирали исходя из размера анализируемого образца для достижения его полного погружения в раствор для травления. В стандарте [17] указано, что продолжительность травления составляет несколько минут, однако и после 30 мин реакция образца с кислотной смесью не наступала. Для ускорения химической реакции количество фтористоводородной кислоты увеличили в 3 раза, тогда соотношение азотной и фтористоводородной кислот составило 3:3. После этого химическая реакция началась (активно появились пузырьки по всему объему раствора) и стала проступать структура на поверхности пробы (рис. 1, б), что свидетельствовало о разрушении и устранении оксидной пленки. Далее по истечении 10 мин кислотную смесь выливали и образец 3 раза промывали этиловым спиртом (дистиллированную воду применять нельзя из-за возможности попадания примесей различных элементов из воды в поры анализируемого образца, что повлияет на правильность результатов анализа). После испарения спирта пробу незамедлительно анализировали.

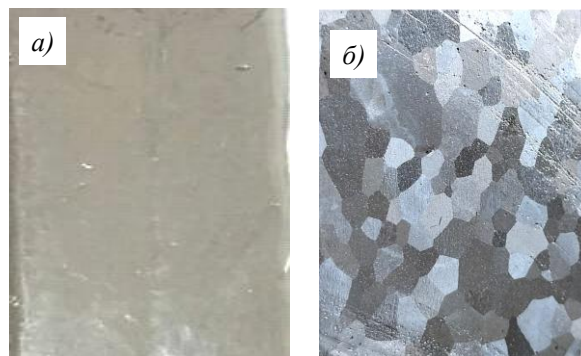


Рис. 1. Поверхность пробы алюминия высокой чистоты до кислотного травления (а) и после (б)

Вышеописанную процедуру осуществляли только для одной пробы из анализируемого образца, для остальных проб проводили только шлифовку поверхности с использованием абразивов на основе оксида алюминия.

Выбор изотопов определяемых элементов

На следующем этапе работы выбрали изотопы определяемых элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) с учетом их максимальной распространенности – для достижения максимального аналитического сигнала с минимальным числом возможных интерференций (табл. 2) [14].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, их основные интерференции и разрешение прибора

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
7Li	72,36	—	—	LR
9Be	100	—	—	LR
11B	80,18	—	—	LR
23Na	85,69	—	—	LR
24Mg	78,99	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1604	LR, MR
27Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	1453, 1085	LR, MR
28Si	92,2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1557, 958	MR
31P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$	1457, 967	MR
32S	95,02	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1802	MR
39K	87,87	—	—	LR
44Ca	96,33	—	—	LR
44Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2687, 1281, 965	MR
45Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2901, 1207, 1078, 1066	MR
47Ti	7,44	—	—	LR
51V	99,75	—	—	LR
52Cr	83,79	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2375, 2367	LR, MR
55Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2248	LR, MR
56Fe	91,75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2503	MR
59Co	100	$^{58}\text{NiH}^+$	5906	LR
60Ni	26,22	$^{59}\text{CoH}^+$	5853	LR
63Cu	69,17	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3687	MR
66Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	4827, 4419	MR
71Ga	39,89	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Nd}^{++}$, $^{142}\text{Ce}^{++}$	8587, 2432, 2371	MR, HR
73Ge	7,72	$^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$, $^{146}\text{Nd}^{++}$	10646, 2203	MR, HR
75As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{OH}^+$, $^{150}\text{Nd}^{++}$	11509, 4544, 1929	MR, HR
82Se	8,73	^{82}Kr , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^1\text{H}^+$	25361 (82 Se справа), 4577, 4276, 3455	MR
85Rb	87,41	—	—	LR
88Sr	78,92	—	—	LR
89Y	100	—	—	LR
91Zr	11,22	$^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$	129866	LR
93Nb	100	—	—	LR
95Mo	15,92	—	—	LR
101Ru	96,33	—	—	LR
103Rh	63,71	—	—	LR
105Pd	82,37	—	—	LR
107Ag	51,84	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	23494	LR
111Cd	12,80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	32332	LR
115In	95,71	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, ^{115}Sn	37921, 212783	LR

Окончание таблицы 2

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
119Sn	8,585	—	—	LR
121Sb	57,21	—	—	LR
126Te	18,95	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	14987	LR
127I	60,72	—	—	LR
133Cs	95,02	—	—	LR
137Ba	11,23	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3657	MR
139La	99,9	$^{99}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3650	MR
140Ce	88,45	$^{100}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+, ^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3601, 3930	MR
141Pr	100	$^{101}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3548	MR
146Nd	17,17	—	—	LR
147Sm	95,36	—	—	
153Eu	82,13	—	—	
157Gd	15,65	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$	7331	HR
159Tb	63,82	—	—	LR
163Dy	85,31	—	—	LR
165Ho	73,32	—	—	LR
166Er	21,02	—	—	LR
169Tm	63,96	—	—	LR
172Yb	83,54	—	—	LR
175Lu	83,49	—	—	LR
178Hf	27,28	—	—	LR
181Ta	99,99	—	—	LR
182W	26,50	—	—	LR
185Re	37,43	—	—	LR
189Os	58,34	—	—	LR
193Ir	75,63	—	—	LR
195Pt	84,46	—	—	LR
197Au	34,79	—	—	LR
201Hg	31,02	—	—	LR
205Tl	70,48	—	—	LR
207Pb	22,08	—	—	LR
209Bi	100	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	4413	LR, MR
232Th	84,35	—	—	LR
238U	98,63	—	—	LR

Разрешение прибора для каждого элемента выбирали с тем расчетом, чтобы устранить все возможные интерференции; аналитические сигналы – максимальны, так как при увеличении разрешения чувствительность прибора уменьшается.

Расчет коэффициентов относительных чувствительностей

В методе масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом для количественной оценки результатов анализа используют коэффициенты относительной чувствительности, полученные с применением стандартных образцов, идентичных или близких по составу определяемой матрице. Первоначально определяют относительную интенсивность изотопов – значение IBR (Ion Beam Ratio), рассчитываемое для элемента x [15]:

$$IBR_x = \frac{I_x / A_x}{\sum (I_i / A_i)},$$

где I_x – значение интенсивности изотопа определяемого элемента x (импульс/с); A_x – распространенность изотопа определяемого элемента x (%).

В знаменателе данного уравнения сумма значений интенсивностей всех определяемых элементов пробы, а не только интенсивность матричного элемента (или внутреннего стандарта). Далее вычисляют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ, Relative Sensitivity Factor – RSF):

$$RSF_x = \frac{C_x}{IBR_x},$$

где C_x – сертифицированное содержание элемента x в стандартном образце алюминия CRM 351/1.

Таким образом, далее рассчитаны КОЧ для всех искомых элементов (табл. 3).

Таблица 3

**Коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ),
полученные в ходе анализа стандартного образца алюминия CRM 351/1**

Элемент	Li	Be	B	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc
КОЧ	7,02	6,12	6,49	2,47	1,51	3,04	3,66	3,43	4,32	3,34	0,45	0,59
Элемент	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Br	Se	Rb	Sr	Y	Zr
КОЧ	1,51	2,44	3,83	2,34	1,33	5,13	3,85	3,77	1,85	2,07	0,54	0,56
Элемент	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
КОЧ	3,41	1,45	1,29	4,89	4,43	4,63	2,03	0,56	0,64	0,75	0,81	0,88
Элемент	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
КОЧ	0,85	1,08	0,91	0,96	0,79	1,24	1,61	0,97	0,87	0,96	0,93	0,84
Элемент	Cr	Mn	Fe	Co	Ru	Rh	Pd	Ag	Gd	Tb	Dy	Ho
КОЧ	1,28	1,01	1,18	1,04	1,03	0,96	1,85	3,85	0,68	1,23	1,41	1,02
Элемент	Pb	Bi	V	Mo	Eu	Tl	U	Th	Hg	Sm	Nb	Ti
КОЧ	1,36	2,94	0,54	0,92	0,89	4,08	0,85	0,86	0,91	1,32	0,66	0,41

Далее полученные значения КОЧ использовали для расчета концентраций определяемых элементов.

Выбор времени абляции

Для получения достоверных результатов анализа необходимо подобрать время абляции (прожига) образца тлеющим разрядом, при этом необходимо достичь полного удаления с поверхности пробы загрязнений и постоянства (выхода на плато) содержаний определяемых элементов. Выполнен анализ двух проб (пробы после шлифования поверхности (рис. 2, а) и после кислотного травления (рис. 2, б)) от исследуемого образца и рассчитаны концентрации элементов (на рис. 2 для удобства представлена часть элементов), полученные за разное время абляции. На рис. 2 представлены зависимости значения относительной концентрации элементов ($C_{\text{относительное}} = C_{\text{абсолютное}} / C_{\text{максимальное}}$) от времени абляции.

Видно, что полное удаление с поверхности пробы загрязнений и выхода на плато концентраций искомых элементов достигается уже после 5 мин прожига для пробы после кислотного травления, для пробы после шлифования данный эффект достигнут только после 15 мин. Таким образом, для анализа алюминия методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом необходимо проводить пробоподготовку путем кислотного травления образца и выполнять предварительную абляцию в течение 5 мин.

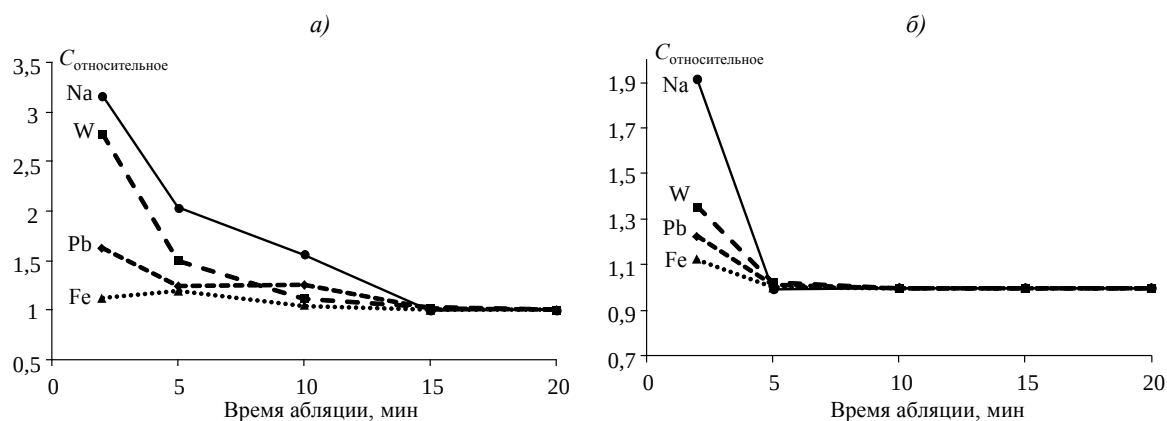


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации элементов от времени абляции для пробы после шлифования поверхности (а) и после кислотного травления (б)

Результаты анализа алюминия высокой чистоты

В табл. 4 представлены результаты анализа алюминия высокой чистоты, для сравнения приведены значения концентраций как для пробы после кислотного травления (время предварительной абляции 5 мин), так и после шлифования (время предварительной абляции 15 мин).

Таблица 4

Результаты анализа алюминия высокой чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г, для пробы	
	после кислотного травления	после шлифования
Li	0,23	0,25
Be	0,007	0,0068
B	0,087	0,081
Na	1,66	1,63
Mg	1,13	1,23
Si	6,22	6,03
P	0,58	0,64
S	6,53	6,47
Cl	0,56	0,52
K	1,13	1,1
Ca	0,25	0,31
Sc	0,038	0,041
Ti	6,16	6,28
V	0,42	0,41
Cr	0,13	0,1
Mn	0,092	0,087
Fe	5,77	5,64
Co	0,05	0,052
Ni	0,31	0,33
Cu	6,05	6,13
Zn	2,42	2,31
Ga	0,83	0,82
Ge	0,027	0,022
As	0,24	0,23
Br	0,0099	0,0087
Se	0,056	0,058
Rb	0,0099	0,0093

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г, для пробы	
	после кислотного травления	после шлифования
Sr	0,0035	0,0032
Y	0,02	0,022
Zr	0,14	0,13
Nb	0,0088	0,0083
Mo	0,045	0,046
Ru	0,037	0,033
Rh	0,029	0,031
Pd	0,039	0,036
Ag	0,59	0,54
Cd	0,028	0,026
In	0,0039	0,0036
Sn	0,03	0,032
Sb	0,024	0,023
Te	0,029	0,028
I	0,0079	0,0077
Cs	0,0017	0,0019
Ba	0,098	0,099
La	0,57	0,58
Ce	0,52	0,54
Pr	0,067	0,064
Nd	0,26	0,25
Sm	0,031	0,032
Eu	0,0006	0,0005
Gd	0,085	0,084
Tb	0,0078	0,0074
Dy	0,052	0,053
Ho	0,0059	0,0058
Er	0,022	0,024
Tm	0,0026	0,0024
Yb	0,0081	0,0087
Lu	0,002	0,0025
Hf	0,031	0,036
Ta	0,03	0,034
W	0,19	0,17
Re	0,012	0,013
Os	0,019	0,018
Ir	0,0026	0,0024
Pt	0,0073	0,007
Au	0,0093	0,0096
Hg	0,079	0,074
Tl	0,59	0,57
Pb	0,16	0,14
Bi	0,0062	0,0063
Th	0,056	0,055
U	0,01	0,012
Al	999955	999955

Видно, что значения концентраций для двух проб значимо не различаются, что подтверждает правильность полученных результатов. При этом чистота алюминия составила 4N: 99,9955 % (по массе) (значение рассчитано как разница суммы концентраций примесей от 100 %).

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом возможно проводить анализ (определять примеси 72 элементов) алюминия высокой чистоты;
- наиболее подходящей пробоподготовкой является кислотное травление пробы (смесью азотной и фтористоводородной кислот в соотношении 3:3) в течение 10 мин с последующей промывкой поверхности этиловым спиртом высшей очистки;
- для расчета коэффициентов относительной чувствительности возможно использовать только один стандартный образец состава алюминия;
- время предварительной абляции для проб после кислотного травления должно составлять 5 мин, после шлифовки абразивом на основе оксида алюминия 15 мин.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
2. Попович А.А., Панченко О.В., Наумов А.А., Свиридов А.В., Скупов А.А., Сбитнева С.В. Сварка трением с перемешиванием алюминий-литиевого сплава В-1469-Т // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Шавнев А.А., Бабахов В.Г., Варик Н.М. Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
5. Имамединов Э.Ш., Валуева М.И. Композиционные материалы для поршневых двигателей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
6. Оглодков М.С., Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Пантелеев М.Д. Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. ГОСТ 11069–74. Алюминий первичный. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1974. С. 1–2.
8. Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. Analysis of impurities in high-purity aluminum oxide by glow discharge mass spectrometry // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2006. Vol. 45. P. 493–499. DOI: 10.1007/s11106-006-0111-0.
9. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2. С. 40–46.
10. ГОСТ 11739.6–99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения железа. М.: Изд-во стандартов, 1999. С. 1–3.
11. ГОСТ 11739.4–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения висмута. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 21–22.
12. ГОСТ 11739.7–99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения кремния. М.: Изд-во стандартов, 1999. С. 8–9.
13. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497.
14. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. Vol. 26. P. 693–726.
16. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 4. С. 1–15.
17. ASTM F1593–08. Standard Test Method for Trace metallic Impurities in Electronic Grade Aluminum by High Mass-Resolution Glow-Discharge Mass Spectrometry. USA, 2014. P. 1–9.

References

1. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
2. Popovich A.A., Panchenko O.V., Naumov A.A., Sviridov A.V., Skupov A.A., Sbitneva S.V. Friction stir welding of aluminum-lithium alloy V-1469-T. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. Aluminium-lithium alloys of a new generation and layered aluminum-glass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Shavnev A.A., Babashov V.G., Varrik N.M. Continuous fibers based on alumina (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
5. Imametdinov E.S., Valueva M.I. Composites for piston engines (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
6. Oglokov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aero-space engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. State Standard 11069–74. *Aluminum primary. Marks*. Moscow: Publ. house of standards, 1974, pp. 1–2.
8. Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. Analysis of impurities in high-purity aluminum oxide by glow discharge mass spectrometry. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, vol. 45, pp. 493–499. DOI: 10.1007/s11106-006-0111-0.
9. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Conformity assessment of new materials using high-level RM and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
10. State Standard 11739.6–99. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of iron*. Moscow: Publ. house of standards, 1999, pp. 1–3.
11. State Standard 11739.4–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of bismuth*. Moscow: Publ. house of standards, 1990, pp. 21–22.
12. State Standard 11739.7–99. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of silicon*. Moscow: Publ. house of standards, 1999, pp. 8–9.
13. Karachevtsev F.N., Alekseev A.V., Letov A.F., Dvoretsov R.M. Plasma methods of nickel alloys elemental chemical composition analysis. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-483-497.
14. Pupyshv A.A., Epova E.N. Spectral noise of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Analitika i kontrol*, 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, vol. 26, pp. 693–726.
16. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Glow Discharge Analytical Mass Spectrometry. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2012, no. 4, pp. 1–15.
17. ASTM F1593–08. *Standard Test Method for Trace metallic Impurities in Electronic Grade Aluminum by High Mass-Resolution Glow-Discharge Mass Spectrometry*. ASTM International, 2014, pp. 1–9.

Информация об авторах

Алексеев Андрей Владимирович, научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Якимович Павел Витальевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кошелев Артем Викторович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Andrey V. Alekseev, Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Artem V. Koshelev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.02.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.02.2023.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
(ЭПОКСИДНЫЕ, ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ,
ЦИАНЭФИРНЫЕ, КРЕМНИЙОРГАНИ-
ЧЕСКИЕ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ,
КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ)
И КЛЕЕВ КОНСТРУКЦИОННОГО
И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Производственные
мощности

25 000 кг полимерных связующих
в год

3 000 кг клеев
в год

Ведется разработка новых современных связующих (полиимиды, бензоксазины, бисмалеинимиды).



Выпускаемые материалы применяются в различных изделиях авиационной техники.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- полимерные связующие: ВСЭ-20, ВСЭ-21, ВСЭ-28, ВСЭ-33, ВСЭ-34, ВСЭ-59, ВСЭ-62, ВСЭ-67, ВСЭ-68, ТКС, ФН, ЭДТ-69Н, ЭНФБ-2М, БМК-5, РСФ-250, ВС-51, ВСТ-1210, ВСТ-60;
- клеи: ВК-15, ВК-15М, ВК-18, ВК-20, ВК-20М, ВК-36, ВК-36РТ, ВК-36Р, ВК-53М, ВК-58, ВК-103, ВКП-11, ВКР-85, ВКР-86.

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



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
СОВРЕМЕННОМ ОБОРУДОВАНИИ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ИМПОРТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ СИСТЕМ
ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ



Производственные мощности

70 000 кг в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эмали: ВЭ-46, ВЭ-46К, ВЭ-62, ВЭ-65М, ВЭ-69, КО-856, КО-5189, ЭП-140, ФП-566 и пр.;
- грунтовки: ЭП-0181, ЭП-0215, ВГ-27, ЭП-0214, ВГ-28, ВГ-36, ВГ-37, КО-0170 и пр.;
- шпатлевки: ЭП-0065, ВШ-17М, грунт - шпатлёвка ВШ-20, КО-0035, КО-0066, КО-0067, КО-0070 и пр.;
- лаки: АК-113, ВЛ-18, ВЛ-21, ФП-5182;
- прочие материалы: паста ВП-1, состав ПСП-2М, состав КСП-2, смывка ВСС-1;
- всего более 100 наименований.

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

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ПОСТОЯННЫЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТЫ
СИСТЕМЫ РЗМ–Fe–Co–В С РАЗЛИЧНЫМ
УРОВНЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО
КОЭФФИЦИЕНТА ИНДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ
С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ,
А ТАКЖЕ БЛИЗКИМ К НУЛЮ.
КОЛЬЦЕВЫЕ МАГНИТЫ
С РАДИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ.
ЛИТЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ
Fe–Al–Ni–Co



НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – единственный производитель термостабильных
кольцевых магнитов с радиальной текстурой системы Pr–Dy–Fe–Co–В.

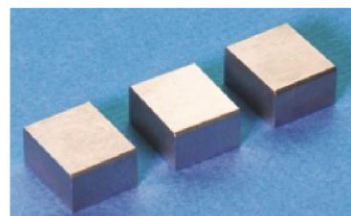
Производственные мощности

5 000 ШТ. в год

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ Pr–Dy–Fe–Co–В



ЛИТЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ Fe–Al–Ni–Co



ПРИМЕНЕНИЕ:

- датчики момента навигационных систем (гироскопы, акселерометры).

ПРЕИМУЩЕСТВА:

- высокая стабильность магнитных свойств в широком температурном диапазоне (-60÷+80°C);
- изготовление цельных кольцевых магнитов с радиальной текстурой по чертежам заказчика.

Магнит	ТКИ, %/°C (-60÷120°C)	Остаточная индукция B_r , Тл	Коэрцитивная сила, кА/м	
			по намагниченности H_{cj}	по индукции H_{cb}
Цилиндрический с аксиальной или диаметральной текстурой (ТУ1-595-35-1582–2016)	0±0,005	0,95	950	600
Кольцевой с радиальной текстурой (ТУ1-595-35-1583–2016)	0±0,005	0,95	950	600

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- кольцевые магниты с радиальной текстурой из термостабильного магнитного материала;
- цилиндрические магниты с аксиальной или диаметральной текстурой из термостабильного магнитного материала;
- призматические магниты из термостабильного магнитного материала.

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



МОДЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ВОСКА ДЛЯ ЛИТЬЯ ДЕТАЛЕЙ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
ОБЕСПЕЧИТ ИМПОРТОНЕЗАВИСИМОСТЬ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ
ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ.



Производственные мощности

до **60 000** кг модельных композиций
в год



Свойства	Значения свойств для композиции		
	ВИАМ МК-1	ВИАМ МК-2	ВИАМ МК-Л (для ЛПС)
Температура каплепадения, °С	80–90	85–95	50–70
Теплоустойчивость, °С	40	45	35
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	7,0	8,0	4,0
Массовая доля золы, % (не менее)	0,05	0,05	0,05

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



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ
ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

40 т	растворных связующих в год	25 т	расплавных связующих в год	100 м ²	формообразующих оснасток
50 000	пог.м	препрегов на основе растворных связующих	30 000	шт	листов стекло- и оргопластиков
500 000	пог.м	клеевых препрегов марки КМКС	350 000	пог.м	препреги нового поколения
1 200	шт	заготовок панелей пола	20 т	заготовок изделий из ПКМ	

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- клеевые препреги;
- препреги на основе расплавных связующих;
- клеевые пленки;
- заготовки панелей пола;
- заготовки обтекателей;
- заготовки гибких и жестких патрубков для СКВ ЛА;
- процессинг изготовления продукции на основе давальческих материалов;
- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерные связующие;
- листовой органопластик;
- формообразующие оснастки из GRV\$
- листовой органопластик
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком;
- дополнительное профессиональное образование «Технология ремонта изделий из ПКМ».

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; untc.viam.ru



ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные мощности:

29 т бериллийсодержащие стали и сплавы в год

209 единиц технологического и исследовательского оборудования

10 т препрегов ПКМ в год

7700 м²

площадь производственных помещений

13 производственных участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-3, ВТКУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru; vetc.viam.ru

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ, АККРЕДИТОВАННЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫМ
АГЕНТСТВОМ ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА
(РОСАВИАЦИЯ), ВХОДЯЩИЙ
В МЕЖДУНАРОДНУЮ СЕТЬ СТАНЦИЙ
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
ATLAS MATERIAL TESTING TECHNOLOGY LLC.



Основные
показатели:

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц испытательного
и исследовательского
оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

Центр климатических испытаний расположен в приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) с коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039 и C3-C5 по ISO 9223)

Атмосферный испытательный полигон:

Открытая площадка –
до **10000**
образцов одновременно



Площадка под навесом –
до **1000**
образцов одновременно



Силовой пол с нагрузкой
до **500 МПа**



Площадка для испытаний
узлов и конструкций –
288 м²



Испытания при совместном воздействии
климатических факторов,
статических и циклических нагрузок



Метеостанция,
работающая в непрерывном
автоматическом режиме



Лабораторные исследования:



Физико-механические
испытания



Исследования методами
неразрушающего контроля



Металлофизические
исследования



Химико-аналитические
исследования



Исследования теплофизических
свойств



Электрохимия
и исследования покрытий



Испытания при повышенной
температуре и влаге



Испытания при повышенных и пониженных
температурах, а также при их знако-
переменном воздействии



Испытания в коррозионно-
активных средах



Испытания и исследования
систем защиты

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- натурные испытания металлических и неметаллических материалов, систем защиты, конструкций, в том числе при совместном воздействии механических нагрузок и климатических факторов;
- полный комплекс лабораторных испытаний и исследований материалов, элементов конструкций, а также систем защиты;
- разработку, подбор, отработку методов и средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений для металлических и неметаллических материалов, конструкций и изделий;
- установление сроков службы материалов в предполагаемых условиях эксплуатации.

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; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru