

№1
(131)
2024

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 1 (131) январь 2024

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
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	академик РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)
Тимофеев А.Н.	докт. техн. наук (ОАО «Композит»)
Аграфенина Е.А.	ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

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

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

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Легкие сплавы

Light-metal alloys

Щетинина Н.Д., Савичев И.Д., Котлярова М.Р., Селиванов А.А. Особенности термической обработки термостабильного сплава системы Al-Fe-Ni-Zr

3 Shchetinina N.D., Savichev I.D., Kotlyarova M.R., Selivanov A.A. Features of heat treatment of a thermostable alloy of the Al-Fe-Ni-Zr system

Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В., Алиханян А.А. Исследование закономерностей влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства среднегабаритных поковок из жаропрочного сплава системы Mg-Zn-Zr-REE

13 Volkova E.F., Mostyaev I.V., Akinina M.V., Alikhanyan A.A. Studies of the regularities of the heat treatment influence on the structure, phase composition and mechanical properties of medium-sized forgings made of heat-resistant alloy of the Mg-Zn-Zr-REE system

Трофимов Н.В., Токарев М.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Тенденции развития современных технологий модифицирования магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn

27 Trofimov N.V., Tokarev M.S., Mukhina I.Yu., Uridia Z.P. Development trends of modern technologies for modifying magnesium alloy systems Mg-Al-Zn-Mn

Полимерные материалы

Polymer materials

Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А., Гуров Д.А. Влияние типа углеродного наполнителя на физико-механические и электропроводящие свойства литьевых термопластичных материалов на основе полиамида

35 Solovyanchik L.V., Minaeva L.A., Gurov D.A. The influence of carbon filler type on the physical, mechanical and electrically conductive properties of polyamide-based injection molded thermoplastic materials

Композиционные материалы

Composite materials

Морозова В.С., Иванов М.С., Шестаков А.М., Павлюкович Н.Г. Влияние текучести расплава полиэфирэфиркетона на характеристики углепластика на его основе

44 Morozova V.S., Ivanov M.S., Shestakov A.M., Pavlukovich N.G. The influence of the melt flow of polyetheretherketone on the characteristics of carbon fiber plastic based on it

**Защитные и функциональные
покрытия**

Кашин Д.С., Стехов П.А., Чесноков Д.В. **Современные тенденции развития газациркуляционных покрытий**

Потапова А.И., Боброва И.И., Евдокимов А.А., Венедиктова М.А. **Рецептурные приемы создания эластомерных композиций с пониженной горючестью**

**Protective and functional
coatings**

Kashin D.S., Stekhov P.A., Chesnokov D.V. **Modern trends in the development of chemical vapor deposition coatings**

Potapova A.I., Bobrova I.I., Evdokimov A.A., Venediktova M.A. **Prescription techniques for creating elastomeric compositions with reduced flammability**

Испытания материалов

Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Антипов В.В., Дуюнова В.А. **Методические вопросы исследования эффективности противокоррозионной защиты, применяемой в изделиях авиационной техники**

Запорожская А.А., Мараховский П.С., Шорстов С.Ю. **Методические особенности исследования содержания воды в твердых материалах с закрытой пористостью**

Пичугин С.С., Шитиков В.С., Головков А.Н. **Неразрушающие методы оценки остаточных напряжений**

Material tests

Kutyrev A.E., Vdovin A.I., Antipov V.V., Dyu-nova V.A. **Methodological issues of studying the effectiveness of anticorrosion protection used in aviation equipment products**

Zaporozhskaya A.A., Marakhovsky P.S., Shorstov S.Yu. **Methodological features of studying the water content in solid materials with closed porosity**

Pichugin S.S., Shitikov V.S., Golovkov A.N. **Non-destructive methods for residual stress assessment**

Научная статья

УДК 669.715:621.78

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-3-12

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Fe-Ni-Zr

Н.Д. Щетинина¹, И.Д. Савичев¹, М.Р. Котлярова¹, А.А. Селиванов¹

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

Аннотация. Показано влияние режимов отжига на твердость, механические свойства при растяжении и микроструктуру слитков сплава системы Al-Fe-Ni-Zr. Данные сплавы термически стабильны и могут применяться при изготовлении деталей изделий, работающих при повышенных температурах. Среди изученных температурно-временных параметров отжига наибольшее упрочнение обеспечивает двухступенчатый режим: I ступень – температура 320 °С, выдержка 30 ч; II ступень – температура 400 °С, выдержка 4 ч.

Ключевые слова: сплав системы Al-Fe-Ni-Zr, дисперсионное упрочнение, двухступенчатый отжиг, механические свойства, твердость, микроструктура

Для цитирования: Щетинина Н.Д., Савичев И.Д., Котлярова М.Р., Селиванов А.А. Особенности термической обработки термостабильного сплава системы Al-Fe-Ni-Zr // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-3-12.

Scientific article

FEATURES OF HEAT TREATMENT OF A THERMOSTABLE ALLOY OF THE Al-Fe-Ni-Zr SYSTEM

N.D. Shchetinina¹, I.D. Savichev¹, M.R. Kotlyarova¹, A.A. Selivanov¹

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

Abstract. This work shows the effect of annealing in various modes on the hardness, tensile mechanical properties and microstructure of Al-Fe-Ni-Zr system alloy ingots. Alloys of this alloying system are characterized by stable high heat resistance and can be used in the manufacture of parts operating at elevated temperatures. Among the tested temperature and time parameters of annealing, the greatest hardening is provided by two-stage annealing according to the following regime: stage 1 – 320 °C, 30 h; stage 2 – 400 °C, 4 h.

Keywords: Al-Fe-Ni-Zr system alloy, dispersion hardening, two-stage annealing, mechanical properties, hardness, microstructure

For citation: Shchetinina N.D., Savichev I.D., Kotlyarova M.R., Selivanov A.A. Features of heat treatment of a thermostable alloy of the Al-Fe-Ni-Zr system. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-3-12.

Введение

Легирование алюминиевых сплавов железом и никелем способствует образованию термически стабильных при температуре до 450 °С тройных интерметаллидных фаз на основе Al, Fe и Ni, что позволяет эксплуатировать их при повышенных температурах [1, 2]. Слитки из сплавов системы Al-Fe-Ni характеризуются малой растворимостью

легирующих элементов в твердом растворе α -Al [3, 4]. Структура слитков данных сплавов состоит из ячеистой матрицы α -Al, а также первичных и эвтектических фаз, при этом твердость сплава зависит от размера дендритной ячейки [5]. Первичные фазы наблюдаются в заэвтектических сплавах. Кроме твердого алюминиевого раствора в микроструктуре таких сплавов преобладает фаза Al_9FeNi , которая характеризуется стержнеобразной морфологией и является термически стабильной при температурах до 400 °C [5–7]. Существенные изменения формы и размера частиц фазы Al_9FeNi наблюдаются после отжига с температурой нагрева >500 °C, который приводит к интенсивному разупрочнению сплава [7]. Прочностные свойства сплавов зависят от количества фаз, а относительное удлинение более чувствительно к их морфологии [6].

Следует отметить, что, в соответствии с равновесной диаграммой состояния, легирование алюминиевых сплавов железом и никелем не обеспечивает твердорастворного упрочнения, а также упрочнения за счет образования вторичных фаз, поэтому слитки сплавов системы Al–Fe–Ni обладают низким уровнем прочностных свойств.

Традиционным способом повышения прочности для термически упрочняемых алюминиевых сплавов является упрочнение в результате образования дисперсных фаз. Оно реализуется благодаря термической обработке, включающей закалку и старение (в том числе ступенчатое старение) [8–10]. Сплавы, легированные переходными металлами, обладают малой растворимостью в алюминиевом твердом растворе (десятые доли процента) и склонны к образованию фаз кристаллизационного происхождения. Формирование в таких сплавах дисперсных алюминидов, упрочняющих алюминиевую матрицу, становится возможным после кристаллизации со скоростями, обеспечивающими расширение концентрационной области твердого раствора α -Al, и последующего отжига [11–14]. Примерами переходных металлов, для которых применим описанный подход, являются скандий, цирконий, титан, ванадий.

Легирование алюминиевых сплавов цирконием приводит к образованию фазы Al_3Zr . Вследствие малой растворимости Zr в растворе α -Al фаза Al_3Zr склонна к образованию в виде первичных кристаллов игольчатой морфологии с тетрагональной кристаллической решеткой [15]. Ускоренная кристаллизация расширяет концентрационную область твердого раствора циркония в алюминии: если скорость кристаллизации составляет >5 K/c, возможно растворение до 0,5 % циркония в растворе α -Al [15]. Благодаря этому при отжиге слитков формируются соединения Al_3Zr в виде когерентных метастабильных фаз с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. В зависимости от условий, в которых происходит распад твердого раствора, соединение Al_3Zr образуется в виде сферических дисперсоидов или стержнеобразных частиц [16]. Мелкие дисперсоиды обеспечивают упрочнение сплава, а также способствуют повышению стойкости к рекристаллизации в случае деформируемых полуфабрикатов, обеспечивая стабильность механических свойств при повышенных температурах.

После отжига при температурах >450 °C образуется стабильное соединение Al_3Zr с тетрагональной решеткой, которое не является таким эффективным упрочнителем, как метастабильная фаза с ГЦК-решеткой. В результате отжига при температуре <350 °C не происходит значительного упрочнения при небольших выдержках вследствие низкой диффузионной подвижности Zr и недостаточного распада раствора α -Al. Многоступенчатый отжиг обеспечивает высокую плотность распределения мелких дисперсоидов Al_3Zr с ГЦК-решеткой, способствующую эффективному упрочнению сплава. Благоприятной с точки зрения обеспечения высокого уровня прочностных свойств является структура с размером дисперсоидов ~10 нм и расстоянием между ними ~100 нм [17].

Следует отметить, что все легирующие элементы, присутствующие в твердом растворе алюминия, влияют на выделение вторичных фаз. Режимы отжига, обеспечивающие

наибольший эффект упрочнения метастабильным соединением Al_3Zr , зависят от вида алюминиевых сплавов и скоростей охлаждения при кристаллизации [12, 18–25]. Например, твердость малолегированного алюминиевого сплава с добавкой 0,4 % (по массе) Zr ощутимо возрастает после ступенчатого отжига с температурами второй ступени 450 и 500 °C [18]. Для бинарных сплавов составов Al–0,2Zr и Al–0,4Zr наибольшая твердость соответствует режимам с температурами последней ступени 400 и 450 °C [12]. В работе [25] показано, что бинарные сплавы состава Al–(0,3–0,6)Zr наиболее эффективно упрочняет режим с температурой на последней ступени 400 °C. Для сплава состава Al–Mg–Mn–0,25Zr наибольший эффект упрочнения достигается после отжига по режиму: I ступень – температура 350 °C, выдержка 32 ч; II ступень – температура 400 °C, выдержка 4 ч [22]. Сплав состава Al–3Mg–0,25Zr обладает наибольшей твердостью после отжига по режиму: I ступень – температура 360 °C, выдержка 40 ч; II ступень – температура 420 °C, выдержка 32 ч [16, 19].

Материалы и методы

Исследованы слитки алюминиевого сплава системы Al–Fe–Ni–Zr. Сплав содержит 0,25 % (по массе) циркония, а соотношение Fe/Ni соответствует значению 1,4. Сплав выплавляли в печи электросопротивления без защитной атмосферы, слитки отливали в водоохлаждаемые цилиндрические изложницы диаметром 70 мм и высотой 220 мм.

Образцы слитков исследовали в исходном (литом) состоянии и после отжигов по 30 различным режимам, приведенным в таблице. Температуру отжига изменяли в диапазоне от 320 до 420 °C, продолжительность выдержки – в диапазоне от 1 до 30 ч. При двухступенчатом отжиге варьировали продолжительность выдержки на I ступени, при этом продолжительность выдержки на II ступени оставалась постоянной и соответствовала 4 ч.

**Температурно-временные параметры термической обработки
слитков сплава системы Al–Fe–Ni–Zr**

Условный номер режима*	Режим отжига		Температура, °C	Продолжительность выдержки, ч
1–5	Одноступенчатый		320	1, 4, 8, 20, 30
6–10			360	1, 4, 8, 20, 30
11–15			420	1, 4, 8, 20, 30
16–20	Двухступенчатый	I ступень	320	1, 4, 8, 20, 30
		II ступень	400	4
21–25		I ступень	360	1, 4, 8, 20, 30
		II ступень	400	4
26–30		I ступень	360	1, 4, 8, 20, 30
		II ступень	420	4

* Номера режимов соответствуют порядку упоминания продолжительности выдержки на первой ступени в столбце «Продолжительность выдержки».

Расчетный состав первичных фаз сплава определяли методом компьютерного моделирования фазового состава в программе Thermo-Calc. Исследование микроструктуры и качественное определение локального элементного состава образцов в исходном состоянии осуществляли методом электронно-зондового микроанализа на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром, в режиме отраженных электронов.

Металлографический анализ образцов проводили с помощью светового микроскопа до и после термической обработки по режиму 15. Указанный режим выбран для анализа микроструктуры как наиболее высокотемпературный и с наибольшей

продолжительностью выдержки в данном эксперименте с целью оценки склонности основных первичных фаз, присутствующих в микроструктуре сплава, к сфероидизации и росту.

Твердость образцов после отжига по режимам, указанным в таблице, определяли в соответствии с ГОСТ 9012–59 с помощью универсального твердомера по методу Бринелля (диаметр шарика 1 мм, нагрузка 98,07 Н, продолжительность выдержки под нагрузкой 13 с). Механические свойства при растяжении оценивали для образцов в исходном состоянии, а также после отжига по режимам 3 и 20. Испытание на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 1497–84 при комнатной температуре с использованием разрывной машины на цилиндрических образцах диаметром 5 мм и длиной рабочей части 25 мм.

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

Результаты и обсуждение

Согласно результатам моделирования, исследуемый сплав системы Al–Fe–Ni–Zr характеризуется высокой температурой солидус (640 °C), малой величиной интервала кристаллизации (85 °C) и состоит из алюминиевого твердого раствора, в равновесии с которым находятся фазы следующего состава, моль: 0,002 – Al₃Zr; 0,024 – Al₁₃Fe₄; 0,035 – Al₉FeNi.

Микроструктура образцов слитка сплава системы Al–Fe–Ni–Zr в исходном состоянии состоит из ячеек дендритов алюминиевого твердого раствора, фаз на основе Al, Fe, Ni, а также частиц, содержащих Zr, расположенных в междендритном пространстве (рис. 1). Сопоставление результатов электронно-зондового микроанализа и термодинамического моделирования фазового состава позволяет сделать вывод, что помимо α -Al основной является фаза Al₉FeNi стержнеобразной морфологии, образованная по перитектической реакции.

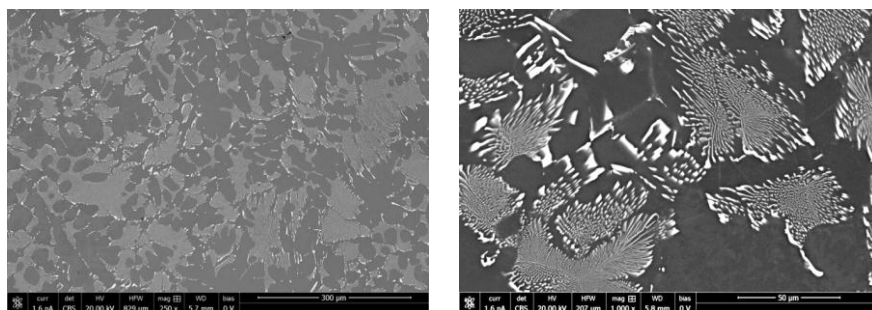


Рис. 1. Микроструктура слитка сплава системы Al–Fe–Ni–Zr в исходном состоянии (растровая электронная микроскопия, режим отраженных электронов)

Микроструктуру исследуемого сплава оценили до и после отжига по режиму 15. Сравнение микроструктуры образцов (рис. 2) показывает, что отжиг не приводит к сфероидизации и огрублению фаз кристаллизационного происхождения. Первичные фазы, присутствующие в микроструктуре сплава, являются термически стабильными в исследуемом температурно-временном интервале (температура – до 420 °C, продолжительность выдержки – до 30 ч). Этот вывод согласуется с данными о термической стабильности фазы Al₉FeNi в диапазоне температур до 400 °C, приведенными в работе [7]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что режимы термической обработки, приведенные в таблице, не влияют на размер и морфологию фаз кристаллизационного происхождения, однако приводят к распаду пересыщенного алюминиевого твердого раствора с образованием вторичных алюминидов, что вызывает изменение свойств сплава.

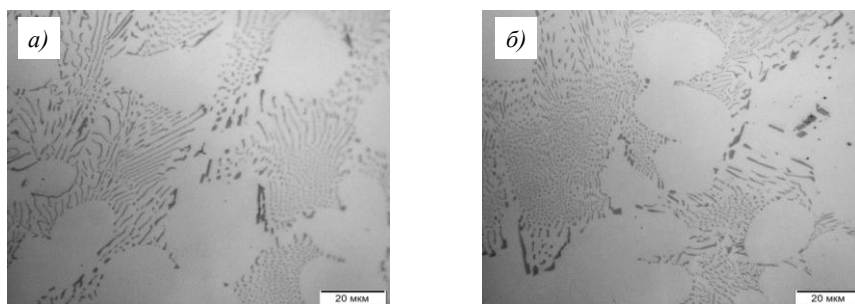


Рис. 2. Фазы кристаллизационного происхождения в слитке сплава системы Al–Fe–Ni–Zr в исходном состоянии (а) и после отжига по режиму 15 (б)

Максимальный эффект дисперсионного твердения достигается при определенных размере и плотности распределения частиц метастабильного соединения Al_3Zr , зависящих от температурно-временных условий термической обработки [17]. С целью выявления режима термической обработки, обеспечивающего наибольшее упрочнение, оценили твердость образцов слитков, отожженных по 30 различным режимам. Следует отметить, что с учетом особенностей системы легирования Al–Fe–Ni–Zr (максимальная растворимость в решетке алюминия при температуре, соответствующей температуре невариантного равновесия, %: 0,052 – Fe; 0,05 – Ni; 0,28 – Zr) и скорости кристаллизации, достижимой при данных условиях выплавки слитков, цирконий является единственным элементом, способным раствориться в растворе $\alpha\text{-Al}$ в количестве $>0,1\%$ (по массе). Другие элементы, входящие в состав сплава, не будут влиять на кинетику распада пересыщенного твердого раствора циркония в алюминии.

Результаты измерения твердости показаны на рис. 3, где кривые отражают зависимость величины твердости от продолжительности выдержки при разных температурах отжига (для двухступенчатых режимов показаны зависимости изменения твердости от продолжительности выдержки на I ступени).

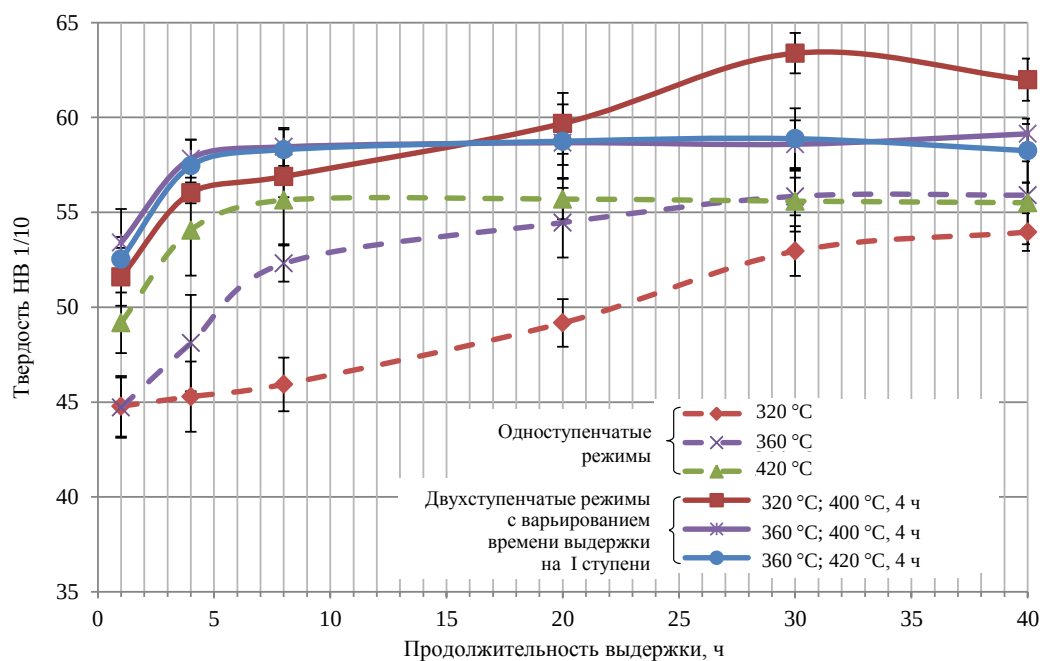


Рис. 3. Зависимость твердости слитков сплава системы Al–Fe–Ni–Zr от температурно-временных параметров отжига

Сравнение кривых показывает, что для выбранных одноступенчатых режимов при увеличении температуры отжига с 320 до 420 °С упрочнение сплава достигается быстрее благодаря более интенсивному распаду раствора α -Al. При этом все исследованные одноступенчатые режимы, включая режимы с выдержками ≥ 30 ч, обеспечивают меньшее упрочнение, чем двухступенчатые режимы. Применение двухступенчатого отжига позволяет существенно сократить продолжительность термической обработки. Для двухступенчатых режимов снижение температуры отжига на I ступени с 360 до 320 °С способствует большему упрочнению при выдержках >30 ч, что, по-видимому, следует связывать с большей плотностью распределения упрочняющих дисперсоидов. При этом изменение температуры на II ступени с 400 до 420 °С не влияет на уровень твердости. Таким образом, наибольшее упрочнение среди исследованных режимов отжига обеспечивает следующий режим: I ступень – температура 320 °С, выдержка ≥ 30 ч; II ступень – температура 400 °С, выдержка 4 ч.

Результаты определения механических свойств при растяжении образцов слитков в исходном состоянии и после отжигов по режимам 3 и 20 представлены на рис. 4.

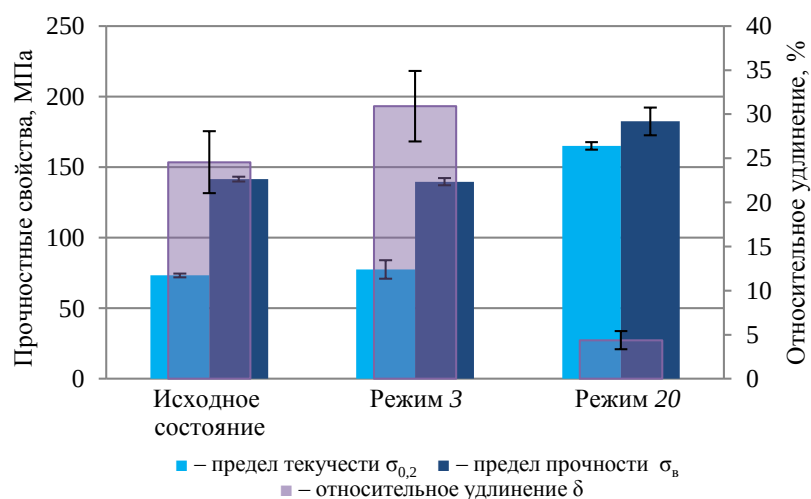


Рис. 4. Влияние режимов отжига на механические свойства при растяжении слитков из сплава системы Al–Fe–Ni–Zr

Слитки из сплава системы Al–Fe–Ni–Zr в исходном состоянии обладают низким пределом текучести (73 МПа) и высоким относительным удлинением (24 %), что объясняется отсутствием в составе сплава легирующих элементов, способных обеспечить твердорастворное упрочнение, а также отсутствием вторичных фаз. Одноступенчатый низкотемпературный кратковременный отжиг (режим 3) не обеспечивает распада раствора α -Al и дисперсионного упрочнения, однако способствует снятию литейных напряжений, что увеличивает относительное удлинение до величины 30 %. Двухступенчатый отжиг по режиму 20 обеспечивает возрастание предела текучести до величины 165 МПа и снижение относительного удлинения до значения 4,3 %, что связано с присутствием в структуре мелких дисперсоидов Al_3Zr с высокой плотностью распределения.

Заключения

Методами электронно-зондового микроанализа и термодинамического моделирования фазового состава показано, что микроструктура слитков сплава системы легирования Al–Fe–Ni–Zr в исходном состоянии представлена ячейками дендритов алюминиевого

твердого α -раствора и стержнеобразными фазами кристаллизационного происхождения. Установлено, что основной фазой в микроструктуре является образованная по перитектической реакции фаза Al_9FeNi . Первичные фазы Al_9FeNi , присутствующие в микроструктуре сплава, являются термически стабильными в исследуемом температурно-временном интервале (температура – до 420 °С, выдержка – до 30 ч).

Одноступенчатый низкотемпературный кратковременный отжиг (температура 320 °С, выдержка 8 ч) слитков сплава системы легирования Al-Fe-Ni-Zr не обеспечивает распада раствора $\alpha\text{-Al}$ и дисперсионного упрочнения, однако способствует снятию литейных напряжений, что увеличивает относительное удлинение до величины 30 %.

В результате двухступенчатого отжига возможно упрочнение сплава системы легирования Al-Fe-Ni-Zr за счет формирования дисперсных алюминидов циркония вследствие распада пересыщенного твердого раствора $\alpha\text{-Al}$, сформированного благодаря расширению концентрационной области растворения циркония в алюминии при кристаллизации слитков. Применение двухступенчатого отжига позволяет увеличить предел текучести сплава в ~2 раза, что сопровождается уменьшением величины относительного удлинения. При этом двухступенчатый отжиг позволяет сократить временные и трудовые затраты.

Среди исследованных температурно-временных параметров отжига наибольшее упрочнение сплава достигается после двухступенчатого отжига по режиму: I ступень – температура 320 °С, выдержка 30 ч; II ступень – температура 400 °С, выдержка 4 ч. Применение данного режима обеспечивает увеличение предела текучести до величины 165 МПа и приводит к снижению относительного удлинения до значения 4,3 %, что объясняется присутствием в структуре мелких дисперсоидов Al_3Zr с высокой плотностью распределения.

Список источников

1. Wintergerst M., Dacheux N., Datcharry F. et al. Corrosion of the AlFeNi alloy used for the fuel cladding in the Jules Horowitz research reactor // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 393. P. 369–380. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.06.003.
2. Leenaers A., Koonen E., Parthoens Y. et al. Post-irradiation examination of AlFeNi clad U_3Si_2 fuel plates irradiated under severe conditions // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 375. P. 243–251. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.01.013.
3. Kim J.M., Yun H.S., Shin J.S. et al. Mold filling ability and hot cracking susceptibility of Al-Fe-Ni alloys for high conductivity applications // *Jurnal Teknologi*. 2015. No. 75 (7). P. 71–77. DOI: 10.11113/jt.v75.5176.
4. Zhang L., Wang J., Du Y. et al. Thermodynamic properties of the Al-Fe-Ni system acquired via a hybrid approach combining calorimetry, first-principles and Calphad // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. P. 5324–5341. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.07.031.
5. Canté M.V., Brito C., Spinelli J.E., Garcia A. Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al-1,0Fe-1,0Ni alloy // *Materials & Design*. 2013. Vol. 51. P. 342–346. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.04.023.
6. Bian Z., Liu Y., Dai S. et al. Regulating microstructures and mechanical properties of Al-Fe-Ni alloys // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020. Vol. 30. P. 54–62. DOI: 10.1016/j.pnsc.2019.12.006.
7. Bian Z., Dai S., Wu L. et al. Thermal stability of Al-Fe-Ni alloy at high temperatures // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. P. 2538–2548. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.028.
8. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al-Si-Cu-Mg // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.

9. Каблов Е.Н., Дынин Н.В., Бенариеб И., Зайцев Д.В., Сбитнева С.В. Изменение структуры и механических свойств при термической обработке алюминиевых сплавов типа AlSi10Mg, полученных методом селективного лазерного сплавления // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 10. С. 20–28. DOI: 10.30906/mitom.2022.10.20-28.
10. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С., Дынин Н.В. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 3. Адаптация и создание материалов // *Электрометаллургия*. 2022. № 4. С. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.
11. Оглодков М.С., Романенко В.А., Бенариеб И., Рудченко А.С., Григорьев М.В. Исследование промышленных полуфабрикатов из перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 05. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
12. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskii V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys // *Journal of Materials Science*. 2006. No. 41. P. 5890–5899. DOI: 10.1007/s10853-006-0265-7.
13. Бенариеб И., Антипов В.В., Хасиков Д.В., Оглодков М.С., Савичев И.Д., Кузнецова П.Е. Исследование структуры и свойств экономнолегированного алюминиевого сплава системы Al–Mg–Sc–Zr, изготовленного методом селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 03. URL: <https://www.journal.viam.ru/> (дата обращения: 13.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-23-35.
14. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 03. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
15. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016. 256 с.
16. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S. et al. Precipitation behavior of L12 Al₃Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 139. P. 30–37. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.02.030.
17. Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В. Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной прочностью и высокой удельной электропроводимостью // *Технология легких сплавов*. 2018. № 1. С. 15–26.
18. Белов Н.А., Короткова Н.О., Достоева А.М., Алабин А.Н. Влияние деформационно-термической обработки на электросопротивление и упрочнение сплавов Al–0,2%Zr и Al–0,4%Zr // *Цветные металлы*. 2015. № 10. С. 13–18. DOI: 10.17580/tsm.2015.10.02.
19. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Tabachkova N.Y., Portnoy V.K. The mechanism of L12 phase precipitation, microstructure and tensile properties of Al–Mg–Er–Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744. P. 195–205. DOI: 10.1016/j.msea.2018.11.135.
20. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Трифоненков Л.П. и др. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al–Zr для производства электропроводников с помощью методов литья и обработки давлением // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2012. № 1. С. 51–55.
21. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А. и др. Исследование влияния легирующих элементов на прочность и термостойкость алюминиевых сплавов электротехнического назначения // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2016. № 9 (6). С. 872–879. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-6-872-879.
22. Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Yu., Ghayoumabadi M.E. et al. Joint effect of quasicrystalline icosahedral and L12-structured phases precipitation on the grain structure and mechanical properties of aluminum-based alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 87. P. 196–206. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.01.055.
23. Захаров В.В., Фисенко И.А. Об экономии скандия при легировании им алюминиевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2013. № 4. С. 52–60.

24. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А. и др. Разработка режимов отжига катанки из сплавов системы Al–Zr для достижения заданного комплекса свойств // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2014. № 7 (5). С. 587–595.
25. Belov N.A., Alabin A.N., Prokhorov A.Y. The influence that a zirconium additive has on the strength and electrical resistance of cold-rolled aluminum sheets // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2009. No. 50. P. 357–362. DOI: 10.3103/S1067821209040099.

References

1. Wintergerst M., Dacheux N., Datcharry F. et al. Corrosion of the AlFeNi alloy used for the fuel cladding in the Jules Horowitz research reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 393, pp. 369–380. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.06.003.
2. Leenaers A., Koonen E., Parthoens Y. et al. Post-irradiation examination of AlFeNi clad U₃Si₂ fuel plates irradiated under severe conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, vol. 375, pp. 243–251. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.01.013.
3. Kim J.M., Yun H.S., Shin J.S. et al. Mold filling ability and hot cracking susceptibility of Al–Fe–Ni alloys for high conductivity applications. *Journal Teknologi*, 2015, no. 75 (7), pp. 71–77. DOI: 10.11113/jt.v75.5176.
4. Zhang L., Wang J., Du Y. et al. Thermodynamic properties of the Al–Fe–Ni system acquired via a hybrid approach combining calorimetry, first-principles and Calphad. *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, pp. 5324–5341. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.07.031.
5. Canté M.V., Brito C., Spinelli J.E., Garcia A. Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al–1,0Fe–1,0Ni alloy. *Materials & Design*, 2013, vol. 51, pp. 342–346. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.04.023.
6. Bian Z., Liu Y., Dai S. et al. Regulating microstructures and mechanical properties of Al–Fe–Ni alloys. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, vol. 30, pp. 54–62. DOI: 10.1016/j.pnsc.2019.12.006.
7. Bian Z., Dai S., Wu L. et al. Thermal stability of Al–Fe–Ni alloy at high temperatures. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, pp. 2538–2548. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.028.
8. Kablov E.N., Belov E.V., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Zaitsev D.V. Strengthening features and aging kinetics of high-strength cast aluminum alloy AL4MS based on Al–Si–Cu–Mg system. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
9. Kablov E.N., Dynin N.V., Benarieb I., Zaitsev D.V., Sbitneva S.V. Changes in the structure and mechanical properties during heat treatment of aluminum alloys of the AlSi10Mg type, obtained by selective laser alloying. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2022, no. 10, pp. 20–28. DOI: 10.30906/mitom.2022.10.20-28.
10. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S., Dynin N.V. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 3. Adaptation and creation of materials. *Elektrometallurgiya*, 2022, no. 4, pp. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.
11. Oglodkov M.S., Romanenko V.A., Benarieb I., Rudchenko A.S., Grigoryev M.V. Study of industrial semi-finished products from advanced aluminum-lithium alloys for aircraft products. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
12. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskii V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys. *Journal of Materials Science*, 2006, no. 41, pp. 5890–5899. DOI: 10.1007/s10853-006-0265-7.
13. Benarieb I., Antipov V.V., Khasikov D.V., Oglodkov M.S., Savichev I.D., Kuznetsova P.E. Study of structure and properties of sparsely alloyed aluminum alloy of Al–Mg–Sc–Zr system, produced by selective laser melting. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-23-35.
14. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr in additive manufacturing (review) *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.

15. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. *Aluminum-based eutectic alloys: new alloying systems*. Moscow: Ore and Metals, 2016, 256 p.
16. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S. et al. Precipitation behavior of L12 Al₃Zr phase in Al–Mg–Zr alloy. *Materials Characterization*, 2018, vol. 139, pp. 30–37. DOI: 0.1016/j.matchar.2018.02.030.
17. Teleshov V.V., Zakharov V.V., Zapolskaya V.V. Development of aluminum alloys for heat-resistant wires with increased strength and high electrical conductivity. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2018, no. 1, pp. 15–26.
18. Belov N.A., Korotkova N.O., Dostaeva A.M., Alabin A.N. The influence of deformation-thermal treatment on the electrical resistance and strengthening of Al–0,2%Zr and Al–0,4%Zr. *Non-ferrous metals*, 2015, no. 10, pp. 13–18. DOI: 10.17580/tsm.2015.10.02.
19. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Tabachkova N.Y., Portnoy V.K. The mechanism of L12 phase precipitation, microstructure and tensile properties of Al–Mg–Er–Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, vol. 744, pp. 195–205. DOI: 10.1016/j.msea.2018.11.135.
20. Sidelnikov S.B., Dovzhenko N.N., Trifonenkov L.P. et al. Study of the structure of the metal and assessment of the properties of prototypes from an alloy of the Al–Zr system for the production of electrical conductors using casting and pressure processing methods. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*, 2012, no. 1, pp. 51–55.
21. Bernhardt V.A., Drozdova T.N., Orelkina T.A. et al. Study of the influence of alloying elements on the strength and heat resistance of aluminum alloys for electrical purposes. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo Universiteta. Tekhnika i tekhnologii*, 2016, no. 9 (6), pp. 872–879. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-6-872-879.
22. Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Yu., Ghayoumabadi M.E. et al. Joint effect of quasicrystalline icosahedral and L12-structured phases precipitation on the grain structure and mechanical properties of aluminum-based alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, vol. 87, pp. 196–206. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.01.055.
23. Zakharov V.V., Fisenko I.A. On saving scandium when alloying aluminum alloys with it. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2013, no. 4, pp. 52–60.
24. Bernhardt V.A., Drozdova T.N., Orelkina T.A. et al. Development of annealing modes for wire rod made of Al–Zr system alloys to achieve a given set of properties. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo Universiteta. Tekhnika i tekhnologii*, 2014, no. 7 (5), pp. 587–595.
25. Belov N.A., Alabin A.N., Prokhorov A.Y. The influence that a zirconium additive has on the strength and electrical resistance of cold-rolled aluminum sheets. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2009, no. 50, pp. 357–362. DOI: 10.3103/S1067821209040099.

Информация об авторах

Щетинина Надежда Дмитриевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Савичев Илья Дмитриевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Котлярова Маргарита Романовна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Селиванов Андрей Аркадьевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nadezhda D. Shchetinina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilya D. Savichev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Margarita R. Kotlyarova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 18.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.12.2023.
The article was submitted 18.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 19.12.2023.

Научная статья

УДК 669.721'5: 621.762.224

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-13-26

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДНЕГАБАРИТНЫХ ПОКОВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg–Zn–Zr–PЗЭ

Е.Ф. Волкова¹, И.В. Мостяев¹, М.В. Акинина¹, А.А. Алиханян¹

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

Аннотация. Изложены результаты определения механических свойств, сравнительного исследования микроструктуры и фазового состава среднегабаритных поковок из жаропрочного магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr–PЗЭ в нетермообработанном и состаренном состояниях. Установлено, что анизотропия основных механических свойств поковок не превышает 7–12,5 % в продольном, поперечном и высотном направлениях во всех изученных состояниях. Наиболее высокий уровень свойств характерен для нетермообработанного состояния в продольном направлении. Особенностью является снижение прочностных свойств при старении на 5–8 %.

Ключевые слова: деформируемый магниевый сплав, старение, механические свойства, микроструктура, фазовый состав, малая анизотропия свойств, отрицательный эффект старения

Для цитирования: Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В., Алиханян А.А. Исследование закономерностей влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства среднегабаритных поковок из жаропрочного сплава системы Mg–Zn–Zr–PЗЭ // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-13-26.

Scientific article

STUDIES OF THE REGULARITIES OF THE HEAT TREATMENT INFLUENCE ON THE STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF MEDIUM-SIZED FORGINGS MADE OF HEAT-RESISTANT ALLOY OF THE Mg–Zn–Zr–REE SYSTEM

E.F. Volkova¹, I.V. Mostyaev¹, M.V. Akinina¹, A.A. Alikhanyan¹

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 presents the results of determining the mechanical properties, comparative research of the microstructure and phase composition of medium-sized forgings made of heat-resistant magnesium alloy of the Mg–Zn–Zr–REE system in non-heat-treated and aged states. It was founded that the anisotropy of the main mechanical properties of forgings does not exceed 7–12,5 % in the longitudinal, transverse and altitude directions in all studied states. The highest and most stable level of properties is characteristic of the non-heat-treated state in the longitudinal direction. A special feature is the reduction of strength properties during aging by 5–8 %.

Keywords: wrought magnesium alloy, aging, mechanical properties, microstructure, phase composition, small anisotropy of properties, negative aging effect

For citation: Volkova E.F., Mostyaev I.V., Akinina M.V., Alikhanyan A.A. Studies of the regularities of the heat treatment influence on the structure, phase composition and mechanical properties of medium-sized forgings made of heat-resistant alloy of the Mg–Zn–Zr–REE system. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-13-26.

Введение

Известно, что одним из основных преимуществ магниевых сплавов, повышающих их конкурентоспособность как конструкционного материала для изделий авиакосмической промышленности, служит их значительно меньшая плотность ($1,73\text{--}1,85\text{ г/см}^3$) по сравнению с применяемыми сплавами на основе других цветных металлов. В первую очередь это следует из сравнения с плотностью конструкционных сплавов на основе алюминия ($2,73\text{--}2,84\text{ г/см}^3$) и титана ($4,32\text{--}4,60\text{ г/см}^3$).

Следует также отметить, что деформируемые магниевые сплавы, относящиеся к группе высокопрочных и жаропрочных сплавов, являются практически единственной альтернативой в ряду металлических материалов по отношению к конструкционным полимерным композиционным материалам не только по своим весовым характеристикам, но и по целому ряду других существенных преимуществ – хорошей технологичности, высокой демпфирующей способности, благоприятному уровню характеристик выносливости и т. д. [1–3].

Для успешного внедрения магниевых деформируемых сплавов в конструкции современных летательных аппаратов необходимо изыскивать новые композиции сплавов, осваивать применительно к ним современные технологии. Это позволит улучшить технологические и эксплуатационные характеристики материалов, что, в свою очередь, даст возможность расширить области их применения [4, 5].

Разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ жаропрочный и высокопрочный деформируемый сплав системы Mg–Zn–Zr–P3Э предназначен для получения прессованных, кованных и штампованных полуфабрикатов широкой номенклатуры. Проведенные ранее исследования показали, что этот сплав обладает способностью к образованию твердых растворов с упорядоченной структурой дальнего порядка – длиннопериодных фаз (long-period stacking ordered phases – LPSO-фазы) [6]. Сплавы этой группы представляют особый интерес для практического применения благодаря повышенному уровню механических, коррозионных и технологических характеристик, что установлено как зарубежными, так и отечественными исследователями [7–11]. LPSO-магниево-цинковые сплавы системы Mg–Zn–Zr–P3Э отличаются сложным фазовым составом [6, 12–15] и рассматриваются в качестве наиболее перспективных легких конструкционных материалов.

Практический и научный интерес представляет дальнейшее исследование возможностей повышения уровня основных эксплуатационных характеристик сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э за счет процесса деформации, а также возможных структурных и фазовых изменений в сплаве путем применения термической обработки на заключительном этапе производства изделия [16–18].

Для получения деформируемого сплава с необходимыми механическими свойствами важно понимать механизмы, определяющие не только процесс течения металла, но также и деформационное упрочнение поликристаллов. Поэтому особое внимание за рубежом и в нашей стране уделяется изучению процессов деформации LPSO-магниево-цинковых сплавов, их поведения при различных температурах и возможных условий эксплуатации.

При равномерной деформации поликристаллов для минимизации возможности разрушения по границам зерен должны быть задействованы не менее пяти независимых систем скольжения.

Известно, что магниевые и высокопрочные сплавы на его основе обладают гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, которая не может обеспечить существование таких систем скольжения. Поэтому необходимо дополнительно подключить механизм двойникования с тем, чтобы привлечь другие неосновные системы скольжения, либо подключить деформацию путем двойникования. Ограниченное количество систем скольжения приводит, как правило, к проявлению низкотемпературной хрупкости сплава. Важное значение в деформационном поведении магниевых высокопрочных и жаропрочных сплавов имеют системы призматического скольжения первого порядка и системы пирамидального скольжения второго порядка, а также правильно подобранные температурно-скоростные параметры деформации [14].

В связи с вышеизложенным для улучшения качества полуфабрикатов и изделий из деформируемых магниевых сплавов на практике на первом этапе производства деталей часто используют предварительно деформированные (чаще всего прессованные) заготовки.

Известно, что для изготовления деформированного полуфабриката большое значение приобретает процесс структурообразования [15, 19]. На структуро- и формообразование сплава в первую очередь оказывают влияние три основных фактора: температура, степень и скорость деформации. Кроме того, существенное значение также приобретают степень напряженного состояния, химический и фазовый составы самого сплава. Для большинства металлических сплавов (в частности, для магниевых сплавов с кристаллической ГПУ-решеткой) существенным недостатком прессованных полуфабрикатов является анизотропия свойств и структуры. Для изменения ориентировки зерен в структуре предварительно прессованной заготовки и снижения выраженной анизотропии свойств используют осадку обточенных и нарезанных мерных цилиндрических заготовок до получения диска определенных высоты и диаметра. Следует отметить, что прессованные заготовки перед использованием их для последующейковки обтачивают с целью исключения любых поверхностных дефектов.

В отдельных случаях изготовление изделий из магниевых деформируемых сплавов из ковкой заготовки может быть предпочтительней, чем из прессованной заготовки или штамповки. При изготовлении поковки можно подобрать такую схему деформации, которая позволит максимально снизить анизотропию свойств, являющуюся, как указано ранее, одним из главных недостатков магниевых сплавов. В процессековки (по возможности) следует избегать промежуточных нагревов; в случае необходимости следует нагревать заготовки до невысоких температур, чтобы избежать рекристаллизации и роста зерна. Необходимо строго выдерживать температурный интервал нагрева штампов (для высокопрочных магниевых сплавов, как правило, до 330–380 °С), так как недостаточный нагрев инструмента затруднит деформацию и вызовет образование трещин [15].

Ковка магниевых деформируемых сплавов позволяет получать высокие свойства с достаточно низким уровнем анизотропии. Механические свойства и степень изотропности поковки во многом зависят от схемыковки. Данный процесс для магниевых сплавов недостаточно изучен и требует проведения дополнительных экспериментов.

Из широкого спектра деформированных полуфабрикатов, производимых из сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э, впервые для всестороннего исследования выбраны поковки массой 22 кг, поскольку они имеют большое практическое значение как промежуточный деформированный полуфабрикат для последующего непосредственного изготовления конкретных деталей.

Цель данной работы – исследование закономерностей влияния термической обработки (старения) на структуру, фазовый состав и механические свойства среднегабитных поковок из жаропрочного магниевосплавасистемы Mg–Zn–Zr–P3Э.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.4. «Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20].

Материалы и методы

Материалом для исследования послужили поковки массой 22 кг из сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э. Предварительно слитки из сплава размером $\varnothing 360 \times 500$ мм отлили в промышленных условиях металлургического завода с применением защитной атмосферы.

Гомогенизационный отжиг слитков проводили в печах с электрическим обогревом в воздушной атмосфере с добавлением от 0,5 до 1,0 % сернистого газа. Обточку слитков осуществили на токарно-винторезном станке. Обрезку слитков на мерные заготовки произвели на ленточно-отрезном станке.

После гомогенизации заготовки из слитков подвергли горячему прессованию на прутки $\varnothing 190$ мм в промышленных условиях металлургического завода на горизонтальном гидравлическом прессе. Известно, что в процессе горячего прессования используется схема напряженного состояния, гарантирующая минимальное появление в металле значительных растягивающих напряжений, что особенно благоприятно для высокопрочных магниевых сплавов [21].

Исходными заготовками для последующейковки послужили промежуточные прессованные мерные заготовки размером $\varnothing 190 \times 400$ мм. Изготовление среднегабаритных поволоков массой 22 кг провели в промышленных условиях металлургического завода на ковочном прессе усилием 5000 тонн.

Термическую обработку образцов, вырезанных из поволоков массой 22 кг сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э, осуществили в камерной высокотемпературной печи с принудительной циркуляцией воздуха с использованием сернистого газа по установленным режимам.

Исследование микроструктуры шлифов проводили на металлографическом комплексе при увеличениях $\times 100$ и $\times 1000$. Для съемки изображений применяли цифровую камеру (3 мегапикселя). Обработку изображений и их подготовку к количественному анализу, а также математическую обработку результатов выполняли при помощи компьютерной программы.

Более подробно микроструктуру и фазовые составляющие в структуре поковки из сплава исследовали на растровом электронном микроскопе с установкой для микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА). Фотографии выполняли в режиме композиционного контраста, который определяется средним атомным номером области (фазы).

Определение локального элементного состава интерметаллидных фаз и основного α -твердого раствора в образцах проведено на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 0,5 нА.

Это определение проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015 (локальность анализа 1 мкм^2 , глубина анализа 1 мкм) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z = 4$) до U ($Z = 92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z = 11$) до U ($Z = 92$).

Фотографии микроструктуры выполнены в режиме СОМРО, изображение в котором формируется обратноотраженными электронами. Контраст изображения в режиме СОМРО определяется средним атомным номером исследуемой области (фазы). Чем

больше средний атомный номер исследуемой области, тем светлее данный участок выглядит на фотографии, что позволяет определить по композиционному контрасту фазы, присутствующие в сплаве.

Механические свойства при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 1497–84.

Результаты и обсуждение

Механические свойства поковки массой 22 кг изучали в исходном (нетермообработанном) состоянии и после различных режимов старения в трех направлениях: продольном, поперечном и высотном. Режимы старения подбирали в соответствии с результатами предварительных исследований, проведенных авторами данной статьи, а также принимая во внимание материалы, опубликованные в работах [7, 14]. Полученные свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний* на растяжение образцов из сплава системы Mg–Zn–Zr–PЗЭ при температуре 20 °С (поковка массой 22 кг)

Направление вырезки образцов	Режим старения	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Продольное	В исходном состоянии (без термообработки)	$\frac{325-330}{330}$	$\frac{260-275}{270}$	$\frac{12-14}{13}$
	При 180 °С в течение 24 ч	310	$\frac{245-255}{250}$	$\frac{12-16}{14}$
	При 180 °С в течение 48 ч	$\frac{315-320}{315}$	$\frac{245-255}{250}$	$\frac{10-16}{14}$
	При 180 °С в течение 96 ч	$\frac{315-320}{320}$	$\frac{245-255}{250}$	$\frac{12-16}{14}$
	При 200 °С в течение 24 ч	310	$\frac{250-255}{250}$	$\frac{12-13}{13}$
	При 200 °С в течение 48 ч	$\frac{300-305}{305}$	245	$\frac{14-16}{15}$
	При 200 °С в течение 96 ч	$\frac{315-320}{320}$	$\frac{270-275}{270}$	$\frac{11-13}{12}$
	При 220 °С в течение 24 ч	310	250	$\frac{10-13}{12}$
	При 220 °С в течение 48 ч	315	$\frac{260-265}{265}$	$\frac{12-16}{14}$
	При 220 °С в течение 96 ч	$\frac{310-315}{315}$	$\frac{245-260}{255}$	$\frac{10-14}{13}$
Высотное	В исходном состоянии (без термообработки)	$\frac{285-300}{295}$	$\frac{250-255}{250}$	$\frac{15-17}{16}$
	При 200 °С в течение 48 ч	$\frac{275-285}{280}$	250	$\frac{14-16}{15}$
Поперечное	В исходном состоянии (без термообработки)	$\frac{300-310}{305}$	$\frac{245-260}{255}$	$\frac{12-13}{12}$
	При 200 °С в течение 48 ч	$\frac{305-315}{310}$	$\frac{240-260}{250}$	$\frac{14-16}{15}$

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее значение по результатам испытания 5–7 образцов.

Видно, что наилучшее сочетание усредненных значений прочностных свойств ($\sigma_B = 330$ МПа, $\sigma_{0,2} = 270$ МПа) и характеристики пластичности ($\delta \geq 13$ %)

наблюдается в нетермообработанном состоянии. Ни один из использованных режимов старения не дал эффекта заметного повышения свойств. Следует отметить, что анизотропия значений механических характеристик поковки составляет не более 7–12,5 % в продольном, поперечном и высотном направлениях. Как и для большинства легких сплавов, высотное направление характеризуется более низким уровнем свойств. В состаренном состоянии уровень прочностных свойств незначительно снижается (на 5–12 %) в продольном направлении и остается практически на том же уровне, что и для нетермообработанного состояния в поперечном направлении. Величина относительного удлинения несколько возрастает (на 2–4 единицы) в состаренном состоянии. Очевидно, это можно объяснить тем, что после старения за счет длительных температурных воздействий происходит снятие внутренних напряжений. В то же время жаропрочная природа сплава, отсутствие фазовых превращений при температурах старения (как установлено ранее по результатам исследования методом динамического термического анализа) обеспечивают высокую термостабильность фаз.

Интерес могут представлять некоторые режимы старения:

в продольном направлении

- при 180 °C в течение 96 ч;
- при 200 °C в течение 96 ч;
- при 220 °C в течение 48 ч;

в поперечном направлении

- при 200 °C в течение 48 ч.

В высотном направлении поковок в состаренном состоянии отмечен небольшой отрицательный эффект по значениям предела прочности в 4–5 % (табл. 1). В связи с этим исследованы особенности микроструктуры и фазового состава образцов поковки из сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э в состаренном состоянии в сравнении с нетермообработанным состоянием.

Первоначально микроструктура образцов исследована на металлографическом комплексе в продольном направлении (рис. 1). В деформированном состоянии без термообработки (рис. 1, а) поковки сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э характеризуются структурой с вытянутыми деформированными зернами. В теле основных зерен формируются полигонизованные субзерна. По границам основных деформированных зерен располагается эвтектика, которая состоит из крупных образований, прерывисто декорирующих границы зерен. При большом увеличении заметным становится сложный характер эвтектических составляющих, которые представляют собой как бы многослойные неоднородные выделения.

После проведения старения (рис. 1, в, г) при визуальном наблюдении объемная доля эвтектических составляющих практически не меняется. Однако можно видеть появление более выраженной сетки вторично выделяющихся интерметаллидных фаз в объеме зерен. Формирующаяся сетка тонко очерчивает границы субзерен, образовавшихся в теле основного зерна. Это можно объяснить тем, что при проведении нагрева при достаточно длительном старении диффузионные процессы в сплаве активизируются, в значительной степени происходит снятие внутренних напряжений, возможно также частичное развитие начальной стадии рекристаллизации.

Основной особенностью микроструктуры поковки из сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э является то, что размеры сформированных субзерен (независимо от режима термообработки) в достаточной мере близки между собой. Различия в значениях составляют не более 10–16 %, что может свидетельствовать об отличительных свойствах фазового состава и структуры сплава, оптимально подобранных температурно-

временных параметрах деформации и еще раз подтверждает высокую термостабильность фаз.

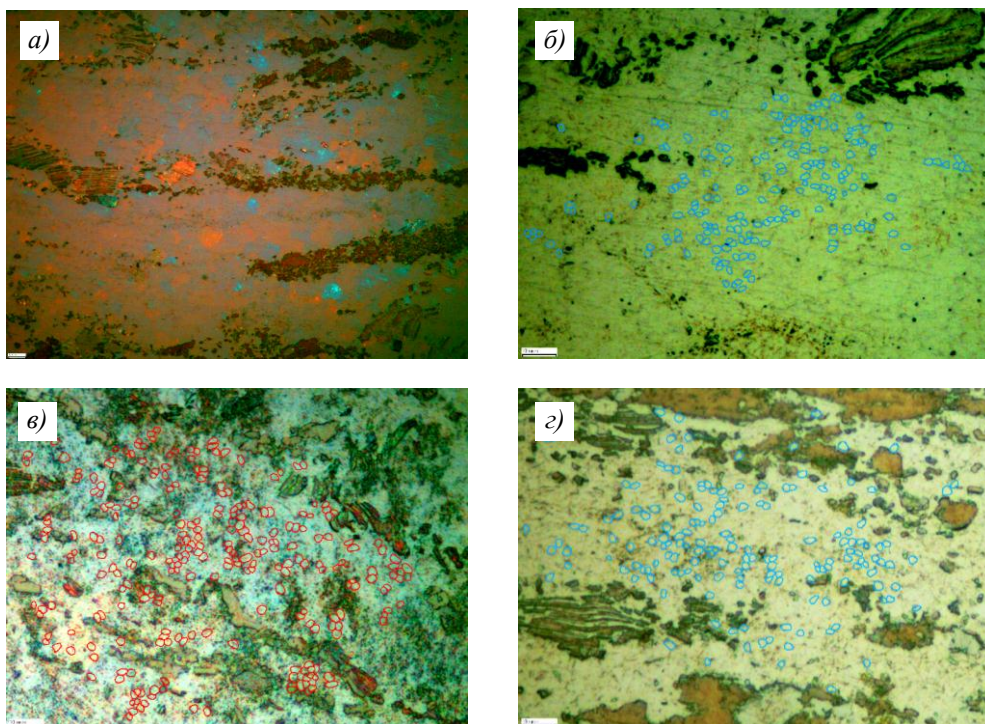


Рис. 1. Микроструктура (*a* – $\times 500$; с контурной прорисовкой зерен субструктуры *b–z* – $\times 1000$) образцов из поковки массой 22 кг (продольное направление) в исходном нетермообработанном состоянии (*a* – в поляризованном свете; *b*) и после старения по режимам: при 200 °C в течение 96 ч (*v*) и при 220 °C в течение 48 ч (*z*). Оптический микроскоп

Результаты определения геометрических параметров субзерен образцов в продольном направлении для некоторых режимов старения приведены в табл. 2. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что субзеренная структура всех образцов из поковки практически равноосная, размерный параметр субзерен приблизительно одинаков для всех исследованных состояний сплава и составляет около $1,9 \pm 0,3$ мкм (табл. 2).

Таблица 2

Геометрические параметры субзерен в образцах из поковок массой 22 кг при исследовании в продольном направлении

Режим старения образца	Средний диаметр, мкм	Диаметр окружности эквивалентной площади, мкм	Вытянутость	Средний диаметр Фере, мкм	
				максимальный	минимальный
В исходном состоянии (без термообработки)	1,698	1,551	1,45	2,001	1,396
При 200 °C в течение 96 ч	2,008	1,845	1,40	2,324	1,691
При 220 °C в течение 48 ч	1,915	1,768	1,43	2,237	1,593

Величина диаметра Фере обычно характеризует длину проекции изображения микрообъекта (зерна) на прямую в заданном направлении, измеряемой как расстояние между касательными к контуру изображения, проведенными параллельно выбранному направлению работ. Исходя из величины этой характеристики можно утверждать, что незначительные различия в значениях среднего минимального и среднего максимального диаметров Фере, а также учитывая практически мало меняющуюся характеристику вытянутости зерен, можно считать, что зерна сохраняют форму, близкую к округлой, в процессе проведения термической обработки.

Следует отметить, что для исследованных состояний поковки наряду с формированием субзеренной структуры характерна ее малая разнотернистость.

Более подробная информация о фазовом составе материала поковки получена по результатам изучения образцов на растровом микроскопе (рис. 2–4).

При исследовании на растровом микроскопе микроструктура образцов, вырезанных из поковки в продольном направлении, представляет собой вытянутые вдоль оси деформации зерна твердого раствора и строчки эвтектических интерметаллидных фаз (рис. 2, *а*). При визуальном сравнении характера структуры поковки в продольном и поперечном направлениях, как в нетермообработанном состоянии, так и после проведенного старения, вытянутость интерметаллидных фаз в поперечном направлении незначительна (рис. 2). Это логически можно объяснить сложной схемойковки, способствующей более равномерному распределению волокна в процессе деформации и, как следствие, приводящей к выравниванию механических свойств в объеме всей поковки. Наряду с формированием равноосной нанодисперсной субзеренной структуры эта особенность в значительной степени объясняет малую анизотропию механических свойств исследуемых поволоков.

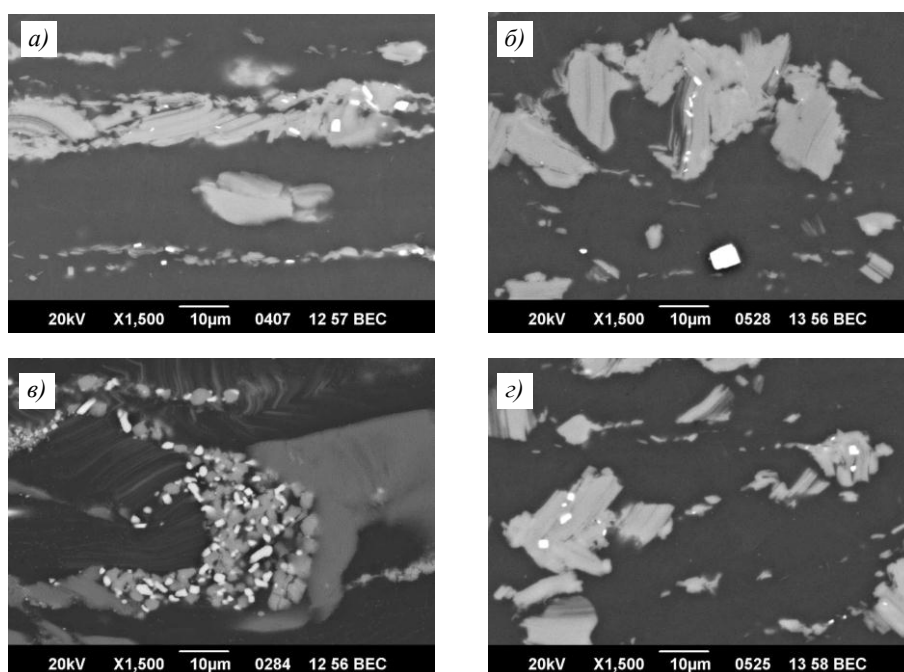


Рис. 2. Микроструктура поковки массой 22 кг в исходном нетермообработанном состоянии (*а*, *б*) и после старения по режиму при 200 °С в течение 96 ч (*в*, *г*) при исследовании образцов в продольном (*а*, *в*) и поперечном (*б*, *г*) направлениях

Проведен также МРСА основного α -твердого раствора, эвтектических интерметаллидных фаз, а также более мелких интерметаллидных фаз в продольном

направлении в нетермообработанном (рис. 3) и состаренном состояниях при 200 °С в течение 96 ч (рис. 4).

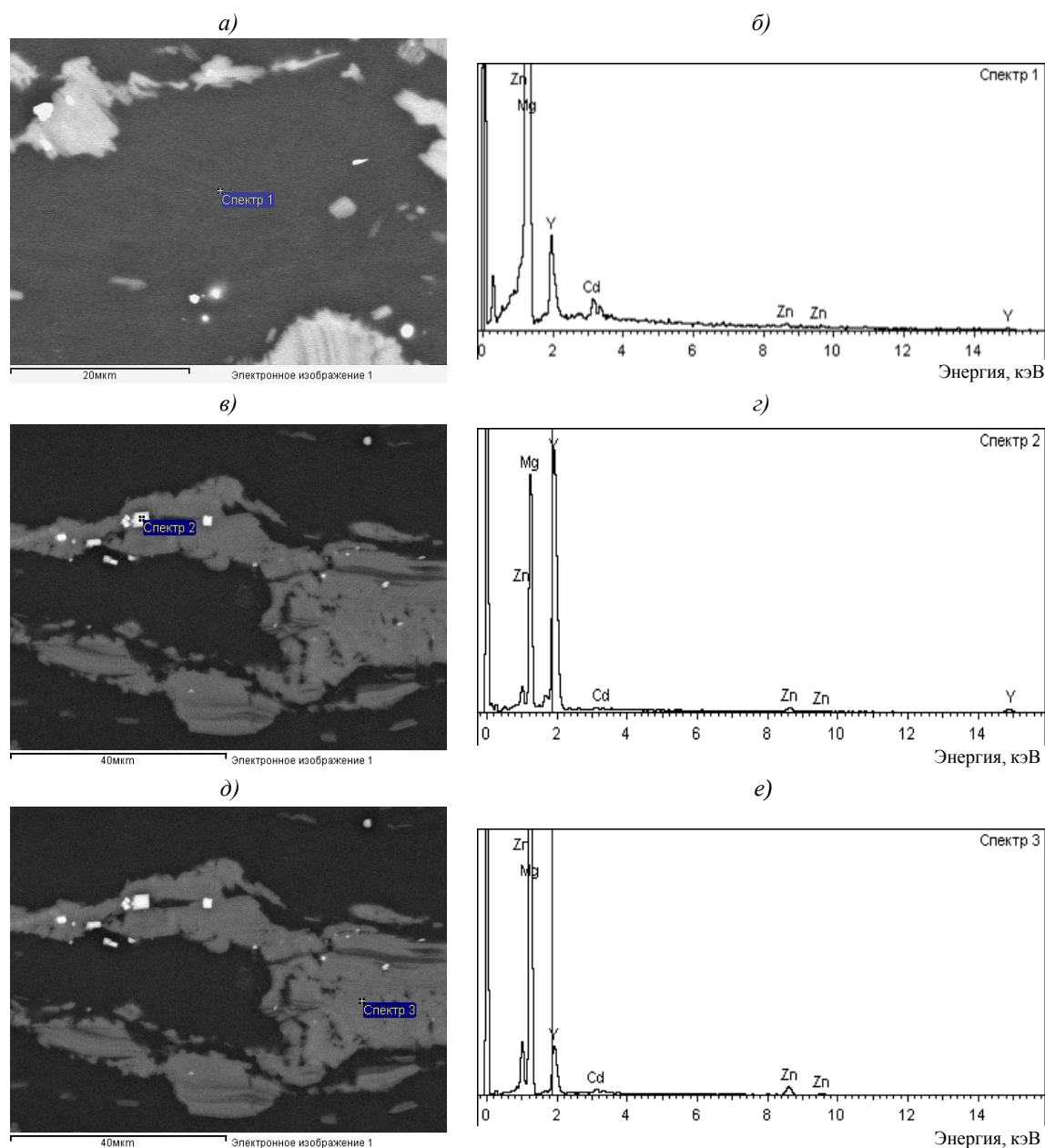


Рис. 3. Микроструктура образцов из поковки массой 22 кг, исследованной в продольном направлении в исходном нетермообработанном состоянии: *a* – основной α -твердый раствор; *в* – светлое включение на теле интерметаллидной фазы; *д* – сложная интерметаллидная фаза эвтектического происхождения; *б*, *г*, *е* – результаты распределения элементов согласно МРСА соответствующих областей. Растровый микроскоп

Результаты МРСА фаз сплава в нетермообработанном состоянии свидетельствуют о том, что в α -твердом растворе на основе магния преобладают основные легирующие элементы: цинк и иттрий, а в малых количествах – кадмий (рис. 3, *а*, *б*). В спектре эвтектической интерметаллидной фазы серого оттенка (рис. 3, *в*, *г*) отмечается высокое содержание иттрия и цинка на фоне магния. В другой зоне этой исследуемой интерметаллидной фазы можно констатировать более высокое содержание

циркония (рис. 3, *д, е*). Таким образом, эти крупные интерметаллидные фазы эвтектического происхождения многослойны и неоднородны по составу.

Дальнейшие исследования на растровом микроскопе структуры и фазового состава поковок в состаренном состоянии подтверждают, что старение не вносит особо заметных изменений в микроструктуру сплава. Данные по МРСА α -твердого раствора на основе магния (рис. 4, *а, б*) практически идентичны результатам, полученным для нетермообработанного состояния (рис. 3, *а, б*). Спектр эвтектической интерметаллидной фазы серого оттенка (рис. 4, *в, г*) указывает на наличие цинка и иттрия, а также неодима в твердом растворе на основе магния. На рис. 3, *в* (нетермообработанное состояние) видны скопления нанодисперсных частиц интерметаллидов. Наличие подобных частиц характерно также для состаренного состояния (рис. 4, *д*). Результаты МРСА подтверждают, что в их составе присутствуют такие элементы, как неодим, лантан, цирконий, иттрий и магний (рис. 4, *е*).

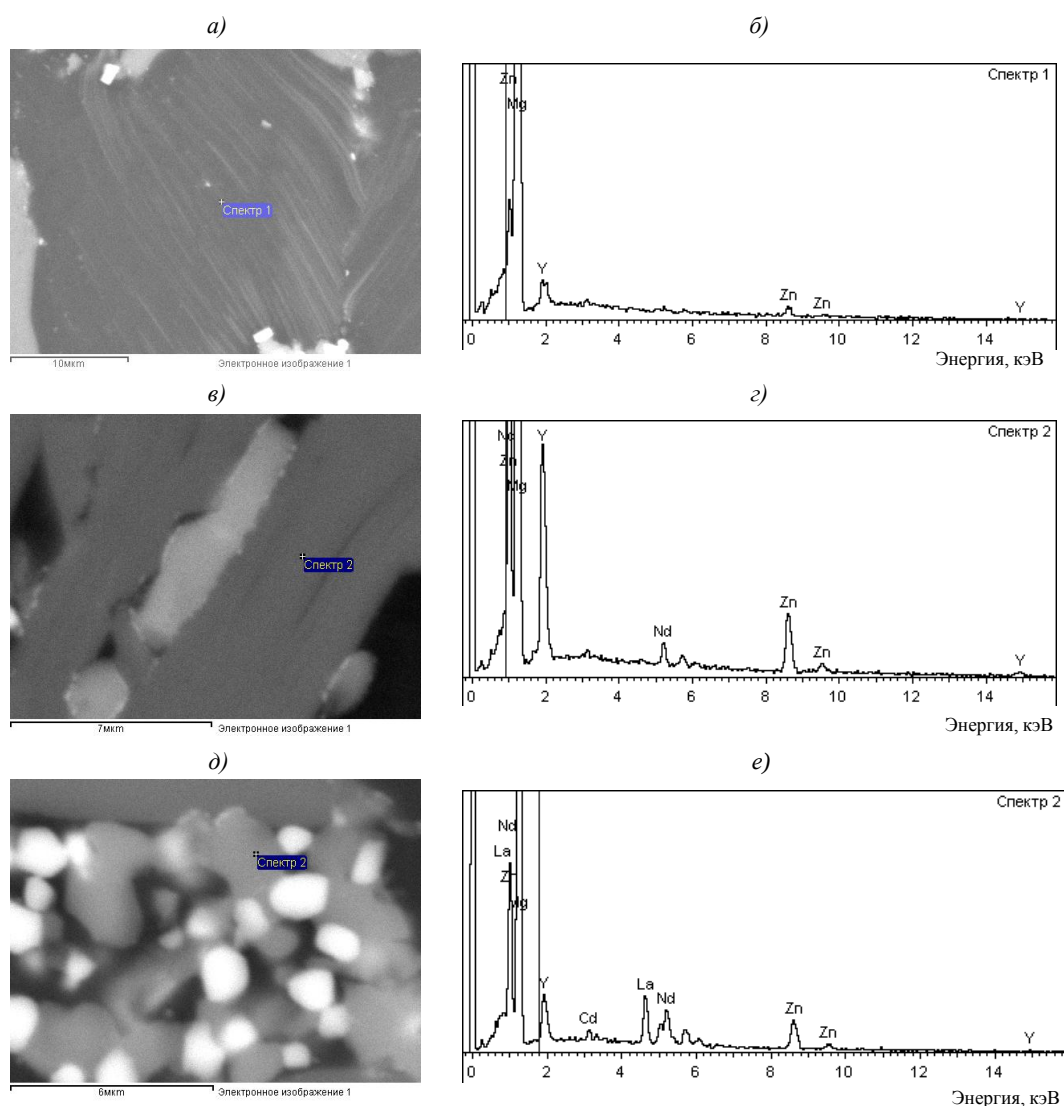


Рис. 4. Микроструктура образцов из поковки массой 22 кг, исследованной в продольном направлении в состоянии после старения при 200 °С в течение 96 ч: *а* – основной α -твердый раствор; *в* – пластинчатая интерметаллидная сложная фаза эвтектического происхождения; *д* – скопление наноразмерных интерметаллидов сложного состава; *б, г, е* – результаты распределения элементов согласно МРСА соответствующих областей. Растровый микроскоп

Таким образом, даже длительное старение при 200 °С в течение 96 ч не вносит заметных изменений в фазовый состав поковки из сплава системы Mg–Zn–Zr–PЗЭ, но может вызывать некоторое перераспределение элементов в составе интерметаллидных фаз.

Заключения

Анализ полученных результатов проведенного исследования закономерностей влияния термической обработки (старения) на структуру, фазовый состав и механические свойства среднегабаритных поковок из жаропрочного магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr–PЗЭ позволяет сделать следующие выводы.

Общий уровень механических свойств поковок в нетермообработанном состоянии в продольном направлении стабилен и достаточно высок: $\sigma_b = 330$ МПа, $\sigma_{0,2} = 270$ МПа, $\delta \geq 13$ %.

Анизотропия значений основных механических характеристик поковок составляет не более 7–12,5 % в продольном, поперечном и высотном направлениях во всех изученных состояниях, что объясняется спецификой структурно-фазовых особенностей самого сплава, разработанной схемой деформации, способствующей более равномерному распределению волокна в объеме поковки, и формированием равноосной нанодисперсной субзеренной структуры.

Проведение старения нецелесообразно, так как характеризуется проявлением определенного отрицательного эффекта: на 5–8 % снижаются значения прочностных свойств поковок во всех исследованных направлениях при некотором повышении относительного удлинения. Это объясняется снятием внутренних напряжений в процессе нагрева при старении, отсутствием фазовых превращений в температурном интервале старения, высокой термостабильностью упрочняющих интерметаллидных фаз.

Список источников

1. Николас А., Рыльник С. Применение магневых компонентов в аэрокосмической индустрии // Аэрокосмический курьер. 2011. № 1. С. 42–44.
2. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магневых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
3. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
5. Agnew S.R. Wrought magnesium: A 21st century outlook // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2004. Vol. 56 (5). P. 20–21.
6. Акинина М.В., Мостяев И.В., Волкова Е.Ф., Алиханян А.А. Сравнительные исследования структуры, особенностей фазового состава и механических свойств деформированных полуфабрикатов из магниевого сплава ВМД16 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-36-50.
7. Акинина М.В., Мостяев И.В., Волкова Е.Ф., Алиханян А.А. Исследование влияния легирующих элементов на температурный порог воспламенения и огнестойкость деформируемого магниевого сплава марки ВМД16 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-60-74.

8. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide // *Journal of Magnesium Alloys*. 2020. Vol. 8. P. 1–41.
9. Hagihara K., Yokotani N., Umakoshi Y. Plastic deformation behavior of Mg₁₂YZn with 18R long-period stacking ordered structure // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 267–276.
10. Gao J.J., Fu J., Zhang N., Chen Y.A. Structural features and mechanical properties of Mg–Y–Zn–Sn alloys with varied LPSO phases // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 768. P. 1029–1038.
11. Negishi Y., Nishimura T., Iwasawa S. et al. Aging and tensile properties of Mg–Gd–Nd–Zr and Mg–Dy–Nd–Zr alloys // *Journal of Japan Institute of Light Metals*. 1994. Vol. 44 (10). P. 555–561.
12. Hagihara K., Okamoto T., Yamasaki M. et al. Electron backscatter diffraction pattern analysis of the deformation band formed in the Mg-based long-period stacking ordered phase // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 32–36.
13. Yamasaki M., Hagihara K., Inoue S. et al. Crystallographic classification of kink bands in an extruded Mg–Zn–Y alloy using intragranular misorientation axis analysis // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. P. 2065–2076.
14. Kawamura Y., Yamasaki M. Formation and Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁RE₂ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure // *Materials Transactions*. 2007. Vol. 48 (11). P. 2986–2992.
15. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Овсянников Б.В. Современные деформируемые магниевые сплавы: состояние и перспективы применения в высокотехнологичных отраслях промышленности: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2021. 392 с.
16. Zheng K.Y., Dong J., Zeng X.Q., Ding W.J. Effect of precipitation aging on the fracture behavior of Mg–11Gd–2Nd–0.4Zr cast alloy // *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 489 (1–2). P. 44–54.
17. Wang H.Y., Rong J., Yu Z.Y. et al. Tensile properties, texture evolutions and deformation anisotropy of asextruded Mg–6Zn–1Zr magnesium alloy at room and elevated temperatures // *Materials Science and Engineering. A*. 2017. Vol. 697. Article 149e157.
18. Hagihara K., Kinoshita A., Sugino Y. et al. Effect of long-period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ extruded alloy // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P. 6282–6293.
19. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Многоуровневое масштабное комплексное исследование деформирования металлических материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
20. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
21. Замараева Ю.В., Логинов Ю.Н., Пройдакова Л.А. Свойства горячепрессованного профиля из магниевого сплава МА14, полученного в производственных условиях // *Сфера глубокой переработки алюминия*. 2023. № 2. С. 28–31.

References

1. Nicholas A., Ryl'nik S. Application of magnesium components in the aerospace industry. *Aerokosmicheskii kuryer*, 2011, no. 1, pp. 42–44.
2. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Tarasova K.G., Kulyushina N.V., Manchenko V.A. Plasma electrolytic oxidation of magnesium alloys (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
3. Kablov E.N. Main results and directions of development of materials for advanced aviation technology. 75 years. *Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 20–26.

4. Kablov E.N. New generation materials – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
5. Agnew S.R. Wrought magnesium: A 21st century outlook. JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2004, vol. 56 (5), pp. 20–21.
6. Akinina M.V., Mostyaev I.V., Volkova E.F., Alikhanyan A.A. Comparative studies of the structure, features of the phase composition and mechanical properties of deformed semi-finished products from VMD16 magnesium alloy. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-36-50.
7. Akinina M.V., Mostyaev I.V., Volkova E.F., Alikhanyan A.A. Investigation of the influence of alloying elements on the temperature threshold of ignition and fire resistance of a VMD16 wrought magnesium alloy. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-60-74.
8. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. *Journal of Magnesium Alloys*, 2020, vol. 8, pp. 1–41.
9. Hagihara K., Yokotani N., Umakoshi Y. Plastic deformation behavior of Mg₁₂YZn with 18R long-period stacking ordered structure. *Intermetallics*, 2010, vol. 18, pp. 267–276.
10. Gao J.J., Fu J., Zhang N., Chen Y.A. Structural features and mechanical properties of Mg–Y–Zn–Sn alloys with varied LPSO phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 768, pp. 1029–1038.
11. Negishi Y., Nishimura T., Iwasawa S. et al. Aging and tensile properties of Mg–Gd–Nd–Zr and Mg–Dy–Nd–Zr alloys. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1994, vol. 44 (10), pp. 555–561.
12. Hagihara K., Okamoto T., Yamasaki M. et al. Electron backscatter diffraction pattern analysis of the deformation band formed in the Mg-based long-period stacking ordered phase. *Scripta Materialia*, 2016, vol. 117, pp. 32–36.
13. Yamasaki M., Hagihara K., Inoue S. et al. Crystallographic classification of kink bands in an extruded Mg–Zn–Y alloy using intragranular misorientation axis analysis. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, pp. 2065–2076.
14. Kawamura Y., Yamasaki M. Formation and Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁RE₂ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure. *Materials Transactions*, 2007, vol. 48 (11), pp. 2986–2992.
15. Volkova E.F., Rokhlin L.L., Ovsyannikov B.V. *Modern deformable magnesium alloys: state and prospects for use in high-tech industries*: textbook. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2021, 392 p.
16. Zheng K.Y., Dong J., Zeng X.Q., Ding W.J. Effect of precipitation aging on the fracture behavior of Mg–11Gd–2Nd–0.4Zr cast alloy. *Materials Science and Engineering*, 2008, vol. 489 (1–2), pp. 44–54.
17. Wang H.Y., Rong J., Yu Z.Y. et al. Tensile properties, texture evolutions and deformation anisotropy of asextruded Mg–6Zn–1Zr magnesium alloy at room and elevated temperatures. *Materials Science and Engineering. A*, 2017, vol. 697, article 149e157.
18. Hagihara K., Kinoshita A., Sugino Y. et al. Effect of long-period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ extruded alloy. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 6282–6293.
19. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lutsenko A.N. Multilevel large-scale complex research of deformation of metal materials. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.

20. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
21. Zamaraeva Yu.V., Loginov Yu.N., Proydakova L.A. Properties of a hot-pressed profile made of MA14 magnesium alloy, obtained under production conditions. *Sfera glubokoy pererabotki alyuminiya*, 2023, no. 2, pp. 28–31.

Информация об авторах

Волкова Екатерина Федоровна, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Алиханян Арман Артакович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ekaterina F. Volkova, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Arman A. Alikhanyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.11.2023.

The article was submitted 28.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 30.11.2023.

Научная статья

УДК 669.018:669.721.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-27-34

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg–Al–Zn–Mn

Н.В. Трофимов¹, М.С. Токарев¹, И.Ю. Мухина¹, З.П. Уридия¹

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

Аннотация. Представлены результаты патентно-технических исследований в области технологий выплавки магниевых сплавов с использованием модификаторов с рафинирующей способностью, разработанных как российскими, так и зарубежными учеными и мировыми компаниями. Исследования сосредоточены на поиске технологий: изготовления модификаторов в виде таблеток; введения в расплав металлов порошков путем механического замешивания или в скомпактированном виде под флюсом; повышения экологичности процесса модифицирования при совместном введении солей и/или продувке инертными газами; применения внешних воздействий (ультразвука, вибраций, электромагнитного поля) совместно с вводом модификатора.

Ключевые слова: магниевый сплав, система «магний–алюминий», модифицирование, рафинирование, модификатор, состав, способ введения

Для цитирования: Трофимов Н.В., Токарев М.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Тенденции развития современных технологий модифицирования магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-27-34.

Scientific article

DEVELOPMENT TRENDS OF MODERN TECHNOLOGIES FOR MODIFYING MAGNESIUM ALLOY SYSTEMS Mg–Al–Zn–Mn

N.V. Trofimov¹, M.S. Tokarev¹, I.Yu. Mukhina¹, Z.P. Uridia¹

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

Abstract. The article presents the results of patent and technical research in the field of developed technologies for smelting magnesium alloys using modifiers with refining ability of both Russian and foreign scientists and global companies. Research is focused on finding technologies production of modifiers in the form of tablets/bars/pieces; introducing powders into the melt of metals by mechanical mixing or in compacted form under a flux; increasing the environmental friendliness of the modification process with the joint introduction of salts and/or purging with inert gases; the use of external influences (ultrasound, vibrations, electromagnetic field) together with the input of a modifier.

Keywords: magnesium alloy, magnesium–aluminum system, modification, refining, modifier, composition, method of introduction

For citation: Trofimov N.V., Tokarev M.S., Mukhina I.Yu., Uridia Z.P. Development trends of modern technologies for modifying magnesium alloy systems Mg–Al–Zn–Mn. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-27-34.

Введение

В настоящее время остро стоят проблемы импортозамещения зарубежных материалов и технологий. К прочностным и коррозионным характеристикам современных изделий предъявляют серьезные требования. Увеличение производительности труда, сокращение продолжительности процесса изготовления изделий и экономия ресурсов также весьма актуальны для технологии производства отливок из сплавов на магниевой основе.

Модификаторы представляют собой отдельные химические элементы, комплексные минералы, добавки в виде металлических лигатур, которые при введении в расплав не влияют на химический состав, но изменяют структуру сплавов за счет ее измельчения, тем самым повышая уровень прочностных характеристик [1–6].

Существуют несколько направлений по усовершенствованию структуры магниевых сплавов:

- модифицирование расплава в результате обработки специально подобранными составами;
- рафинирование и дегазация адсорбционными методами для достижения необходимого уровня показателей качества и гарантированной эксплуатационной надежности изделий [7, 8];
- влияние на процесс кристаллизации физическими методами: электромагнитное и механическое перемешивание, воздействие вибраций, ультразвуковая обработка расплава и т. д.

Идеальный модификатор должен эффективно измельчать зерно, находиться в расплаве в измельченном, термически стабильном и когерентном с решеткой модифицируемого сплава состоянии, не снижать модифицирующий эффект в ходе всего технологического цикла и длительных выдержек при выплавке.

Модификаторы можно разделить на два типа. К первому типу относят модификаторы, замедляющие процесс охлаждения сплава под действием поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на зародышах зерен и препятствующих их росту. В результате образуются новые мелкие зародыши, которые активно разрастаются за счет уменьшения концентрации модификатора по отношению к количеству образовавшихся зерен.

К модификаторам второго типа относят так называемые инокуляторы. Инокуляторы используют для охлаждения расплава, что, в свою очередь, приводит к образованию новых областей кристаллизации с появлением небольших зерен и измельчению структуры.

Используются также комплексные модификаторы. В отличие от модификаторов первого и второго типа, комплексные модификаторы позволяют решать сразу несколько задач: легирование, рафинирование, дегазацию и инокуляцию. В состав таких модификаторов входят многокомпонентные нанодобавки, выполняющие широкий спектр модифицирующих функций.

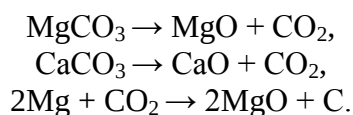
При производстве сплавов на магниевой основе, таких как МЛ5, МЛ5п.ч. и МЛ6, измельчение структуры является одной из основных операций. Благодаря процессу модифицирования повышаются уровни прочностных и технологических характеристик. Промышленный сплав на магниевой основе МЛ5-Т4 без модифицирования имеет предел прочности 180–220 МПа, а модифицированный аналог: 250–280 МПа. Одним из самых распространенных способов модифицирования для сплава МЛ5 является модифицирование магнезитом ($MgCO_3$) и мелом ($CaCO_3$). Способ заключается в введении компонентов при температуре до 740 °С и выдержке до 10–20 мин. В процессе

обработки из жидкого расплава интенсивно выделяются пузырьки газа, что приводит к загрязнению сплава, повышенному угару металла и дополнительному расходу флюса или защитной газовой среды.

Помимо потерь металла в результате окисления возникают потери вследствие загрязнения металла при взаимодействии магния с магнезитом. Опробованы и другие способы модифицирования:

- магнезитом и углекислым марганцем (0,25 % MgCO_3 + 0,25 % MnCO_3 или 0,2 % MgCO_3 + 0,5 % MnCO_3);
- гексахлорэтаном (C_2Cl_6);
- бескислородными модификаторами – фреонами R12, R13 и R14;
- фреоном R12 и аргоном в соотношении 50:50;
- металлическим сплавом в виде лигатуры, содержащей карбид алюминия Al_4C_3 .

Все рассмотренные модификаторы содержат углерод. В Европе отдают предпочтение гексахлорэтану, который применяют в виде таблеток в основном для модифицирования алюминиевых сплавов. Использование гексахлорэтана, содержащего помимо углерода большое количество хлора, может привести к флюсовой коррозии, особенно в условиях бесфлюсовой плавки, когда хлориды не осаждаются и не выводятся из расплава [9, 10]. При модифицировании природным магнезитом, а также в результате взаимодействия магниевого расплава с кислородом воздуха, газами печной атмосферы и оксидами других металлов возможны загрязнение расплава и протекание следующих реакций:



Возможно образование хлороксида $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO}$.

Таким образом, при проведении патентного поиска уделяли внимание способам модифицирования, а также компонентам-модификаторам, с помощью которых достигаются наилучший механизм измельчения зерна и очищение расплава. В соответствии с указанными требованиями отобраны наиболее значимые патенты, включающие составы модификаторов, способы их изготовления и технологии применения.

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

Результаты и обсуждение

Известен способ изготовления модификатора, содержащего порошок фтортитаната калия, карбонат бария и углеродсодержащий материал. Смесь высыпают на поверхность расплава, затем замешивают на глубину. Модификатор равномерно измельчает структуру расплава и имеет продолжительный модифицирующий эффект [11].

Предложен метод выплавки сплава на магниевой основе в защитной среде газа без применения флюса [12], в качестве модификатора используется смесь хладона и аргона в соотношении 1:(1–3). Применение бескислородного модификатора способствует повышению уровня механических и коррозионных характеристик.

Российскими учеными (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) предложен способ модифицирования с использованием в составе модификаторов углекислого марганца и оксида кремния в соотношении (1,4–3):3 или отдельно углекислого марганца. Модификатор вводили при температуре до 750 °С в количестве до 0,7 % от массы расплава, после рафинирования температуру доводили до 790–810 °С и проводили выставление. Затем готовый сплав разливали по литейным формам [13].

Разработан модификатор [14], содержащий следующие компоненты, % (по массе): до 10,0 – железо, до 2,0 – марганец, до 0,5 – углерод, остальное – алюминий. Модификатор предназначен для магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn и вводится в расплав в количестве 0,5–1,2 % (по массе) при температуре 770–780 °С в течение 2–3 мин. Данный модификатор используют с целью измельчения структуры и повышения уровня механических свойств магниевых сплавов, упрощения и сокращения продолжительности процесса модифицирования, снижения безвозвратной потери металла.

Известен способ [15] модифицирования магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, содержащих добавки циркония. Перед модифицированием при температуре 780 °С в расплав вводили добавки кальция и железа в количестве до 0,15 и 0,015 % от массы расплава соответственно с интервалом введения железа не менее 10 мин. После выдержки расплава в течение 20 мин при температуре 750 °С осуществляли модифицирование магнезитом, который вносили в количестве до 0,4 % от массы расплава. Изобретение решает основные задачи – исключение примесей циркония из сплавов системы на магниевой основе, легированной алюминием, снижение негативного влияния примеси циркония, повышение качества литья за счет уменьшения содержания в сплаве водорода и, как следствие, снижение возможности образования микропор, а также получение мелкозернистой структуры и стабильных механических свойств сплава.

Российские исследователи из Южно-Уральского государственного университета [16] предложили использовать в качестве модификатора алмазный порошок. Модификатор вводят в количестве до 0,2 % от массы сплава при температуре расплава до 700–710 °С с одновременным воздействием на расплавленный металл лазерным излучением с энергией 0,4–0,9 Дж. Способ позволяет улучшить качество сплавов на магниевой основе и отливок из них за счет повышения уровня их характеристик.

В Ярославском государственном техническом университете разработан способ изготовления модификатора в виде спрессованных таблеток [17], содержащих фосфат алюминия, хлористый калий, гексахлорэтан и серу. Данный модификатор имеет стабильный эффект сразу после окончания реакции и сохраняет длительную модифицирующую способность. Фосфат алюминия и хлористый калий образуют легкоплавкую смесь, в процессе химической реакции высвобождается фосфор. Гексахлорэтан является основным рафинирующим соединением, а сера осушает шлак. Дегазация происходит за счет значительного количества пузырьков газообразной серы, которые выносят на поверхность твердые неметаллические включения и адсорбируют водород. Введение серы в количестве 0,05 % от массы расплава заменяет рафинирование сплава аргоном.

Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А. Соловьева предлагает в качестве модификатора использовать шунгит, состоящий в основном из углерода. Шунгит занимает промежуточное положение между антрацитами и графитом [18]. При вводе шунгита в расплав наблюдается активное измельчение структуры – более чем в 2,5–3 раза по сравнению с эталоном.

ООО «Алюминиевые композиты» в патенте [19] раскрывает способ, включающий изготовление модификатора путем смешивания нанопорошков титана, углерода и порошка криолита. При добавлении нанопорошков в расплав, покрытый криолитом, проводили механическое перемешивание и/или ультразвуковую обработку и/или обработку электромагнитным полем. При использовании модификатора повышаются прочность и износостойкость изделий за счет образования наночастиц карбида титана, равномерно распределенного в расплаве.

Китайские исследователи в патенте [20] предложили использовать для модифицирования магниевых сплавов с различным содержанием алюминия фазы частиц VB_2

и MgAl_2O_4 разного размера. Модификаторы применяют в качестве гетерогенных центров зародышеобразования $\alpha\text{-Mg}$ в процессе затвердевания. В качестве сырья используют порошки ванадия и борной кислоты. По мнению авторов, наблюдается хороший рафинирующий эффект, модификатор обладает универсальностью для магниевых сплавов с различным содержанием алюминия и высокой устойчивостью к снижению эффективности рафинирования. Приготовление модификатора представляет собой несложный процесс, возможно крупномасштабное промышленное производство.

В изобретении [21] для модифицирования магниевых сплавов используют магниево-алюминиевую шпинель (MgAl_2O_4) в количестве до 0,2 % от массы плавки, которая представляет собой материал с высокой температурой плавления, низкими коэффициентом линейного теплового расширения и теплопроводностью, хорошей термостойкостью и высокой устойчивостью к щелочной коррозии. Добавление данного вещества позволяет измельчить структуру и получить зерно размером до 40 мкм.

Включение таких элементов, как цинк и марганец, решает проблему низкого уровня механических свойств при литье [22]. Используемый модификатор содержит следующие компоненты, % (по массе): 25–60 – металлический цинк, 0,2–2 – металлический марганец и 38–73 – первичный магний. В модификаторе магниевых сплавов чистота металлического цинка $\geq 99,99$ %, металлического марганца $\geq 99,9$ %, первичного магниевого слитка $\geq 99,95$ %. Способ получения модификатора магниевых сплавов включает следующие этапы: нагрев до расплавления первичного магния в защитной атмосфере, добавление металлических цинка и марганца, плавление и равномерное перемешивание.

В патенте [23] использовали материал из магниево-алюминиевого сплава, который содержит следующие компоненты, %: 56–60 – алюминий, 14–25 – магний, 0,45–0,78 – кремний, 20–25 – наполнители и 10–13 – модификации редкоземельных элементов. Магниево-алюминиевый сплав приобретает новые свойства, а материал из него обладает высокой механической прочностью и необходимыми механическими характеристиками. Модификации редкоземельного элемента в основном представлены очищенными зернами и дендритными кристаллами. При комнатной температуре радиус атомов редкоземельных элементов больше, чем радиус атомов алюминия. При повышении температуры, когда редкоземельные элементы расплавляются в алюминии, поверхностные дефекты фазы сплава легко заполняются, поверхностное натяжение на двухфазной границе уменьшается, коррозионная стойкость улучшается.

Авторы патента [24] предлагают модификатор для литейных алюминиевых и магниевых сплавов, состоящий из следующих элементов, %: 8,5–12,0 – кремний; 1,0–4,0 – медь; 0,2–0,5 – магний; 0,55–0,7 – марганец; 0,05–0,1 – титан; 0,001–0,003 – бор; 0–0,2 – рений, а также 0–0,5 части примесного элемента. Такой состав модификатора обеспечивает хорошее извлечение отливок из формы, улучшает механические свойства сплава для литья под давлением, в частности ударную вязкость материала.

Заключения

На основе анализа охранных документов и научно-технической документации выявлены следующие тенденции в области составов модификаторов с рафинирующей способностью для сплавов на магниевой основе:

- введение в состав модификаторов карбонатов и углеродсодержащих соединений;
- изготовление модификаторов в виде таблеток;
- увеличение продолжительности действия модификатора за счет комплексного использования модификаторов первого и второго типов;

– применение методов порошковой металлургии – введение в расплав металлов в виде порошков путем механического замешивания или в скомпактированном виде под флюсом;

- улучшение экологии производства за счет сокращения содержания вредных добавок;
- совместное введение модификаторов и продувка инертными газами.

Многочисленные патенты и исследования в области модифицирования литейных магниевых сплавов указывают на необходимость создания новых модификаторов. Однако не все предлагаемые в обзоре способы позволяют эффективно измельчать зерно, некоторые из них дорогостоящие, требуют дополнительных затрат, энергоемки или нетехнологичны.

В связи с этим модифицирование как один из основных процессов, используемых при выплавке магниевых сплавов, требует создания комплексных модификаторов, оказывающих также рафинирующий эффект с целью сокращения количества применяемых флюсов.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам отдела «Управление интеллектуальной собственностью» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ за участие в поиске и обработке информации.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2023). DOI: 10.18577-6046-2022-0-2-32-51.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевого сплава МЛ9 в литом и термообработанном состоянии // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
4. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al–Si–Cu–Mg // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
6. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
7. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 176 с.
8. Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 488 с.
9. Мухина И.Ю. Основы технологии плавки магниевых сплавов в защитных средах // Литейное производство. 2021. № 1. С. 2–8.
10. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Молодцов С.В. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30.

11. Способ модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов: пат. RU2623966C2 Рос. Федерация; заявл. 23.12.15; опубл. 29.06.17.
12. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn: пат. RU2623965C2 Рос. Федерация; заявл. 23.12.15; опубл. 27.06.17.
13. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU2241775C1 Рос. Федерация; заявл. 26.11.03; опубл. 10.12.04.
14. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn: пат. RU2030470C1 Рос. Федерация; заявл. 12.05.92; опубл. 10.03.95.
15. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU2617078C1 Рос. Федерация; заявл. 13.10.15; опубл. 19.04.17.
16. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU2610579C1 Рос. Федерация; заявл. 29.09.15; опубл. 13.02.2017.
17. Комплексный модификатор для алюминиево-кремниевых заэвтектических сплавов: пат. RU2287604C1 Рос. Федерация; заявл. 29.07.05; опубл. 20.11.06.
18. Шунгит как модификатор для алюминиево-кремниевых сплавов: пат. RU2609109C1 Рос. Федерация; заявл. 18.08.15; опубл. 30.01.17.
19. Способ получения модифицированных алюминиевых сплавов: пат. RU2567779C1 Рос. Федерация; заявл. 15.07.14; опубл. 10.11.15.
20. Способ измельчения зерна магниевых сплавов с различным содержанием алюминия: пат. CN114293054A; заявл. 05.12.11; опубл. 11.04.22.
21. Новое применение магниевое-алюминиевой шпинели: пат. CN108531760A; заявл. 17.04.18; опубл. 14.09.18.
22. Модификатор магниевого сплава и способ его получения: пат. CN102676898C; заявл. 18.05.12; опубл. 19.09.12.
23. Модификатор для магниевое-алюминиевого сплава и способ его получения: пат. CN115505804A; заявл. 28.09.22; опубл. 23.12.22.
24. Способ получения высокопрочного алюминиевого и магниевого сплавов: пат. CN108624788A; заявл. 17.03.17; опубл. 09.10.18.

References

1. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Kablov E.N., Akinina M.V., Volkova E.F., Mostyaev I.V., Leonov A.A. The research of aspects of phase composition and fine structure of magnesium alloy ML9 in the as-cast and heat-treated conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
4. Kablov E.N., Belov E.V., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Zaitsev D.V. Strengthening features and aging kinetics of high-strength cast aluminum alloy AL4MS based on Al–Si–Cu–Mg system. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 26, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Mukhina I.Yu., Uridiya Z.P., Trofimov N.V. Corrosion-resistant casting magnesium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
6. Duyunova V.A., Volkova E.F., Uridiya Z.P., Trapeznikov A.V. Dynamics of the development of magnesium and cast aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
7. Chukhrov M.V. *Modification of magnesium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 176 p.
8. Emli E.F. *Fundamentals of technology for the production and processing of magnesium alloys*. Moscow: Metallurgy, 1972, 488 p.

9. Mukhina I.Yu. Fundamentals of technology for melting magnesium alloys in protective environments. *Liteynoe proizvodstvo*, 2021, no. 1, pp. 2–8.
10. Duyunova V.A., Leonov A.A., Molodtsov S.V. VIAM's contribution to the development of light alloys and the corrosion control of rocket and space technology products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30.
11. *Method for modifying aluminum-silicon alloys*: pat. RU2623966C2 Rus. Federation; appl. 23.12.15; publ. 29.06.17.
12. *Method for modifying magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn system*: pat. RU2623965C2 Rus. Federation; appl. 23.12.15; publ. 27.06.17.
13. *Method for modifying magnesium alloys*: pat. RU2241775C1 Rus. Federation; appl. 26.11.03; publ. 10.12.04.
14. *Method for modifying magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn system*: pat. RU2030470C1 Rus. Federation; appl. 12.05.92; publ. 10.03.95.
15. *Method for modifying magnesium alloys*: pat. RU2617078C1 Rus. Federation; appl. 13.10.15; publ. 19.04.17.
16. *Method for modifying magnesium alloys*: pat. RU2610579C1 Rus. Federation; appl. 29.09.15; publ. 13.02.2017.
17. *Complex modifier for aluminum-silicon hypereutectic alloys*: pat. RU2287604C1 Rus. Federation; appl. 29.07.05; publ. 20.11.06.
18. *Shungite as a modifier for aluminum-silicon alloys*: pat. RU2609109C1 Rus. Federation; appl. 18.08.15; publ. 30.01.17.
19. *Method for producing modified aluminum alloys*: pat. RU2567779C1 Rus. Federation; appl. 15.07.14; publ. 10.11.15.
20. *Method for grinding grains of magnesium alloys with different aluminum contents*: pat. CN114293054A; appl. 05.12.11; publ. 11.04.22.
21. *New application of magnesium-aluminum spinel*: pat. CN108531760A; appl. 17.04.18; publ. 14.09.18.
22. *Magnesium alloy modifier and method for its production*: pat. CN102676898C; appl. 18.05.12; publ. 19.09.12.
23. *Modifier for magnesium-aluminum alloy and method for its production*: pat. CN115505804A; appl. 28.09.22; publ. 23.12.22.
24. *Method for producing high-strength aluminum and magnesium alloys*: pat. CN108624788A; appl. 17.03.17; publ. 09.10.18.

Информация об авторах

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

Токарев Максим Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мухина Инна Юрьевна, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Уридия Зинаида Петровна, ведущий научный сотрудник к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Maxim S. Tokarev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Inna Yu. Mukhina, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Zinaida P. Uridia, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.11.2023.
The article was submitted 29.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 30.11.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-35-43

ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА

Л.В. Соловьянчик¹, Л.А. Минаева¹, Д.А. Гуров¹

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

Аннотация. Низкий уровень электропроводящих свойств является одним из ограничивающих факторов применения термопластичных материалов для производства корпусов приборов, радиоуправляемой техники, элементов конструкций изделий авиационной и наземной техники, работающих в условиях сухого воздуха и взаимодействия с другими диэлектриками. Показано, что, изменяя тип углеродного наполнителя, дополнительно вводя модификатор с углеродными нанотрубками и пластификатор, можно влиять на электрофизические и механические характеристики литьевых полимерных композиций для достижения необходимого уровня свойств.

Ключевые слова: углеродное волокно, углеродные нанотрубки, полиамид, литьевые термопластичные материалы, электропроводность, антистатические свойства

Для цитирования: Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А., Гуров Д.А. Влияние типа углеродного наполнителя на физико-механические и электропроводящие свойства литьевых термопластичных материалов на основе полиамида // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-35-43.

Scientific article

THE INFLUENCE OF CARBON FILLER TYPE ON THE PHYSICAL, MECHANICAL AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE PROPERTIES OF POLYAMIDE-BASED INJECTION MOLDED THERMOPLASTIC MATERIALS

L.V. Solovyanchik¹, L.A. Minaeva¹, D.A. Gurov¹

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 low level of electrically conductive properties is one of the limiting factors for their use of thermoplastic materials for the production of instrument housings, radio-controlled equipment, structural elements of aircraft and ground equipment operating in conditions of dry air and interaction with other dielectrics. It is shown that by changing the type of the carbon filler, extra adding a modifier with carbon nanotubes and a plasticizer, it is possible to influence the electro-physical and mechanical characteristics of injection molded polymer compositions to achieve the required level of properties.

Keywords: carbon fiber, carbon nanotubes, polyamide, injection molded thermoplastic materials, electrical conductivity, antistatic properties

For citation: Solovyanchik L.V., Minaeva L.A., Gurov D.A. The influence of carbon filler type on the physical, mechanical and electrically conductive properties of polyamide-based injection molded thermoplastic materials. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-35-43.

Введение

Благодаря комбинации практических свойств и низкой плотности полимерные термопластичные материалы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [1–4].

Однако низкий уровень электропроводящих свойств термопластичных материалов приводит к накоплению зарядов статического электричества на поверхности, что ограничивает их применение, в частности, для производства корпусов приборов и малой радиоуправляемой техники, в том числе беспилотных летательных аппаратов (особенно мультироторного типа), а также элементов конструкций изделий авиационной и наземной техники, работающих в условиях сухого воздуха, взаимодействия с другими диэлектриками и изготавливаемых методами литья под давлением, литьевым прессованием или штамповкой.

Электростатический разряд несет в себе опасность поражения людей электрическим током, вызывает повреждения электронных устройств и компьютеров, что может привести к неисправности оборудования, недостоверности показаний и стиранию информации. Кроме того, наличие электростатических зарядов способствует налипанию пыли, которая не только ухудшает внешний вид изделия, но и повышает взрыво- и пожароопасность. При полете беспилотных летательных аппаратов заряды статического электричества также накапливаются на поверхности корпуса и винтовых элементов, что в свою очередь нарушает работу радиоэлектронного оборудования и может привести к потере связи.

Для удаления заряда статического электричества материал должен обладать удельным электрическим сопротивлением в пределах 10^{10} Ом·см. В качестве антистатических добавок традиционно используют частицы и оксиды металлов. Благодаря своей доступности и невысокой стоимости наиболее применяемым токопроводящим наполнителем считается технический углерод (или электростатические сажи).

Для образования проводящих структур в полимерной матрице частицы наполнителя должны взаимодействовать. При смешивании с полимерным расплавом происходит дробление сажи на первичные агрегаты и их равномерное распределение по объему полимерной матрицы. При увеличении концентрации наполнителя расстояния между агрегатами уменьшаются, появляется возможность передачи электрона с агрегата на агрегат, формируются электропроводящие пути (электропроводящая сеть) и достигается порог перколяции. Как показывает практика, для эффективного снижения электрического сопротивления полимерного материала концентрация таких частиц должна составлять ≥ 20 % (по массе), что в свою очередь приводит к изменению как технологических, так и физико-механических свойств. В работах [5, 6] показано, что при увеличении концентрации сажи с 1 до 20 % (по массе) в термопластичном материале снижение показателя текучести расплава составляет до 10 раз, относительного удлинения – до 60 раз.

Одним из факторов, который определяет образование связанной непрерывной электропроводящей сети, является соотношение сил взаимодействия токопроводящих частиц между собой и с диспергирующей матрицей. Сильное взаимодействие между диспергирующей матрицей и функциональным наполнителем приводит к разрушению непрерывной электропроводящей структуры. Для образования проводящих структур необходимо сильное взаимодействие между частицами наполнителя [5], которое обеспечивают, например, углеродные нанотрубки, графен, оксид графена. Основными недостатками их использования являются низкая дисперсность в полимерных матрицах, особенно в высококристаллических полимерах из-за высокой агрегации частиц, и повышение стоимости материала.

Наиболее перспективным с точки зрения технологичности производства, а также ценообразования материала и готового изделия является использование двух типов токопроводящего наполнителя, например углеродного волокна (или сажи) и углеродных нанотрубок [7–9]. Однако в отличие от сажи углеродное волокно позволяет армировать материал, повышая его прочностные характеристики.

В данной работе исследовано направленное изменение физико-механических характеристик литевой термопластичной композиции на основе полиамида путем введения углеродного наполнителя различных типов, углеродных нанотрубок и пластификатора.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10–15].

Материалы и методы

Исследованы композиции на основе полиамида ПА 66Л с различными типами углеродного наполнителя:

- рубленое углеродное волокно (РУВ) длиной 7 мм с эпоксисовместимым аппретом с объемной плотностью до $1,82 \text{ г/см}^3$;
- измельченное углеродное волокно (ИУВ) длиной 3 мм без аппрета с объемной плотностью до $2,00 \text{ г/см}^3$;
- молотое углеродное волокно (МУВ) диаметром 6,6–7,2 мкм без аппрета с объемной плотностью до $2,00 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 представлен внешний вид используемых волокон.



Рис. 1. Внешний вид рубленого (а), измельченного (б) и молотого (в) углеродных волокон

Для повышения уровня (придания) электропроводящих свойств полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном, в ряд образцов дополнительно введена универсальная добавка, которая представляет собой 10 %-ный концентрат на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ).

Для повышения пластичности материала при растяжении в ряд образцов также включен пластификатор диоктилсебацинат (ДОС) с удельным электрическим сопротивлением $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (ГОСТ 8728–88).

Наполненные композиции изготавливали способом экструзии в соответствии с температурными параметрами переработки полиамида ПА 66Л.

С точки зрения технологичности переработки методом экструзии наполненных полиамидных композиций наибольшим потенциалом обладают ИУВ и МУВ. В условиях данного эксперимента оптимальное распределение по объему полимерной матрицы РУВ достигнуто путем предварительного его опудривания с последующим прессованием и измельчением полученной плиты. Следует отметить, что после гранулирования стренги наполненной композиции часть РУВ и ИУВ измельчалась: размер гранул в поперечном сечении составлял до 3 мм, в продольном – до 5 мм.

Для исследования электропроводящих и физико-механических свойств из данных композиций получены образцы способом литья под давлением.

Электропроводящие свойства образцов оценивали по показателю сопротивления изоляции, определяемого, согласно ГОСТ 6433.2–71, на плоских образцах с двумя отверстиями с помощью двух электродов при постоянном напряжении 100 В.

Для определения влияния состава полиамидной композиции на механические характеристики в качестве оценочных параметров выбраны свойства при растяжении (прочность при разрыве, относительное удлинение и модуль упругости), которые определяли с использованием разрывной машины при комнатной температуре (23 ± 3 °С) в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Следует отметить, что именно характеристики при растяжении обеспечивают качество сборки корпусных элементов.

Для изготовления корпусов беспилотных летательных аппаратов и переносного оборудования немаловажными являются весовые характеристики используемого материала. В данной работе также определена плотность образцов полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном, методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены физико-механические характеристики при растяжении образцов полиамидных композиций, содержащих 15 % (по массе) углеродного волокна различных типов, в сравнении с образцом на основе ненаполненного полиамида ПА 66Л.

Таблица 1

Физико-механические характеристики при растяжении образцов полиамидных композиций, содержащих 15 % (по массе) углеродного волокна различных типов, и ненаполненного образца

Образец	Наполнитель	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа	Сопротивление изоляции, Ом
0	Без наполнителя	59,2	34,8	1,5	$\geq 10^{14}$
1/0	РУВ	94,8	2,7	9,7	$1,2 \cdot 10^3$
2/0	ИУВ	78,0	3,2	7,0	$\geq 10^{14}$
3/0	МУВ	69,3	4,0	3,6	$\geq 10^{14}$

Примечание. РУВ, ИУВ, МУВ – рубленое, измельченное и молотое углеродное волокно соответственно.

Уменьшение размера углеродного волокна приводит к линейному снижению прочности и модуля упругости при растяжении, а также к увеличению относительного удлинения при разрыве. Максимальным показателем прочности при растяжении и наибольшим модулем упругости обладают образцы, наполненные РУВ с первоначальным размером 7 мм.

В табл. 2 представлены данные о влиянии пластификатора ДОС в количестве 4 % (по массе) и модификатора ОУНТ в количестве 1 % (по массе) на свойства образцов полиамидных композиций, наполненных МУВ, а также комбинацией МУВ и РУВ в различном соотношении.

Таблица 2

Свойства образцов полиамидных композиций различных составов

Образец	Наполнитель	Концентрация, % (по массе)	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа	Сопротивление изоляции, Ом
3/1	МУВ	30	72,9	2,1	5,8	$\geq 10^{14}$
3/2	МУВ	30	52,3	4,2	5,5	$\geq 10^{14}$
	ДОС	4				
3/3	МУВ	20	54,1	5,6	4,0	$\geq 10^{14}$
	ДОС	4				
3/4	МУВ	30	43,9	4,5	3,9	$1,0 \cdot 10^5$
	ДОС	4				
	ОУНТ	1				
3/5	МУВ	30	44,5	2,4	4,9	$8,7 \cdot 10^4$
	ОУНТ	1				
4/1	ИУВ	20	76,4	1,1	10,6	$7,8 \cdot 10^4$
	ДОС	4				
4/2	ИУВ	15	72,8	1,9	9,8	$3,7 \cdot 10^4$
	ДОС	4				
	ОУНТ	1				
5/1	ИУВ	7,5	63,7	2,4	9,5	$6,3 \cdot 10^3$
	МУВ	20				
	ДОС	4				
	ОУНТ	1				
5/2	ИУВ	5	62,3	2,1	9,3	$5,8 \cdot 10^3$
	МУВ	25				
	ДОС	4				
	ОУНТ	1				

Примечание. ИУВ, МУВ – измельченное и молотое углеродное волокно соответственно, ДОС – диоктилсебацат, ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки.

Введение в состав полиамидной композиции пластификатора и углеродных нанотрубок позволяет существенно изменять механические и электропроводящие характеристики термопластичной композиции на основе полиамидной матрицы.

Так, на примере образцов 3/1 и 3/2, наполненных МУВ в количестве 30 % (по массе), при введении пластификатора прочность при разрыве уменьшается на ~30 %, относительное удлинение увеличивается в 2 раза, модуль упругости при этом практически не изменяется. Введение углеродных нанотрубок (образец 3/5) приводит также к снижению прочности на ~40 %, модуля упругости – на 15 % при сохранении относительного удлинения, однако придает материалу электропроводящие свойства: сопротивление изоляции составляет $8,7 \cdot 10^4$ Ом. Одновременное введение ДОС и ОУНТ (образец 3/4) позволяет повысить относительное удлинение при разрыве и электропроводность относительно контрольного образца (3/1).

Необходимо отметить, что введение 4 % (по массе) пластификатора ДОС и 1 % (по массе) модификатора ОУНТ в композицию, наполненную 15 % (по массе) измельченного волокна, не вызывает значительного изменения характеристик при растяжении, однако уменьшает показатель сопротивления изоляции до $3,7 \cdot 10^4$ Ом. В то же

время при повышении концентрации углеродного наполнителя до 20 % (по массе) без добавления модификатора ОУНТ, но с включением 4 % (по массе) пластификатора ДОС также не наблюдается значительного изменения характеристик при растяжении, а сопротивление изоляции составляет $7,8 \cdot 10^4$ Ом.

Не менее важным с точки зрения достижения требуемых свойств и технологичности процесса переработки полиамидной композиции с углеродным наполнителем является соотношение содержаний разных типов волокон, влияющее на характеристики изготовленных образцов. Наполнение пластификатором ДОС и модификатором ОУНТ в количестве 7,5 и 20 % (по массе) соответственно, а также 5 и 25 % (по массе) существенно не влияет на свойства образцов при растяжении, но изменяет электропроводность материала (рис. 2).

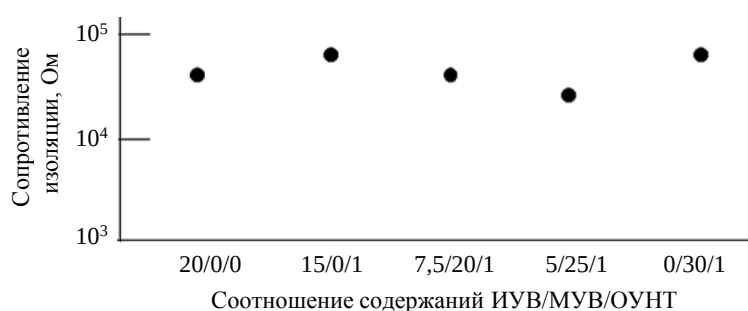


Рис. 2. Сопротивление изоляции образцов полиамидной композиции, содержащих измельченное (ИУВ), молотое (МУВ) углеродные волокна и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) в различном соотношении

Введение 1 % (по массе) модификатора ОУНТ в состав термопластичной полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном в количестве от 15 % (по массе), позволяет придать материалу электропроводящие свойства с показателем сопротивления изоляции от $1,0 \cdot 10^5$ до $3,7 \cdot 10^4$ Ом. Наименьшим уровнем сопротивления изоляции обладают образцы, содержащие 5 % (по массе) ИУВ и 25 % (по массе) МУВ.

В табл. 3 представлены значения плотности образцов полиамидной композиции различных составов.

Таблица 3

Плотность образцов полиамидной композиции различных составов

Образец	Наполнитель	Концентрация, % (по массе)	Плотность, г/см ³
3/1	МУВ	30	1,332
3/2	МУВ	30	1,333
	ДОС	4	
1/0	РУВ	15	1,210
5/1	ИУВ	7,5	1,306
	МУВ	20	
	ДОС	4	
	ОУНТ	1	
5/2	ИУВ	5	1,338
	МУВ	25	
	ДОС	4	
	ОУНТ	1	

Примечание. РУВ, ИУВ, МУВ – рубленое, измельченное и молотое углеродное волокно соответственно, ДОС – диоктилсебагинат, ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки.

Плотность образцов полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном, составляет $<1,340 \text{ г/см}^3$. Наименьшим значением плотности обладает образец, содержащий минимальное количество углеродного наполнителя: 15 % (по массе) РУВ.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что, изменяя тип углеродного наполнителя, дополнительно вводя модификатор с углеродными нанотрубками и пластификатор, можно получать необходимый уровень электрофизических и механических свойств литевых полимерных композиций для достижения радиоэлектронной совместимости оборудования и оптимальных характеристик, обеспечивающих технологичность изготовления и сборки элементов корпусных изделий.

Заключения

Методом экструзии получены композиции на основе термопластичной полиамидной матрицы, наполненные углеродным волокном различных размеров, модификатором ОУНТ и пластификатором, из которых изготовлены образцы способом литья под давлением. Исследованы электрофизические свойства и характеристики при растяжении образцов.

Уменьшение размера волокна приводит к линейному снижению прочности и модуля упругости при растяжении, а также к увеличению относительного удлинения. Так, введение РУВ с первоначальной длиной 7 мм приводит к повышению прочности до 94,8 МПа, модуля упругости – до 9,7 ГПа, а также к снижению относительного удлинения до 2,7 %.

Введение в состав полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном, углеродных нанотрубок в количестве 1 % (по массе) позволяет придать материалу электропроводящие свойства с показателем сопротивления изоляции до $5,8 \cdot 10^3 \text{ Ом}$.

Одновременное введение пластификатора ДОС и модификатора ОУНТ позволяет повысить относительное удлинение при разрыве и придать материалу антистатические свойства с показателем сопротивления изоляции $<10^5 \text{ Ом}$.

Плотность образцов полиамидной композиции, наполненной углеродным волокном в количестве до 30 % (по массе), составляет $<1,340 \text{ г/см}^3$.

Изменяя тип углеродного наполнителя, дополнительно вводя модификатор ОУНТ и пластификатор ДОС, можно регулировать электрофизические и механические характеристики литевых полимерных композиций для достижения необходимого уровня свойств.

Благодаря прочностным характеристикам и антистатическим свойствам термопластичные материалы, наполненные углеродным волокном и углеродными нанотрубками, можно использовать для изготовления корпусов переносного и подвесного радиоэлектронного оборудования, корпусов фюзеляжа малой радиоуправляемой техники для предотвращения накопления зарядов статического электричества на поверхности и обеспечения радиоэлектронной совместимости оборудования.

Список источников

1. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
2. 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: 10.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.

3. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
4. Постнов В.И., Вешкин Е.А., Макрушин К.В., Судьин Ю.И. Технологические особенности изготовления из полимерных композиционных материалов лопастей несущего винта для легкого вертолета // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
5. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H. et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 739–748.
6. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009. Vol. 28. No. 18. P. 2251–2260.
7. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites science and technology*. 2009. Vol. 69. No. 10. P. 1486–1498.
8. Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А., Шорстов С.Ю. Термопластичная полиамидная композиция с электропроводящими свойствами // *Труды ВИАМ*. 2023. № 4 (122). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-40-48.
9. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. No. 4. P. 627–655.
10. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends // *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications* / eds. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing, 2011. P. 587–620.
11. 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.
12. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
13. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
14. Каблов Е.Н. Что такое инновации // *Наука и жизнь*. 2011. № 5. С. 2–6.
15. 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.

References

1. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
2. 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: November 10, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
3. Zhelezina G.F., Solovyeva N.A., Makrushin K.V., Rysin L.S. Polymer composite materials for manufacturing engine air particle separation of advanced helicopter engine. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.

4. Postnov V.I., Veshkin E.A., Makrushin K.V., Sudin Yu.I. Technological features of manufacturing polymer composite materials of main rotor blades for a light helicopter. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
5. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H. et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 739–748.
6. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, vol. 28, no. 18, pp. 2251–2260.
7. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites science and technology*, 2009, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498.
8. Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Minaeva L.A., Shorstov S.Yu. Thermoplastic polyamide composition with electrically conductive properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-40-48.
9. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 4, pp. 627–655.
10. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends. *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications*. Eds. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing, 2011, pp. 587–620.
11. 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.
12. Kablov E.N. New generation materials – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
13. Kablov E.N. Chemistry in aviation materials science. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
14. Kablov E.N. What is innovation. *Nauka i zhizn*, 2011, no. 5, pp. 2–6.
15. 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.

Информация об авторах

Соловьянчик Людмила Владимировна, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Минаева Любовь Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Гуров Дмитрий Александрович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Lyudmila V. Solovyanchik, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Lyubov A. Minaeva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Dmitriy A. Gurov, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.11.2023.
 The article was submitted 28.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 30.11.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-44-51

ВЛИЯНИЕ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКА НА ЕГО ОСНОВЕ

В.С. Морозова¹, М.С. Иванов¹, А.М. Шестаков¹, Н.Г. Павлюкович¹

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

Аннотация. Исследованы свойства углепластиков на основе полиэфирэфиркетона с различным показателем текучести расплава (от 52 до 1590 г/10 мин), синтезированных в НИИ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Выявлены зависимости деформационно-прочностных характеристик углепластика от показателя текучести расплава полимерного связующего. Установлены максимальные значения показателя текучести расплава полиэфирэфиркетона для получения углепластика с физико-механическими свойствами, не уступающими характеристикам листового углепластика ВКУ-65, разработанного в НИИ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, углепластик, показатель текучести расплава, прочность, растяжение, сжатие, изгиб, межслойный сдвиг

Для цитирования: Морозова В.С., Иванов М.С., Шестаков А.М., Павлюкович Н.Г. Влияние текучести расплава полиэфирэфиркетона на характеристики углепластика на его основе // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-44-51.

Scientific article

THE INFLUENCE OF THE MELT FLOW OF POLYETHERETHERKETONE ON THE CHARACTERISTICS OF CARBON FIBER PLASTIC BASED ON IT

V.S. Morozova¹, M.S. Ivanov¹, A.M. Shestakov¹, N.G. Pavlukovich¹

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 properties of carbon fiber based on polyetheretherketone with different melt flow rate (from 52 to 1590 g/10 min) synthesized at the Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» have been studied. The dependences of the values of the deformation and strength characteristics of carbon fiber on the MFR of the polymer binder have been revealed. The maximum values of the MFR of polyetheretherketone for production of carbon fiber with physical and mechanical properties that are not inferior to the characteristics of sheet carbon fiber VCU-65, developed by NRC «Kurchatov Institute» – VIAM.

Keywords: polyetheretherketone, carbon fiber, melt flow rate, strength, tension, compression, bending, interlayer shear

For citation: Morozova V.S., Ivanov M.S., Shestakov A.M., Pavlukovich N.G. The influence of the melt flow of polyetheretherketone on the characteristics of carbon fiber plastic based on it. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-44-51.

Введение

В последние годы интерес к термопластичным полимерным композиционным материалам (ТПКМ) неуклонно растет и в нашей стране, и за рубежом. В частности, в авиакосмической отрасли наблюдается заметный рост использования ТПКМ, в том числе композитов, армированных однонаправленным или тканым углеродным наполнителем [1–6].

Доля ТПКМ составляет ~10 % от общего объема полимерных композитов. В Российской Федерации производство данных материалов в значительной степени зависит от поставок импортного сырья, наблюдается дефицит отечественных термопластичных связующих. Следует отметить, что в текущей мировой политической ситуации особое значение приобретает расширение отечественной сырьевой базы.

Полиарилэнэфиркетоны – термопластичные полимеры с высоким уровнем эксплуатационных характеристик. Химическая структура состоит из бензольных колец, разделенных эфирными или кетоновыми группами. Такое строение полимерной цепи обеспечивает высокую механическую прочность, химическую и термическую стойкость полимерных материалов [7]. Среди семейства полиарилэнэфиркетонов наибольшее использование в автомобильной, авиакосмической, энергетической и медицинской отраслях нашел полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). В настоящее время ПЭЭК позиционируется как один из наиболее применяемых суперконструкционных термопластичных материалов для получения ТПКМ [8–10].

Данный полимер является частичнокристаллическим, характеризуется высоким модулем упругости (3,2 ГПа) при температуре ниже температуры стеклования (~145 °C) и может сохранять эксплуатационные характеристики вплоть до температур, близких к температурам начала плавления полимерной матрицы ($HDT \approx 300$ °C) [10, 11].

Полиэфирэфиркетон синтезирован в 1970-х гг., а с конца 1980-х гг. промышленно производится компанией Vitrex [11]. В Российской Федерации опытно-промышленное производство ПЭЭК запущено в АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова» [12].

На основе ПЭЭК (АО «Институт пластмасс») и углеродной ткани саржевого плетения (АО «Юматекс») в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан и изготавливается листовой углепластик марки ВКУ-65 (ТУ 1-595-9-1944–2021) [6]. Для повышения конкурентоспособности данного материала на технологической базе лабораторий «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» и «Полимерные материалы со специальными свойствами» проведена научно-исследовательская работа по освоению технологии синтеза и использования ПЭЭК в качестве полимерного связующего при изготовлении ТПКМ.

Консолидированные листы ТПКМ на основе ПЭЭК и тканого углеродного наполнителя изготавливают по технологиям прямого прессования или автоклавного формования в температурном диапазоне, при котором достигается максимальная текучесть связующего, но активная термодеструкция не происходит. Показатель текучести расплава (ПТР) коммерческих марок отечественного порошкообразного ПЭЭК при температуре 380–400 °C находится в диапазоне 50–240 г/10 мин [13].

Уровень ПТР термопластичного связующего при заданных температуре и нагрузке зависит от молекулярной массы полимера: высокие значения соответствуют низким молекулярной массе и вязкости расплава термопласта [14, 15]. Процесс равномерной пропитки углеродного наполнителя расплавом термопластичного полимерного связующего происходит тем легче, чем больше ПТР, а значит меньше молекулярная масса. Однако при значительном уменьшении молекулярной массы термопласта снижается уровень физико-механических характеристик ТПКМ на его основе.

Таким образом, для получения качественного композиционного материала необходимо определить зависимость деформационно-прочностных свойств ТПКМ от ПТР или молекулярной массы полимерного связующего.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16].

Материалы и методы

Образцы ПЭЭК синтезировали методом нуклеофильной поликонденсации.

Степень кристалличности определяли как отношение энтальпии плавления исследуемого образца ПЭЭК к энтальпии плавления полимера со степенью кристалличности 100 %, равной 130 Дж/г (ГОСТ Р 56757–2015).

Температуру плавления образцов ПЭЭК анализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии по ГОСТ Р 55134–2012, ПТР – по ГОСТ 11645–2021 при температуре 380 °С и нагрузке 5 кг, гранулометрический состав – методом сканирующей электронной микроскопии по стандартной методике ММ 1.595-12-243–2007, насыпную плотность – по ГОСТ 11035.1–93.

Содержание дифенилсульфона в образцах ПЭЭК определяли по методике, основанной на экстракции дифенилсульфона ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета, летучих веществ – гравиметрическим методом по ГОСТ 14870–77.

Синтезированные образцы ПЭЭК использовали в качестве термопластичных связующих для изготовления образцов ТПКМ на основе углеродной ткани саржевого плетения марки АСМ С200Т. Плиты ТПКМ изготавливали по порошковой технологии электростатическим методом с одновременной сборкой формовочного пакета и последующим прессованием при температуре 380 °С.

Свойства образцов ТПКМ определяли с использованием следующих методик: плотность – по ГОСТ 15139–69; содержание связующего – по ГОСТ Р 56682–2015; температуру стеклования полимерной матрицы – методом динамического механического анализа по ГОСТ Р 57739–2017; пористость – методом рентгено-компьютерной томографии по ТР 1.2.2883–2020; температуру изгиба – под нагрузкой по ASTM E2092 и ММ 1.595-11-246–2005; пределы прочности: при растяжении – по ГОСТ 25.601–80, при изгибе – по ГОСТ Р 56805–2015, при межслойном сдвиге на короткой балке – по ГОСТ 32659–2014, при сжатии – по ГОСТ 33519–2015.

Результаты и обсуждение

Характеристики образцов ПЭЭК с различным уровнем ПТР представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов полиэфирэфиркетона (ПЭЭК)

Характеристики	Значения характеристик для образца				
	ПЭЭК-1	ПЭЭК-2	ПЭЭК-3	ПЭЭК-4	ПЭЭК-5
Показатель текучести расплава, г/10 мин	52	111	315	660	1590
Внешний вид	Порошок бежевого цвета				
Температура плавления, °С	335	335	335	336	336
Степень кристалличности, %	47	49	49	49	50
Гранулометрический состав, мкм	177	184	210	169	221
Насыпная плотность, г/см ³	0,41	0,41	0,41	0,42	0,42
Содержание, %:					
дифенилсульфона	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
летучих веществ	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1

Анализ полученных данных позволяет заключить, что молекулярная масса, а следовательно, вязкость синтезированных экспериментальных образцов ПЭЭК уменьшаются в ряду ПЭЭК-1 – ПЭЭК-2 – ПЭЭК-3 – ПЭЭК-4 – ПЭЭК-5 в соответствии с увеличением ПТР от 52 до 1590 г/10 мин.

Кроме того, в данном ряду увеличивается температура плавления и степень кристалличности синтезированных образцов. Это может быть связано с большей подвижностью коротких цепей макромолекул, в результате чего наблюдается облегчение их ориентации при кристаллизации с образованием более совершенных кристаллических структур.

Об уменьшении молекулярной массы в данном ряду свидетельствует также закономерное снижение температуры стеклования полимерной матрицы в образцах ТПКМ со 145 до 140 °С (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики экспериментальных образцов термопластичных полимерных композиционных материалов (ТПКМ)

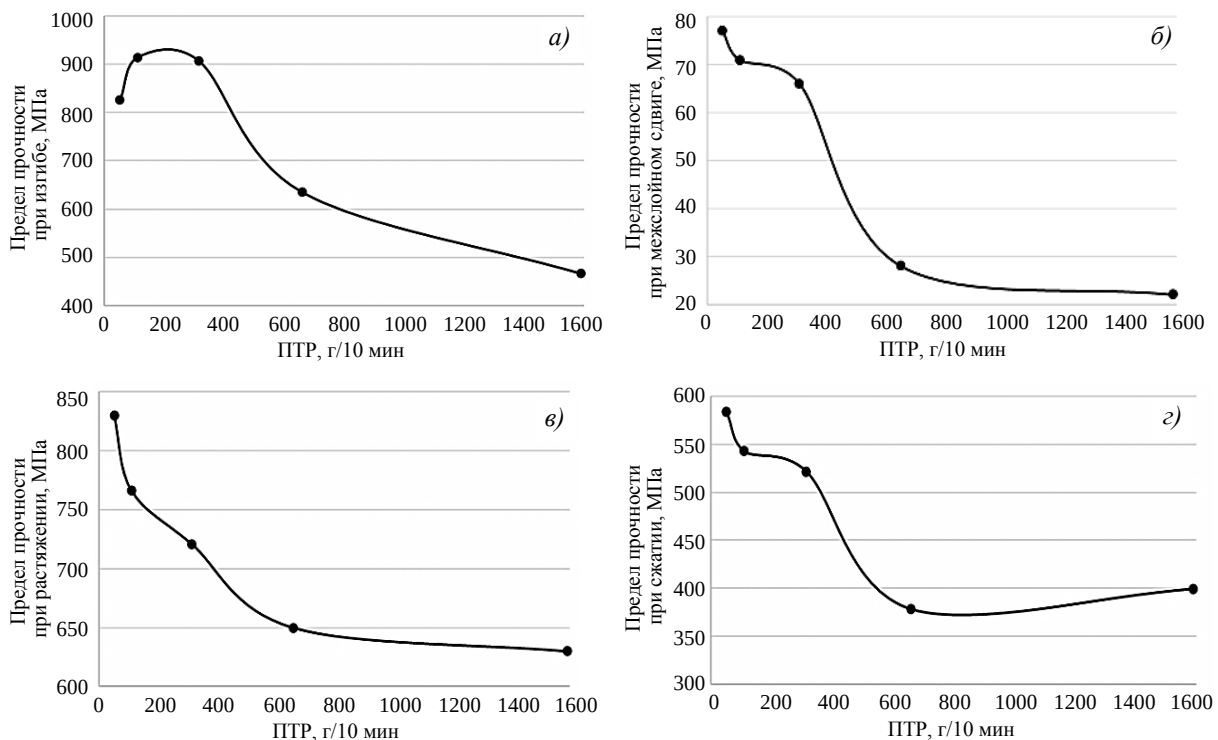
Характеристики	Значения характеристик для образца					
	ТПКМ на основе					углепластика ВКУ-65
	ПЭЭК-1	ПЭЭК-2	ПЭЭК-3	ПЭЭК-4	ПЭЭК-5	
Показатель текучести расплава, г/10 мин	52	111	315	660	1590	50–120
Плотность, г/см ³	1,50	1,52	1,51	1,45	1,48	1,52±0,05
Массовая доля связующего, %	45	44	40	39	38	42±5
Температура стеклования полимерной матрицы, °С	145	145	142	140	140	138±10
Пористость, %	0,05	0,01	0,05	1,09	5,32	–
Температура изгиба под нагрузкой 6 Н (0,45 МПа), °С	325	326	312	305	303	–
Предел прочности, МПа:						
при растяжении	830	766	721	650	630	≥805
при изгибе	826	914	906	635	467	≥850
при межслойном сдвиге	77	71	66	28	22	≥35
при сжатии	584	543	582	378	399	≥600

В связи с существенным увеличением текучести расплавов в исследованном ряду образцов ПЭЭК (ПТР для ПЭЭК-1 и ПЭЭК-5 различаются более чем в 30 раз) ТПКМ изготавливали при разном удельном давлении прессования.

На основе ПЭЭК-связующих с ПТР в диапазоне 52–315 г/10 мин получены образцы ТПКМ с плотностью 1,50–1,52 г/см³, содержанием связующего 40–45 % и пористостью 0,01–0,05 %. При использовании ПЭЭК-связующего с более высоким уровнем ПТР (660 г/10 мин) удельное давление прессования уменьшали, связующего ПЭЭК-5 (ПТР = 1590 г/10 мин) – доводили до минимальных значений. При этом плотность полученных образцов ТПКМ достигла 1,48 г/см³, содержание связующего составило 38 %. Однако в данных образцах наблюдается существенное увеличение пористости до неприемлемых значений (5,32 %).

Таким образом, можно заключить, что используя ПЭЭК-связующее с ПТР >660 г/10 мин, изготовить качественные образцы ТПКМ только за счет снижения удельного давления прессования невозможно. При снижении давления прессования уменьшается плотность и появляется пористость углепластика, а при увеличении – содержание связующего в композите становится ниже допустимого уровня.

На рисунке приведены зависимости изменения деформационно-прочностных характеристик ТПКМ от ПТР использованного ПЭЭК-связующего.



Кривые зависимостей деформационно-прочностных характеристик образцов термопластичных полимерных композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона от показателя текучести расплава (ПТР)

Прежде всего, необходимо отметить высокую термостойкость полученных образцов ТПКМ на основе ПЭЭК-связующих: температура изгиба под нагрузкой 6 Н (0,45 МПа) составила от 303 до 326 °С. Наибольшую термостойкость имеют образцы ТПКМ на основе связующих с меньшей текучестью расплава (ПЭЭК-1 и ПЭЭК-2).

Деформационно-прочностные характеристики углепластика в значительной степени зависят от ПТР связующего. Повышение текучести расплава ПЭЭК-связующего негативно влияет на физико-механические свойства ТПКМ. В исследованном диапазоне ПТР текучесть расплава ПЭЭК-связующего наибольшее влияние оказывает на предел прочности при межслойном сдвиге, уровень которого изменился на ~70 %. Затем в порядке уменьшения влияния следуют пределы прочности при изгибе, при сжатии и при растяжении, уровень которых изменился на ~50, ~30 и ~20 % соответственно. Показательно, что наименьшее влияние текучесть расплава полимерной матрицы оказывает на прочность при растяжении композита, так как при таком испытании большой вклад вносит прочность углеродного волокна.

Вид полученных кривых свидетельствует о степенной зависимости деформационно-прочностных характеристик от ПТР ПЭЭК-связующего.

Физико-механические показатели ТПКМ на основе связующих ПЭЭК-4 и ПЭЭК-5 с уровнем ПТР 660 и 1590 г/10 мин соответственно уступают характеристикам углепластика марки ВКУ-65. Данные образцы не обладают необходимой конструкционной прочностью.

Заключения

Показана зависимость свойств углепластика от ПТР связующего. Установлено, что для получения углепластика с высоким уровнем деформационно-прочностных свойств необходимо использовать ПЭЭК-связующие с ПТР ≤ 300 г/10 мин.

В наибольшей степени текучесть расплава ПЭЭК-связующего влияет на предел прочности при межслойном сдвиге (изменение на $\sim 70\%$), в меньшей – на пределы прочности при изгибе (на $\sim 50\%$), при сжатии (на $\sim 30\%$) и при растяжении (на $\sim 20\%$).

Деформационно-прочностные характеристики ТПКМ на основе синтезированных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ образцов ПЭЭК-связующего с ПТР в диапазоне 50–120 г/10 мин сопоставимы с показателями листового углепластика марки ВКУ-65 на основе ПЭЭК-связующего производства АО «Институт пластмасс».

Список источников

1. Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-81-92.
2. Ерасов В.С., Сибяев И.Г. Схема разработки и оценки свойств конструкционных авиационных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-1-61-81.
3. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-2-122-144.
4. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н. Конструкционные углепластики на рубеже веков // Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. М.: ВИАМ, 2002. С. 242–247.
5. 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: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
6. Иванов М.С., Сагомонова В.А., Морозова В.С. Отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона // Труды ВИАМ. 2022. № 12 (118). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62.
7. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 2022. № 7–8. С. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9.
8. Микитаев А.К., Саламов А.Х., Беев А.А., Беева Д.А. Наполнение полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК) как способ получения композитов с высокими эксплуатационными свойствами // Пластические массы. 2017. № 5–6. С. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-5-6-6-9.
9. Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Давидьянц Н.Г. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона // Пластические массы. 2023. № 1–2. С. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
10. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2018. № 7–8. С. 15–23. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23.
11. May R. Polyetheretherketones // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley, 2008. P. 1–9. DOI: 10.1002/0471440264.pst266.

12. Способ получения полиэфирэфиркетона: пат. 2673242 Рос. Федерация; заявл. 27.06.18; опубл. 23.11.18.
13. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
14. Гуреньков В.М., Молоткова Н.Н., Шелонина И.М., Петрова М.А., Горшкова М.Ю., Прудскова Т.Н. Молекулярно-массовые характеристики полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): анализ условий определения // *Пластические массы*. 2021. № 11–12. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-3-6.
15. Богущкий В.Б., Шрон Л.Б. К вопросу о применении показателя текучести расплава при переработке полимеров // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2021. Т. 7. № 2. С. 1–8.
16. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Slavin A.V., Donetskiy K.I., Khrulkov A.V. Prospects for the use of polymer composite materials in aircraft structures in 2025–2035 (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-11-81-92.
2. Erasov V.S., Sibayev I.G. Scheme for the development and evaluation of properties of structural aviation composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-1-61-81.
3. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Gunyaev G.M., Kablov E.N. Structural carbon fiber reinforced plastics at the turn of the century. *Aviation materials. Selected works of «VIAM» 1932–2002*. Moscow: VIAM, 2002, pp. 242–247.
5. 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: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
6. Ivanov M.S., Sagomonova V.A., Morozova V.S. Domestic thermoplastic carbon plastic based on polyetheretherketone. *Trudy VIAM*, 2022, no. 12 (118), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62.
7. Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U. Powdered aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones. *Plasticheskiye massy*, 2022, no. 7–8, pp. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9.
8. Mikitaev A.K., Salamov A.Kh., Beev A.A., Beeva D.A. Filling with polyetheretherketones (PEEK) as a method for producing composites with high performance properties. *Plasticheskiye massy*, 2017, no. 5–6, pp. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-5-6-6-9.
9. Lyashenko E.Yu., Yakovleva K.A., Andreeva T.I., Prudskova T.N., Kravchenko T.P., Gorbunova I.Yu., Davidyants N.G. Composite materials based on polyetheretherketone. *Plasticheskiye massy*, 2023, no. 1–2, pp. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
10. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Polyetheretherketones: synthesis, properties, application (review). *Plasticheskiye massy*, 2018, no. 7–8, pp. 15–23. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23.

11. May R. Polyetheretherketones. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley, 2008, pp. 1–9. DOI:10.1002/0471440264.pst266.
12. Method for producing polyetheretherketone: pat. 2673242 Rus. Federation; appl. 27.06.18; publ. 23.11.18.
13. Gurenkov V.M., Gorshkov V.O., Chebotarev V.P., Prudskova T.N., Andreeva T.I. Comparative analysis of properties of polyetheretherketone of domestic and foreign production. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
14. Gurenkov V.M., Molotkova N.N., Shelonina I.M., Petrova M.A., Gorshkova M.Yu., Prudskova T.N. Molecular mass characteristics of polyetheretherketone (PEEK): analysis of determination conditions. *Plasticheskiye massy*, 2021, no. 11–12, pp. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-3-6.
15. Bogutsky V.B., Shron L.B. On the issue of using the melt flow index in polymer processing. *Vestnik nauki i obrazovaniya Severo-Zapada Rossii*, 2021, vol. 7, no. 2, pp. 1–8.
16. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Морозова Вероника Сергеевна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Шестаков Алексей Михайлович, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Павлюкович Надежда Геннадьевна, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Veronika S. Morozova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Aleksey M. Shestakov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nadezhda G. Pavlukovich, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.11.2023.
The article was submitted 28.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 30.11.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-52-59

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГАЗОЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Д.С. Кашин¹, П.А. Стехов¹, Д.В. Чесноков¹

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

Аннотация. Газоциркуляционный метод обеспечивает равномерное нанесение различных металлических покрытий по всей поверхности детали, однако имеет ряд недостатков, которые в настоящее время преодолеваются с помощью технологических приемов. Для решения проблемы нанесения покрытия на любые поверхности деталей используют маскирующие и порошковые смеси. Рассмотрены основные способы нанесения диффузионных покрытий с помощью газоциркуляционных процессов. Показано превосходство таких покрытий по сравнению с покрытиями, нанесенными порошковыми методами.

Ключевые слова: никелевые сплавы, алитированный слой, газоциркуляционный метод, жаростойкость, диффузионные покрытия, алитирование, хромирование

Для цитирования: Кашин Д.С., Стехов П.А., Чесноков Д.В. Современные тенденции развития газоциркуляционных покрытий // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-52-59.

Scientific article

MODERN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COATINGS

D.S. Kashin¹, P.A. Stekhov¹, D.V. Chesnokov¹

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 vapor deposition method ensures uniformity of the applied coating over the entire surface of the part, however, it has a number of drawbacks that are currently being technologically solved. The problem of applying the coating to all surfaces is being addressed with the help of masking pastes and powder mixtures. The main methods of chemical vapor deposition processes for applying diffusion coatings are considered. The superiority over coatings applied by powder methods is demonstrated.

Keywords: nickel alloys, aluminium layer, chemical vapor deposition, heat resistant, diffusion coating, aluminizing, chrome coating

For citation: Kashin D.S., Stekhov P.A., Chesnokov D.V. Modern trends in the development of chemical vapor deposition coatings. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-52-59.

Введение

В настоящее время для повышения ресурса и обеспечения работоспособности большинства деталей газотурбинных двигателей (ГТД) широко используют различные защитные покрытия. Для защиты поверхностей лопаток турбины ГТД от окисления при высоких температурах зачастую применяют газоциркуляционные покрытия. Наиболее перспективным направлением является использование лопаток со сложной внутренней системой каналов для принудительного охлаждения в процессе эксплуатации. Качество нанесения покрытия влияет на его механические, физико-химические и эксплуатационные свойства, такие как прочность, пластичность, сопротивление усталости и жаростойкость. Чтобы обеспечить необходимые свойства и долговечность системы «сплав–покрытие», важно правильно сформировать структуру покрытия в процессе его нанесения. Газоциркуляционный метод позволяет наносить защитный состав на высокоразвитую внутреннюю поверхность деталей, в том числе получаемых аддитивными методами [1–7].

В рамках реализации комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ведутся работы по созданию новых составов и технологий нанесения покрытий газоциркуляционным методом [8].

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

Обзор газоциркуляционных покрытий

Диффузионные покрытия получают в специально подобранной среде, которая при высоких температурах содержит активные атомы (ионы) насыщающего элемента. Многообразие технологий химико-термической обработки требует рационального выбора среды насыщения, подтвержденного термодинамическими расчетами.

При газоциркуляционном алитировании алюминий перемещается на поверхность подложки за счет газопереноса, например с помощью газообразного хлорида алюминия, поэтому процесс нанесения покрытия более точно можно описать как химическое осаждение из газовой фазы. При взаимной диффузии между наносимым алюминием и основным сплавом формируется металлическое покрытие, состоящее в основном из NiAl, CoAl, FeAl или TiAl в зависимости от состава базового сплава и содержащее разное количество большинства элементов, присутствующих в основном сплаве.

Процессы диффузионного насыщения являются сложными, даже если рассматривать только никель и алюминий. Это связано с термодинамической устойчивостью различных фаз в системе Ni–Al, диапазоном составов, при которых каждая фаза является устойчивой (состояние изменяется в процессе нагрева), и доминирующими процессами диффузии в слоях сплава, близких к поверхности.

В работе [9] систематизированы дефекты микроструктуры газоциркуляционного хромоалитированного покрытия, выявленные методами металлографического и рентгеноструктурного анализа. Показаны возможные причины возникновения дефектов и предложены способы их устранения. Особое внимание уделено газоциркуляционным покрытиям, качество которых зависит от исходной структуры и состава. Рассмотрены процессы формирования структуры и влияние ее характеристик на качество и долговечность покрытия.

Исследовано влияние состава лигатуры и остаточного давления воздуха в установке на эксплуатационные свойства и качество покрытий [10]. Описаны условия совместного нанесения хрома и алюминия на поверхность деталей, что позволяет заменить двухстадийный процесс осаждения элементов более экономичным одностадийным. Состав используемой лигатуры влияет на фазовый состав внешнего слоя покрытия. При соотношении хрома и алюминия в лигатуре 1:4 формируется γ' -фаза, которая обладает низкой жаростойкостью. Однако установлено, что хромоалитирование возможно при соотношении элементов 1:1, при котором во внешнем слое формируется жаростойкая β -фаза с оптимальным содержанием алюминия и хрома. Показано, что содержание хрома в исходной лигатуре влияет на толщину покрытия.

Отмечено, что остаточное давление газа в установке влияет на количество частиц Al_2O_3 в покрытии, которые являются концентраторами термических напряжений при эксплуатации охлаждаемых лопаток. Авторы анализируют влияние размера и формы частиц оксида алюминия на термические напряжения с использованием компьютерного моделирования и предлагают термодинамический расчет, подтверждающий возможность полного предотвращения образования оксида алюминия в покрытии при использовании никель-иттриевой лигатуры.

В работе [11] описаны результаты исследований структуры, фазового состава и реакционной зоны взаимодействия комплексных покрытий с монокристаллическими сплавами ЖС32-ВИ и ЖС36-ВИ. Изучено влияние комплексных защитных покрытий на свойства жаропрочных никелевых сплавов. Авторы подчеркивают необходимость применения защитных покрытий для монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, обладающих низкой жаростойкостью при высоких температурах эксплуатации. Благодаря сочетанию различных технологий, включая газоциркуляционную и ионно-плазменную, можно получить перспективные защитные покрытия для внутренних и внешних поверхностей рабочих лопаток ГТД с заданным ресурсом и требуемыми свойствами. Монокристаллические охлаждаемые турбинные лопатки имеют особое значение в обеспечении производительности и эффективности ГТД, однако в экстремальных условиях эксплуатации они подвержены значительному тепловому и механическому воздействию, что может привести к повреждению и сокращению их срока службы. Рассмотрены различные аспекты разработки комплексных защитных покрытий для монокристаллических охлаждаемых турбинных лопаток. Получено комплексное покрытие с хромоалюминиевым подслоем, нанесенным газоциркуляционным методом, которое повышает длительную прочность сплава ЖС36-ВИ до 30 %. Однако под покрытием образуется измененная зона, состоящая из игольчатой фазы, также известной как топологически плотноупакованная фаза, что приводит к резкому снижению длительной прочности после высокотемпературной выдержки.

Описаны модифицированные диффузионные покрытия на никелевых жаропрочных сплавах, полученные газоциркуляционным методом [12]. Автор работы проводит сравнительный анализ покрытий, нанесенных газоциркуляционным и порошковым методами. Приведены результаты исследования термостойкости, длительной прочности и механических свойств покрытий. Актуальной задачей данного исследования является повышение уровня физико-механических свойств поверхностей никелевых жаропрочных сплавов путем модифицирования диффузионных покрытий. Рассмотрены основные технологии получения покрытий – двухстадийное порошковое и циркуляционное хромоалитирование. При изучении структуры покрытий, полученных методом циркуляционного алитирования, обнаружены темные включения, представляющие собой

мелкодисперсные частицы оксида алюминия. На основе проведенных исследований автор делает вывод, что циркуляционное хромоалитирование является эффективным методом получения диффузионных покрытий на никелевых жаропрочных сплавах. Термостойкость покрытий, нанесенных газоциркуляционным и порошковым методами, составляет 530 и 415 циклов соответственно.

В патенте [13] предложен способ диффузионного хромоалитирования поверхности детали из металлов или сплавов. Автор сравнивает разработанный способ и метод одновременного насыщения детали несколькими диффундирующими элементами в циркулирующей галогенидной среде, которая образуется при контакте исходной газовой среды с источниками диффундирующих элементов. В качестве источников диффундирующих элементов обычно используют алюминий, хром и кремний. Однако полученное при одновременном насыщении детали покрытие содержит повышенное количество алюминия и недостаточно насыщено хромом, что снижает его ресурс. Преимуществом способа, реализуемого в патенте, является использование сплавов алюминия (FeAl , NiAl) в качестве навески для газоциркуляционного процесса, что позволяет достаточно эффективно контролировать активность алюминия и влияет на содержание хрома в покрытии. Предложенный способ позволяет реализовать одностадийный процесс диффузионного хромоалитирования, а также улучшить качество и эксплуатационные характеристики наносимого покрытия.

Разработан способ нанесения покрытия газоциркуляционным методом в специальных контейнерах, разделенных на зоны предварительного нагрева и осаждения [14]. Для получения хромоалитированного покрытия на поверхности подложки используют различные процессы осаждения. Слой хрома осаждается при термическом разложении гексакарбонила хрома, а слой алюминия получают путем термического разложения триметилалюминия. Для окончательного формирования покрытия проводится вакуумный отжиг при температуре 1050 °С. Изобретение позволяет улучшить качество покрытия и параметры эксплуатации ГТД.

В работе [15] рассмотрены способы нанесения диффузионных покрытий. При получении покрытия методом химического осаждения из газовой фазы происходят диссоциация и взаимодействие газовых реагентов в стимулирующей среде. Химическое осаждение включает гомогенные реакции, происходящие в газовой фазе, и гетерогенные реакции, протекающие на нагретой поверхности и приводящие к образованию пленок. При насыщении порошковым способом летучие газообразные реагенты синтезируются внутри порошка, в отличие от обычных путей образования пара при реализации газоциркуляционных методов. Материалы для нанесения обычно представляют собой порошковую смесь из чистого металла или сплава (например, Al , FeAl , Cr , Si в зависимости от вида покрытия), активатора в виде соли галогеноводородных кислот (например, NaCl , NaF , NH_4Cl) и инертного наполнителя (например, Al_2O_3). Оба метода имеют особенности, преимущества и ограничения. Выбор метода зависит от назначения покрытия и требований к нему. Важно учитывать такие факторы, как стоимость, сложность процесса, требования к покрытию, а также экологические и экономические аспекты. Автор подчеркивает, что газоциркуляционный метод является более эффективным способом нанесения диффузионных покрытий, равномерных по толщине, на сложные поверхности.

Несмотря на все преимущества, газоциркуляционный метод имеет существенный недостаток, поскольку не позволяет наносить покрытия на определенные поверхности деталей, не затронув участки, на которые нанесения покрытия не требуется (например, на замок рабочих лопаток турбины).

В изобретении [16] показан способ защиты участков поверхности детали перед нанесением покрытия. На определенные участки поверхности наносится защитный состав, который затем подвергается сушке. В качестве защитного состава используется паста, содержащая смесь порошков из активного и инертного компонентов, а также связующего вещества. Активный компонент (никель, железо, кобальт или сплавы на их основе) содержится в количестве до 80 % от общей массы смеси порошков, инертный компонент (оксид алюминия или смесь оксидов алюминия и магния) – от 20 до 95 %. В качестве связующего вещества используют состав, содержащий коллоксилин, амилацетат и диэтилоксалат. Такой подход значительно повышает эффективность защиты участков поверхности деталей перед нанесением покрытия. В частности, замки лопаток ГТД после нанесения покрытия остаются светлыми, поверхностный слой металла не изменяется.

В патенте [17] рассмотрен способ защиты поверхности турбинной лопатки от окисления при термической обработке, заключающийся в погружении детали или ее части в керамический порошок на основе огнеупорных оксидов с температурой плавления 1400–2800 °С и дисперсностью 0,01–17 мкм. Данный способ можно использовать не только для процессов горячего изостатического прессования, но и газоциркуляционных, чтобы предотвратить образование покрытия на отдельных участках поверхности.

В изобретении [18] рассмотрены способы оптимизации смесей, используемых для диффузионных методов нанесения покрытий. Предложена маскирующая смесь, которая формируется из порошков инертных компонентов, NiAl и связующего. Маскирующую смесь используют для защиты определенных поверхностей деталей от насыщения при диффузионных процессах. Авторами подобраны составы маскирующих смесей для разных сплавов. Показано, что защитный состав в процессе нанесения покрытия не должен взаимодействовать с поверхностью детали и газовой средой. После нанесения маскирующая смесь должна легко удаляться и не повреждать поверхность.

Заключения

Анализ рассмотренных источников научно-технической литературы показал, что основным методом нанесения диффузионных покрытий на внутреннюю полость турбинной лопатки является газоциркуляционный. Он обеспечивает равномерность наносимого покрытия по всей поверхности детали, однако имеет ряд недостатков, которые в настоящее время решаются с помощью технологических приемов.

Рассмотрены основные способы реализации газоциркуляционных процессов нанесения диффузионных покрытий. Показано превосходство покрытий, полученных данным способом, перед покрытиями, нанесенными порошковыми методами.

В настоящее время газоциркуляционные процессы нанесения покрытий на сложные внутренние полости деталей не имеют аналогов, однако существует проблема защиты отдельных участков поверхностей деталей, которая требует дальнейшего изучения.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 1. Материалы и технологии синтеза // *Электromеталлургия*. 2022. № 1. С. 2–12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С., Дынин Н.В. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 3. Адаптация и создание материалов // *Электromеталлургия*. 2022. № 4. С. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.

3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 4. Разработка жаропрочных материалов // Электрометаллургия. 2022. № 5. С. 8–19. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-5-8-19.
4. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
5. Пескова А.В., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование формирования структуры материала титанового сплава ВТ6, полученного методами аддитивных технологий // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
6. Неруш С.В., Свиридов А.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Тарасов С.А. Разработка технологии пайки деталей, полученных аддитивными технологиями, из металлопорошковой композиции на основе кобальта // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-18-29.
7. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Воробьев Н.Н. Вопрос создания физических и математических моделей тепло- и массопереноса при изготовлении деталей методом аддитивных технологий (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-111-119.
8. 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.
9. Хасанова Л.А., Древняк В.В., Жуков А.А., Саадатибаи М. Анализ дефектов защитных покрытий в процессе их нанесения // Научный вестник МГТУ ГА. 2015. № 222. С. 207–212.
10. Симонов В.Н., Унчикова М.В., Пахомова С.А. Повышение качества хромоалитированных покрытий, полученных газодиффузионным методом // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2016. № 2. С. 134–145. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-2-134-145.
11. Лесников В.П., Кузнецов В.П., Конакова И.П., Мороз Е.В. Конструирование комплексных защитных покрытий для монокристаллических охлаждаемых турбинных лопаток современных ГТД // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2012. № 3 (34). С. 211–216.
12. Бахрунов К.К. Механические свойства покрытий на никелевых жаропрочных сплавах, полученных газодиффузионным хромоалитированием // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2011. № 7. С. 63–68.
13. Способ диффузионного хромоалитирования поверхности детали: пат. 2270880 Рос. Федерация; заявл. 29.09.04; опубл. 27.02.06.
14. Способ нанесения двухкомпонентных хром-алюминиевых покрытий на внутренние полости охлаждаемых рабочих лопаток газовых турбин и устройство для осуществления способа: пат. 2520237 Рос. Федерация; заявл. 28.02.12; опубл. 20.06.14.
15. Peng X. Metallic Coatings for high-temperature oxidation resistance // Thermal Barrier Coatings: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011, pp. 53–74. DOI: 10.1533/9780857090829.1.53.
16. Способ защиты участков поверхности детали: пат. 2232205 Рос. Федерация; заявл. 06.09.02; опубл. 10.07.04.
17. Способ защиты поверхности лопатки: пат. 2252110 Рос. Федерация; заявл. 09.10.03; опубл. 20.05.05.
18. Diffusion Coating Mixtures: pat. US 4617202; appl. 09.10.81; publ. 14.10.86.

References

1. Kablov E.N., Evgenov A.G., Bakradze M.M., Nerush S.V., Krupnina O.A. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 1. Materials and synthesis technologies. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 1, pp. 2–12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12.
2. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S., Dynin N.V. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 3. Adaptation and creation of materials. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 4, pp. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.
3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 4. Development of heat-resistant materials. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 5, pp. 8–19. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-5-8-19.
4. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr in additive manufacturing (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
5. Peskova A.V., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Examination of the formation of the titanium alloy VT6 structure obtained by additive manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
6. Nerush S.V., Sviridov A.V., Afansiev-Khodykin A.N., Galushka I.A., Tarasov S.A. Development of brazing technology for parts obtained by additive technologies from cobalt based metal powder composition. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
7. Marakhovskij P.S., Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Vorobev N.N. On creation of physical and mathematical models of heat and mass transfer during manufacturing by additive technologies (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-111-119.
8. 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.
9. Khasanova L.A., Drevnyak V.V., Zhukov A.A., Saadatibai M. Analysis of defects in protective coatings during their application. *Nauchnyy vestnik MGTU GA*, 2015, no. 222, pp. 207–212.
10. Simonov V.N., Unchikova M.V., Pakhomova S.A. Improving the quality of chromo-alitized coatings obtained by the gas circulation method. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Mashinostroyeniye*, 2016, no. 2, pp. 134–145. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-2-134-145.
11. Lesnikov V.P., Kuznetsov V.P., Konakova I.P., Moroz E.V. Design of complex protective coatings for monocrystalline cooled turbine blades of modern gas turbine engines. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta*, 2012, no. 3 (34), pp. 211–216.
12. Bakhrunov K.K. Mechanical properties of coatings on nickel heat-resistant alloys obtained by circulation chromium aluminizing. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroyeniye*, 2011, no. 7, pp. 63–68.
13. *Method of diffusion chromoalutization of the surface of a part*: pat. 2270880 Rus. Federation; appl. 29.09.04; publ. 27.02.06.
14. *A method for applying two-component chromium-aluminum coatings to the internal cavities of cooled working blades of gas turbines and a device for implementing the method*: pat. 2520237 Rus. Federation; appl. 28.02.12; publ. 20.06.14.

15. Peng X. Metallic Coatings for high-temperature oxidation resistance. *Thermal Barrier Coatings: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011, pp. 53–74. DOI: 10.1533/9780857090829.1.53.
16. *Method of protecting parts of the surface of a part*: pat. 2232205 Rus. Federation; appl. 06.09.02; publ. 10.07.04.
17. *Method of protecting the surface of the blade*: pat. 2252110 Rus. Federation; appl. 09.10.03; publ. 20.05.05.
18. *Diffusion Coating Mixtures*: pat. US 4617202; appl. 09.10.81; publ. 14.10.86.

Информация об авторах

Кашин Дмитрий Сергеевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Стехов Павел Александрович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Dmitriy S. Kashin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 29.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.01.2024.
The article was submitted 29.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 12.01.2024.

Научная статья

УДК 699.81

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77

РЕЦЕПТУРНЫЕ ПРИЕМЫ СОЗДАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

А.И. Потапова¹, И.И. Боброва¹, А.А. Евдокимов¹, М.А. Венедиктова¹

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

Аннотация. Проанализированы существующие приемы повышения огнестойкости эластомерных материалов. Рассмотрены стадии и механизм процесса их горения. Описаны методы оценки воспламеняемости, классы горючести, рецептурные способы повышения огнеупорности резин. Перечислены каучуки, представляющие интерес для создания эластомерных материалов с пониженной горючестью, приведены энергетические характеристики, по которым оценивают их сопротивление воздействию открытого пламени. Представлены традиционные антипирены, применяемые для повышения огнестойкости эластомеров, и новые разработки. Приведены области применения трудногорючих резин.

Ключевые слова: антипирены, эластомерный материал, резина, горение, огнестойкость, кислородный индекс

Для цитирования: Потапова А.И., Боброва И.И., Евдокимов А.А., Венедиктова М.А. Рецептурные приемы создания эластомерных композиций с пониженной горючестью // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77.

Scientific article

PRESCRIPTION TECHNIQUES FOR CREATING ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH REDUCED FLAMMABILITY

A.I. Potapova¹, I.I. Bobrova¹, A.A. Evdokimov¹, M.A. Venediktova¹

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

Abstract. This article is devoted to the analysis of existing methods of increasing the fire resistance of elastomers. The stages and mechanism of the combustion process are considered. Methods for assessing flammability, flammability classes, and prescription methods for increasing the fire resistance of rubbers are described. Rubbers that are of interest for the creation of materials with reduced flammability are listed, and energy characteristics, by which their resistance to open flame is assessed, are given. Traditional flame-retardants used to increase the fire resistance of elastomers and the new ones are presented. The areas of application of low-flammable rubbers are shown.

Keywords: flame retardant, elastomeric material, rubber, combustion, fire resistance, oxygen index

For citation: Potapova A.I., Bobrova I.I., Evdokimov A.A., Venediktova M.A. Prescription techniques for creating elastomeric compositions with reduced flammability. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77.

Введение

В настоящее время, помимо решенных задач по созданию эластомерных материалов с новыми свойствами (каучуков, резиновых смесей, резин), все больше внимания уделяется вопросам безопасности: наблюдается тенденция к созданию более экологичных материалов с пониженной токсичностью и пожаробезопасных. Снижение горючести эластомерных материалов позволяет сократить количество несчастных случаев при чрезвычайных происшествиях с возникновением огня [1–4]. Они применяются в таких областях, как авиастроение, ракетостроение, транспорт, а также на химических производствах и предприятиях добывающей промышленности, в лабораториях и на складах. Однако для обеспечения наилучшей защиты от угарных газов нужно добиться минимальной воспламеняемости самих резин, чтобы они не стали причиной отравлений ядовитыми веществами, выделяемыми при горении. Поэтому повышение огнестойкости полимерных материалов, в частности резин, является одной из важнейших задач современности.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Снижению возгораемости полимерных материалов посвящено достаточно много исследований, которые сводятся к тому, что для обеспечения максимальной пожаробезопасности выпускаемой продукции требуется нанесение специальных составов на защищаемую поверхность [5–9]. Создание огнезащитных покрытий для эластомерных материалов затруднительно ввиду конструктивных особенностей резинотехнических изделий, поэтому устойчивость к воздействию пламени регулируют, используя разные марки каучуков и вводя различного рода наполнители в смеси с подбором оптимального соотношения компонентов. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует единый метод испытания резин на горючесть, а применяемые стандарты распространяются только на строительные материалы. Тем не менее для исследования огнестойкости эластомерных материалов они также применимы. Помимо этого, для резин существует ряд испытаний, направленных на исследование свойств образцов до и после воздействия на материал открытого пламени.

Для оценки горючести материалов используются следующие стандарты: для пластиков – ГОСТ 17088–71 и ГОСТ 28157–89; для полимерных композитов – ГОСТ Р 57924–2017; для льняных тканей – ГОСТ 15898–70; для строительных материалов – ГОСТ 30244–94 и ГОСТ 30402–96 (ISO 5657–86); для определения индекса распространения пламени, коэффициента дымообразования и кислородного индекса – ГОСТ 12.1.044–89, а также другая нормативная документация. Все перечисленные методы различаются по аппаратурному оформлению и наборам условий и параметров [10].

В соответствии с ГОСТ 30244–94 выделяют негорючие, трудногорючие, трудновоспламеняемые и сгораемые материалы. Присвоение группы горючести происходит по значениям четырех групп показателей:

- кинетические – скорость горения, скорость распространения пламени и др.;
- тепловые – возгораемость, теплота сгорания и др.;
- температурные – температуры воспламенения, самовоспламенения и др.;
- концентрационные – содержание окислителя и горючих веществ, требуемых для поддержания и распространения пламени, кислородный индекс и др. [11, 12].

Испытания на огнестойкость очень затратны и трудоемки, поэтому чаще всего их проводят с применением маломасштабного метода определения кислородного индекса, который позволяет определить продолжительность самостоятельного горения материала [13].

Кислородный индекс – это показатель, характеризующий состав атмосферы и выражающий минимальное содержание кислорода (% объемн.) в кислородно-азотной смеси, при котором термическое разложение материала в диффузионном режиме оказывается возможным при заданных параметрах испытания. Полимеры считают трудногорючими (самозатухающими), способными гореть на воздухе при воздействии источника зажигания, но не способными самостоятельно гореть после его удаления в том случае, когда кислородный индекс >27 % (объемн.) [14]. Класс пожароопасности полимерных материалов в зависимости от значения кислородного индекса, % (объемн.):

Трудногорючие	>27
Горючие (сгораемые)	<27
Низкая скорость горения на воздухе	20–27
Высокая скорость горения на воздухе	<20

Среди прочих особенностей горения полимеров можно выделить, наряду с кислородом, наличие большого количества разнообразных продуктов распада (дымообразования) в предпламенной области. Для количественной оценки дымообразования используют *коэффициент дымообразования*, который характеризует оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого вещества (материала) в условиях специальных испытаний. В соответствии с ГОСТ 12.1.44–89 в случае, когда коэффициент дымообразования превышает $500 \text{ м}^2/\text{кг}$, материал считается сильнодымящим. Это затрудняет экспериментальные исследования для разработки строгих количественных теорий, описывающих процессы тления резин и учитывающих все химические и прочие особенности в каждом конкретном случае [15]. Для понимания способов повышения огнестойкости резин необходимо разобраться в сути и стадиях этого процесса.

Определение процесса горения и его стадии

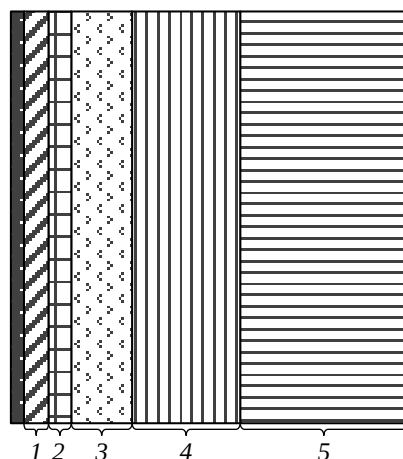
Сгорание подразумевает экзотермическую окислительно-восстановительную химическую реакцию, при протекании которой водород и углеродсодержащие газообразные продукты распада полимера окисляются, а горючее вещество (в воздушной среде – это кислород) восстанавливается [13]. Этот самоподдерживающийся процесс развивается во времени, проходя через ряд стадий, во время каждой из которых осуществляются определенные физико-химические превращения [11].

Под *горючестью* подразумевается способность материала к развитию и поддержанию горения под воздействием источника зажигания. Горение полимеров начинается с образования углеродного остатка и легковоспламеняющихся газов в результате эндотермической стадии деструкции. Затем эти соединения разлагаются с выделением тепла, которое подводится к материалу, постепенно увеличивая его температуру (зона прогрева материала). Последующее повышение температуры до значений, равных или выше температуры разложения, снова может приводить к возникновению газообразных веществ и паров жидкостей, способствующих развитию пламени или же замедляющих его распространение, а также углеродсодержащих или

минеральных твердых частиц (кокса, полимерных фрагментов или углеродных остатков) [11]. Основная часть выделяющегося тепла тратится на термическое разрушение очередной порции полимера. Образующиеся при этом газообразные продукты в присутствии окислителя (кислорода) также могут воспламеняться.

Одно из условий горения полимеров – достаточная концентрация окислителя. Скорость и парциальное давление его потока, образующегося при термической деструкции на поверхности материала, определяют устойчивость пламени.

На основании физических процессов, сопровождающих горение, можно условно выделить пять зон: зону пиролиза, поверхностную и предпламенную зоны, зоны пламени и догорания (см. рисунок) [11].



Основные зоны горения: 1 – зона пиролиза; 2 – поверхностная зона; 3 – предпламенная зона; 4 – зона пламени; 5 – зона догорания

Если активация поверхности сопровождается выделением тепла, возрастает вероятность самовоспламенения полимера. При последующем развитии первичных термических и химических явлений начинается его деструкция, продолжительность протекания которой определяется, в частности, числом слабых связей, наличием веществ, способных служить катализаторами или ингибиторами реакции разложения, температурой, скоростью подвода энергии от источника горения, общим количеством теплоты и т. д. (вторая временная стадия) [11].

Для торможения процесса разрушения эластомерных материалов необходимо максимально замедлить распространение огня по их поверхности. Этого можно достичь, изменяя химический состав с целью создания наиболее неблагоприятных условий для начала горения – например, повышенные значения требуемых для возгорания температур, энергетического потока и др. [16]. Рассмотрим более подробно процесс регулирования огнестойкости резин.

Влияние полимерной основы на огнестойкость эластомерных композиций

Эластомерные материалы, подобно всем другим органическим веществам, легко воспламеняемы, поэтому при разработке их рецептур особое внимание должно быть уделено подбору ингредиентов, обеспечивающих необходимую огнеупорность. В состав резиновой смеси входит большое количество углеводородных компонентов, при определенных условиях подверженных возгоранию, поэтому сделать полностью негорючую резину (такую как металл) невозможно.

К основным способам повышения огнестойкости эластомерных материалов относится использование в качестве основы трудногорючих каучуков, а также введение в состав материала большого количества антипиренов и их комбинаций [11].

Следует отметить, что большинство полимеров являются органическими веществами, воспламеняющимися при температурах $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наименьшую устойчивость к пламени в эластомерных композициях проявляет каучук, который под воздействием огня выделяет значительное количество тепла. Однако, если в состав макромолекул входят связи $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{B}=\text{N}$, $\text{P}=\text{N}$, энергии которых велики, горючесть снижается [12]. Например, при термическом разложении бутадиен-стирольного каучука выделяется до 10500 ккал/кг или до 44 МДж/кг тепловой энергии [17].

В таблице приведена сравнительная характеристика огнестойкости различных типов каучуков [12].

Сравнительная характеристика огнестойкости различных каучуков

Показатель	Значение показателя для каучука типа							
	бутадиен-нитрильного	гидрированного бутадиен-нитрильного	эпихлоргидринового	этиленпропиленового (СКЭПТ-30)	фторкаучука (СКФ-26)	диметилсилоксанового	общего назначения (НК, СКИ, СКД, СКС)	хлоропренового
Теплота сгорания, МДж/кг	45,4	–	17,7	40,0	39,0	–	44,8 45,2 44,0 44,0	28,0
Кислородный индекс, % (объемн.)	17–20	–	–	10–29	62–95	–	СКС: 18–25	31–59
Огнестойкость*	1	1	3	1	4	4	1	4
* 1 – плохая; 2 – посредственная; 3 – хорошая; 4 – очень хорошая.								

Согласно данным, представленным в таблице, огнестойкость каучуков не всегда напрямую зависит от значения теплоты сгорания. В работе [18] в качестве примера приведен самозатухающий полихлоропрен, выделяющий при сжигании такое же количество тепла, как легкогорючий полиметилметакрилат. В результате разложения полимера, выделяющего больше тепла, для разрушения связей может требоваться более высокая начальная энергия, что будет затруднять воспламенение. Горючесть каучуков определяется не только термостойкостью, но и термостабильностью, и увеличение в эластомере числа более прочных связей способствует повышению огнестойкости. В случае полимеров близкой химической природы наблюдается прямая зависимость между термо- и огнестойкостью.

Трудновоспламеняемые резины создаются преимущественно с применением неорганических, элементоорганических или галогенсодержащих каучуков, так как они обладают высокой энергией связи и для их разрушения требуются большие теплотраты. Наличие в макромолекулах гетероциклов или ароматических фрагментов, замена фосфорсодержащих группировок $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ на $\text{P}-\text{C}$, уменьшение длины алкильной цепи у атома Р также способствуют росту огнестойкости резины.

Введение в состав полимера фосфора способствует увеличению доли эндотермического процесса (охлаждения материала) и образованию прочного кокса (чем быстрее идет процесс коксования, тем выше устойчивость к горению). Галогенирование приводит к понижению температуры пламени в газовом слое у поверхности эластомера, способствует ингибированию воспламенения, причем в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ горючесть снижается. Одновременное присутствие в полимере атомов галогенов (особенно брома) и фосфора или сурьмы оказывает синергическое действие на повышение огнестойкости [18].

Резины на основе силоксановых каучуков способны воспламеняться и поддерживать горение, но для этого на начальном этапе требуется высокая температура. В пламени разрушается органическая часть силоксанового каучука без образования токсичных веществ и выделяется SiO_2 , проявляющий термо- и электроизоляционные свойства. Огнестойкость повышается при введении в полимер фенильных заместителей. Эластомерный материал на основе полифенилсилсесквиоксана, представляющий собой кремнийорганический высокомолекулярный блок-сополимер лестничного типа, характеризуется самозатуханием, пониженной горючестью и работоспособностью при температурах до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ без применения антипиренов [19]. Такие свойства связаны с химическим строением, конфигурацией и конформацией макромолекул, сложной разветвленной структурой, а также активным образованием коксообразующих веществ при термической деструкции полимера.

Комбинация резин на основе бутадиен-нитрильного и полихлоропренового каучуков активно используется при изготовлении маслобензостойких изделий с повышенной огнеупорностью, например армированных шлангов [20]. Нитрилсодержащий внутренний слой обеспечивает устойчивость к воздействию сред, а внешний слой на основе полихлоропренового каучука способствует снижению горючести изделия.

Каучуки общего назначения являются легковоспламеняющимися. Тем не менее часто существует необходимость применения резин на их основе в изделиях, к которым предъявляются повышенные противопожарные требования. Например, эластомерные композиции на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков используют для внешнего слоя конвейерных лент в горнодобывающей промышленности [21]. Для повышения огнеупорности в состав резин общего назначения вводят антипирены.

Классификация антипиренов

Термин *антипирен* переводится как прекращающий горение, направленный против огня [22].

Антипирены – специальные ингредиенты, которые вводят в композиции для повышения стойкости к воспламенению. Это могут быть вещества, выделяющие негорючие газы и пары воды либо стимулирующие обугливание резины и образующие на поверхности материала расплавленный слой, препятствующий дальнейшему распространению пламени. Для хлорсодержащих каучуков к таким соединениям относятся, например, хлорированные дифенил и нафталин [16].

Антипирены подразделяют на следующие категории [13, 22]:

1. По типу

- Органические – хлорпарафин и декабромдифенилоксид.
- Неорганические – гидроксиды магния и алюминия.

– Элементоорганические – металлические комплексы с органическими лигандами – например, комплексы хлорида платины с нитрилами, фосфинами, аминфосфинами.

2. По строению

– Низкомолекулярные – хлорпарафин и декабромдифенилоксид.
– Высокомолекулярные – поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен и галогенированные полиэферы.

3. По характеру действия

– Реакционноспособные – галогенированные эфиры кислот фосфора, металлические комплексы с органическими лигандами, содержащими фосфор, азот, кислород и другие атомы с неподеленными электронными парами – например, комплексные соединения платины: хлорплатиновая кислота, комплексы хлорида платины с нитрилами, фосфинами, аминфосфинами.

– Инертные – оксиды, гидроксиды и соли металлов; производные кислот фосфора и галогенсодержащие соединения; хлорсодержащие низкомолекулярные алифатические углеводороды, используемые в сочетании с синергистами (соединениями сурьмы); алкил- и арилфосфаты, их галоидные производные; циклоалифатические и ароматические галоидуглеводороды; бромсодержащие антипирены с высокой концентрацией брома.

4. По области действия

– Вещества общего назначения – тетрабромдифениловый эфир, 1,3-бис(2,4,6-трибромфенокси)пропан, гексабромбензол, пентабромтолуол, хлорпарафин, хлорированный полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбромид; галогенированные фосфорсодержащие вещества типа ароматических фосфатов, красного фосфора, оксида трис(оксиметил)фосфония и тетракис(оксиметил)фосфоний хлорида.

– Вещества, работающие в определенных материалах, таких как резины, ткани, пенопласты, пластмассы и др. (например, для резины: хлор- и бромсодержащие полимеры, бромированные эпоксидные смолы, фосфазены и фосфаты, которые также являются пластификаторами).

– Вещества, применяемые в определенных полимерах или классах полимеров: гексабромциклододекан – для ударопрочного полистирола, трибромнеопентанол – для полиуретанов.

5. По назначению (этапу действия)

– Первичные – эффективны на первой стадии горения, предотвращают разогрев материала до температур разложения (фосфор- и галогенсодержащие соединения).

– Синергисты или активаторы – ингибируют процессы деструкции резины, направляя их преимущественно в сторону структурирования или коксования (вещества, содержащие азот, сурьму и интумесцентные добавки).

– Добавки, изменяющие физический характер действия антипиренов, – препятствуют взаимодействию активных радикалов с полимером или продуктами его деструкции, снижают концентрацию легковоспламеняющихся газов в предпламенной зоне (гидроксид алюминия, соединения бора, силикаты, карбонаты).

6. По способу повышения огнестойкости (по принципу действия внутри материала)

– Ингибиторы горения – галогенпроизводные, для которых наиболее эффективны соединения, содержащие бром, такие как тетрафтордибромэтан, декабромдифенилоксид (ДБДФО), декабромдифенилэтан (ДБДФЭ).

– Вещества, уменьшающие долю возвращенной теплоты сгорания, такие как вещества, выделяющие водяной пар, азот, диоксид углерода, которые тем самым снижают температуру у поверхности материала, – например, гидроксиды алюминия и магния, цианурат меламина.

– Компоненты, способствующие образованию менее горючих продуктов пиролиза, – трихлорэтилфосфат, трис-1-бром, трихлорпропил фосфат, октабромдифенилоксид, гексабромбензол и хлорпарафин.

– Соединения, снижающие скорость диффузии горючих продуктов пиролиза к фронту пламени, – интумесцентные добавки, например вспенивающийся графит.

7. По основной функциональной группе или элементу

– Фосфор-, азот-, галоген-, серо-, бор-, сурьма-, кремнийсодержащие соединения – трикрезилфосфат и цианурат меламина.

– Вещества, имеющие в составе гетероциклы, аллильные, пероксидные и иные группы, стимулирующие процессы коксования и сшивки, например гексабромбензол.

– Соли и оксиды металлов переменной валентности, комплексные соединения, способствующие интенсивному выделению кокса, например триоксид сурьмы.

– Компоненты, в структуре которых присутствуют две и более функциональные группы или два элемента – например, фосфор–азот, фосфор–галоген, азот–бор – борат меламина и полифосфат аммония.

– Соединения, включающие карбонаты, связанную воду или иные соединения, разрушающиеся при протекании фазовых переходов, такие как бораты и карбонаты щелочноземельных металлов – например, борат кальция, карбонат кадмия, гидроксиды алюминия, магния и других металлов.

8. По химической природе

– Бромированные углеводороды – реактивные: тетрабромбисфенол А, бромированные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид; аддитивные: ДБДФО, гексабромциклодекан, бромированный полистирол, ДБДФЭ. Их часто применяют совместно с синергистами – оксидами сурьмы в соотношении 3:1.

– Соединения фосфора, такие как эфиры фосфорной кислоты – трис(2-хлорпропил)фосфат, 1,3-дихлоризопропилфосфат; неорганические соединения фосфора – красный фосфор, полифосфаты аммония, гипофосфит алюминия. При горении данных веществ происходят коксование и вспучивание поверхности тлеющего полимера с образованием защитного слоя – этот процесс называется интумесценция.

– Гидроксиды металлов – тригидрат алюминия и гидроксид магния. Из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости более востребован гидроксид магния.

– Хлорированные углеводороды – олигомерные хлорпарафины, которые для усиления эффекта применяют совместно с оксидами сурьмы в соотношении 3:1.

– Производные меламина – цианурат и фосфат меламина, которые действуют по механизму интумесценции.

– Другие – борат цинка, триоксид молибдена, триоксид сурьмы – проявляют высокие дымоподавляющие свойства, конкурируют с оксидами сурьмы.

Подобное разнообразие антипиренов связано с невозможностью создания универсальных веществ, пригодных для снижения класса пожароопасности. Под каждый каучук необходимо индивидуально подбирать эффективную систему добавок и наполнителей, замедляющих процесс горения.

Как правило, в резиновые смеси добавляют антипирены с разными функциями для более разносторонней и комплексной защиты (сурьма и галоген, фосфор и галоген). В некоторых случаях вещество может препятствовать распространению пламени только в присутствии другого вещества. Так, при отсутствии галогена в полимерном материале триоксид сурьмы вообще не является замедлителем горения. Напротив, он может способствовать увеличению интенсивности тления [12].

В настоящее время большое внимание уделено разработке новых систем антипиренов, однако наряду с ними рассматриваются и известные комбинации, повышающие

огнеупорность. Так, в статье [23] описаны механизмы действия гидроксидов металлов, галоген-, фтор-, азот- и фосфоразотсодержащих антипиренов, интумесцентных добавок, а также реакционноспособных систем компонентов, участвующих в эндотермических реакциях и за счет этого снижающих температуру и скорость процессов горения. Далее рассмотрим различные варианты рецептурного регулирования огнестойкости эластомеров, описанные в научно-технической литературе.

Рецептурные способы создания негорючих эластомерных композиций

Типы, дозировка и комбинации антипиренов, вводимых в резиновые смеси, определяются природой полимерной основы. Так, резины из натурального каучука становятся трудногорючими при добавлении в их состав смеси 25 мас. ч. триоксида сурьмы и 50 мас. ч. хлорпарафина, а резины из СКИ – при дозировке этих ингредиентов 20 и 40 мас. ч. соответственно. Получен патент на огнестойкую резиновую смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД, содержащую 35 мас. ч. хлорпарафина ХП-1100, 11 мас. ч. триоксида сурьмы и 35 мас. ч. гидроксида алюминия. Она отличается не только высокой огнестойкостью, но и лучшими физико-механическими показателями [24].

Исследовано влияние различных антипиренов на кинетику горения резин на основе каучуков СКИ-3 и СКД [25]. В частности, предложено заменить часть токсичного триоксида сурьмы на органобентониты серии Cloisite, а также на сочетания гидроксида алюминия и бората бария или гидроксидов магния, алюминия и кальция. В сочетании с хлорпарафинами марок ХП-470 и ХП-70 частичная замена триоксида сурьмы приводит к повышению энергии активации и снижению скорости процесса тления. Наилучшую эффективность показывает органобентонит марки Cloisite 15А.

Хлоропреновый каучук (неопрен), содержащий ~40 % связанного хлора в макромолекулярных цепях, является трудногорючим полимером. Для усиления этого эффекта рекомендуется применять комбинации антипиренов: по 5–15 мас. ч. оксида сурьмы и бората цинка, 15–40 мас. ч. тригидрата алюминия, а также низкомолекулярного полихлоропрена. При этом содержание оксида сурьмы, способствующего интенсивному дымовыделению, должно быть минимальным, а бората цинка и тригидрата алюминия – максимальным. Борат цинка может способствовать образованию угля, подавляя процесс тления при горении, и замещать оксид цинка, используемый для регулирования скорчинга и скорости вулканизации [12]. Авторы статьи [10] подтверждают, что при введении в резины на основе каучуков марок Байперон 611 (хлоропреновый каучук) и БНКС-28 АМН хлорпарафина, оксида сурьмы (III) и бората цинка в определенном соотношении происходит наибольшее снижение горючести резины. Следует отметить, что огнестойкими пластификаторами могут быть сложные фосфатные эфиры, хлорированные парафины и низкомолекулярный полихлоропрен, способный вызывать увеличение пластичности по аналогии с действием нефтяных масел.

В резинах на основе полихлоропренового каучука для увеличения огнестойкости также используют следующие комбинации наполнителей [12]:

- 45 мас. ч. гидроксида алюминия, 20 мас. ч. хлорпарафина и 6 мас. ч. триоксида сурьмы;
- 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 20 мас. ч. каолина, 10 мас. ч. бората цинка и 15 мас. ч. триоксида сурьмы.

Поскольку при высоком содержании триоксида сурьмы и хлорпарафина могут существенно ухудшиться механические свойства резин, рекомендуется уменьшить их количество путем дополнительного введения некоторых фосфатов.

Инертные наполнители, такие как каолин, могут увеличить кислородный индекс за счет уменьшения доли горючей части полихлоропрена, и наоборот, карбонат кальция уменьшает кислородный индекс, абсорбируя выделяющийся хлористый водород [12].

Этиленпропилендиеновый каучук (ЭПДК) не содержит галоген в полимерной цепи, поэтому он очень хорошо горит. В качестве источника галогена обычно используют хлорированный парафин, хлоралициклическое соединение, декабромдифенилоксид или этилен-бис(тетрабромфталимид) и синергические добавки, такие как оксид сурьмы и борат цинка. Например, применяют комбинацию ДБДФО, оксида сурьмы и бората цинка в присутствии наполнителей – талька и каолина [26].

Особенностью резин из ЭПДК является возможность введения значительного количества наполнителей. Увеличения огнестойкости можно добиться введением 100–250 мас. ч. тригидрата алюминия или гидроксида магния без дополнительного применения антипиренов. В работе [27] изучено влияние на свойства этиленпропиленовых каучуков гидроксидов алюминия марки Фрамиал-1 и магния марки Фрамитекс-0297. В качестве наиболее эффективного антипирена для ЭПДК выбран гидроксид алюминия марки Фрамиал-1.

Высокой устойчивостью к горению отличается разработанный ранее огнезащитный материал на основе ЭПДК и бутадиен-нитрильного каучука с добавлением окисленного графита [28].

Хлорированный полиэтилен (ХПЭ) на основе полиэтилена высокой плотности отличается хорошей химической и огнестойкостью, которая растет с увеличением степени галогенирования [12]. Снижение горючести ХПЭ может обеспечиваться введением хлор- или бромсодержащих антипиренов, хлорированного парафина или фосфатных сложных эфиров, однако применение тиазолов в качестве вулканизующих агентов подавляет действие хлорсодержащих соединений. Следует отметить, что для достижения максимального эффекта используют комбинацию, содержащую до 5 мас. ч. оксида сурьмы, до 5 мас. ч. производных фосфатов и 20–50 мас. ч. тригидрата алюминия. Применение каолина и талька для повышения сопротивления воспламенению требует более высокого наполнения и введения синергической добавки – оксида сурьмы или тригидрата алюминия.

Бутадиен-стирольный каучук, содержащий хлорированный парафин, борат цинка, каолин, тригидрат алюминия и карбонат кальция, проявляет хорошие огнеупорные свойства [12]. Обычно вводят 10 мас. ч. триоксида сурьмы и 20–60 мас. ч. хлорпарафина (или 15 и 30 мас. ч. этих веществ) либо смесь из 5 мас. ч. триоксида сурьмы, 20 мас. ч. хлорпарафина и 25 мас. ч. гидроксида алюминия. При этом содержание антипиренов можно снизить введением галогенсодержащих соединений: хлорсодержащего пластификатора (например, марки ХП-470) или комбинации 15–20 мас. ч. хлорированного парафина и 15–20 мас. ч. ДБДФО.

В работе [29] рассмотрено влияние высокодисперсных вспучивающих антипиренов на свойства резин на основе бутадиен-стирольных каучуков. В качестве веществ, снижающих горючесть, применены системы, содержащие высокодисперсные карбиды кремния и терморасширяющийся графит, с увеличением содержания которого образующийся кокс становится более легким и рыхлым, растет продолжительность прогрева образцов и повышается температура разрушения.

В случае бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) огнеупорность резин можно повысить путем добавления: 25 мас. ч. триоксида сурьмы и 50 мас. ч. хлорпарафина; 30 мас. ч. диоксида кремния и 30 мас. ч. трикрезилфосфата; 10 мас. ч. оксида сурьмы, 20 мас. ч. хлорпарафина и 10 мас. ч. тетрабромбисфенола А. Как известно [12], смеси бутадиен-нитрильного эластомера и поливинилхлорида сочетают масло- и химическую стойкость, озоностойкость и сопротивление горению. Введение в резиновую смесь БНК и полихлоропрена (ПХП) в соотношении 70:30 позволяет снизить содержание антипиренов – достаточно добавить 10 мас. ч. триоксида сурьмы и 20 мас. ч. хлорпарафина,

а при соотношении 50:50 соответственно БНК и ПХП достаточно 10 мас. ч. каждого из этих веществ.

Исследования [30] показали, что замена дибутилфталата на трихлорэтилфосфат способствует повышению устойчивости к воспламенению. Изучено также влияние на горючесть резин на основе БНКС-28 АМН следующих комбинаций: трихлорэтилфосфата и трихлорпропилфосфата с оксидами магния и кальция; хлорпарафина марки ХП-1100 с триоксидом сурьмы, а также этой системы с гидроксидом алюминия марки Скар-Лет 315.

Более высокая механическая прочность у гидрированного бутадиен-нитрильного каучука в сравнении с БНК позволяет вводить большее количество огнеупорных наполнителей без существенного уменьшения значений физических свойств [12].

Силоксановые эластомеры имеют превосходную стойкость к окислению, высокую степень химической инертности, атмосферостойкость, хорошие электрические свойства и низкое поверхностное натяжение. Они воспламеняются с образованием кремнийсодержащих продуктов без горящих капель. Улучшение термической стабильности и трудногорючести может быть достигнуто замещением метильной группы на фенильную или винильную. В силоксановых эластомерах применение бората цинка способствует образованию на поверхности изолирующего слоя при обугливания [31].

Для получения огнеупорных резин на основе силоксановых каучуков предложено [32] вводить в резиновые смеси на основе каучука марки СКТВ 25 мас. ч. ДБДФО или смесь 20 мас. ч. ДБДФО с 20 мас. ч. гидроксида алюминия. В первом случае наблюдается улучшение физико-механических показателей.

В статье [33] представлены термоморозостойкие кремнийорганические эластомерные материалы пониженной горючести марок ВР-38М и ВР-42, а также огнетеплозащитный материал марки ТЗР-5МП с повышенными противопожарными характеристиками на основе хлорсульфированного полиэтилена. Эластомерный материал марки ВР-38М – самозатухающая резина на основе кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения марки Термосил-УП, способная выдерживать температуры до 350 °С. Эти показатели достигаются без применения антипиренов. Резина марки ВР-38М применяется в уплотнительных соединениях, подвергающихся экстремальным термическим нагрузкам, – например, в ответственных узлах изделий ракетно-космической техники. Резина пониженной горючести марки ВР-42 на основе метилвинилсилоксанового каучука способна работать на воздухе при температурах до 200 °С. Для повышения огнестойкости в смесь вводят тонкодисперсный гидроксид магния. Описанный материал применяется для изготовления формовых и неформовых резиновых уплотнительных деталей для неподвижных соединений на воздухе, в морской воде и арктическом климате. Еще одна область применения – уплотнители дверей, люков и прочих элементов конструкции летательных аппаратов и транспортных средств. Огнезащитные материалы марок ТЗР-3 и ТЗР-5М для арктического и субарктического климата работоспособны в горящей нефти на протяжении 8 мин, а в открытом пламени с температурой до 1200 °С – на протяжении 20 мин. Для этих марок материалов характерно наличие токсичных компонентов в составе и низкие значения физико-механических показателей. Сильнодымящая и трудногорючая резина марки ТЗР-5МП, не содержащая токсичных компонентов, способна выдерживать открытое пламя не менее 30 мин. Для повышения огнестойкости в смесь вводят пентаэритрит и увеличивают количество хлорпарафина ХП-470. После прогара образуется кокс с плотной и механически прочной структурой, материал вспенивается и увеличивается в объеме в 2–3 раза.

В работе [34] сравнивается влияние на огнестойкость силиконовых резин гидроксидов магния и алюминия на примере каучука марки СКТВ-1. На основании проведенного исследования сделан вывод о лучшей эффективности гидроксида алюминия по сравнению с гидроксидом магния.

Следует отметить, что введение в пенополиуретановую резину гидроксида алюминия, трикрезилфосфата и ДБДФО лучше всего повышает огнеупорность [35]. Возможно применение полиуретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ с использованием в качестве антипиренов ДБДФО и триоксида сурьмы при создании пожаробезопасного материала для надувной оболочки спасательного трапа самолета [36].

Изучалось [37] влияние модифицированных алюмосиликатных наполнителей на горючесть резин на основе бутадиен-стирольного каучука. Отмечено, что способ модификации влияет на плотность и количество образующегося защитного коксового слоя – наиболее плотное покрытие образуется в случае применения элементоорганических соединений.

Авторами статьи [38] рассмотрено влияние оксидов металлов с переменной валентностью на огнестойкость и термостойкость резиновых смесей. В резинах на основе бутадиен-стирольного каучука с диоксидом циркония разрушение наступает при более высоких температурах. Такой эффект достигается благодаря образованию на поверхности образцов, помещенных в пламя горелки, плотного слоя огнестойкого кокса.

Применение комбинации из трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и гидроксида алюминия марки Скар-Лет 315 в эластомерных композициях с БНК способствует уменьшению продолжительности затухания образцов после извлечения из пламени. При этом введение ТХЭФ и гидроксида алюминия марки Скар-Лет 315 в полимерную основу существенно снижает горючесть резин, не ухудшая технологические свойства смесей и физико-механические свойства вулканизатов [39].

В статье [40] описано многообразие антипиренов для полимерных материалов, а также рассмотрены особенности их строения и механизмы действия. Приведены как стандартные сочетания веществ, так и усовершенствованные варианты. Например, перспективными антипиренами считаются интумесцентные системы, которые в дополнение к высокой эффективности являются экологически безопасными. Исследованы также новые вспучивающиеся материалы на основе полиаммонийфосфата, меламина и гуанидин сульфамата, являющихся прекурсорами вспененного кокса, и установлена возможность применения полимерных нанокompозитов на основе слоистых силикатов. Последние обладают пониженной горючестью и уникальным комплексом физических, механических и химических свойств, которых невозможно достичь при применении макро- или микроструктурных наполнителей.

В связи с разработкой новых систем антипиренов постепенно отказываются от старых, не способных отвечать возросшим требованиям по экологичности и безопасности для человека. В последние несколько лет наблюдается тенденция к частичной или полной замене триоксида сурьмы из-за требования уменьшения задымления и токсичности образующихся продуктов горения, а также для снижения стоимости производства резинотехнических изделий. Чаще всего в качестве альтернативы используют борат цинка [23, 40].

Следует отметить, что продолжительное развитие химии антипиренов и применения их в качестве веществ, снижающих горючесть эластомеров, обусловило большое разнообразие химических ингредиентов, в связи с чем в 2021 г. опубликована статья [41], предлагающая новые способы учета и упорядочивания этих материалов и затрагивающая вопросы статистики декларирования и товарных позиций антипиренов в товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности.

Области применения огнестойких резин

Резиновые материалы применяются в ракетной, авиационной и морской технике, горнодобывающей промышленности и т. д., в том числе для конструкций специального назначения, огнестойких и работающих при экстремальных температурах. Основные изделия, в которых применяются трудногорючие эластомерные композиции на полимерной основе [23]:

Провода и кабели	Полихлоропрен, хлорированный полиэтилен, этиленпропиленовый двойной и тройной сополимер, хлорсульфированный полиэтилен, силиконовые и уретановые эластомеры, сополимер этиленвинилацетата
Конвейерные ленты	Бутадиен-стирольный каучук, полихлоропрен
Напольные покрытия	Бутадиен-стирольный каучук
Кровельные материалы	Этиленпропиленовый диеновый каучук, хлорсульфированный полиэтилен
Герметизирующая пена	Этиленпропиленовый диеновый каучук
Трубы	Бутадиен-нитрильный каучук
Прорезиненные ткани	Полихлоропрен, полиуретан, бутадиен-нитрильный каучук

Силиконовая резиновая смесь СП-541, которая активно поставляется ООО «НТЦ «Резина-ФС», применяется в уплотнительных кольцах, манжетах, защитных оболочках, технических пластинах и других деталях, где требуется повышенная огнестойкость.

Для производства кабелей и проводов может применяться материал на основе комбинации низко- и высокомолекулярного метилвинилсилоксанового каучука. Повышение устойчивости к воспламенению происходит за счет добавления гидратированных гидроксидов и карбонатов кальция, магния или алюминия [33]. Одним из первых отечественных производителей огнестойких кабелей является АО «СПКБ Техно». Компания осуществляет поставки продукции для охранно-пожарной сигнализации, систем безопасности и телекоммуникации. При контакте с открытым пламенем продолжительность работоспособности изделий достигает 180 мин, при этом продукция характеризуется низким газо- и дымовыделением. ООО «Спецресурс» выпускает широкий ассортимент сертифицированной огнестойкой продукции, в частности элементы кабельных линий, работоспособных при пожаре.

Для снижения рисков взрывов и пожаров в угольных шахтах компанией Yantai WonRay Rubber Tire Co, Ltd созданы и внедрены антистатические, взрывозащищенные и огнеупорные цельнолитные шины, которые активно применяются для подземных транспортных средств известных отечественных компаний-производителей горнодобывающего оборудования.

Многие заводы резинотехнических изделий (АО «Курская фабрика технических тканей», АО «Курскрезинотехника», ООО «Элласт», ООО «Уральский завод конвейерных лент» и др.) специализируются на выпуске конвейерных лент. В ассортименте встречаются жаропрочные и огнестойкие варианты, материал обкладок которых способен выдерживать контакт с горячими веществами. Существует две модификации огнестойких конвейерных лент: теплостойкая и шахтная. Теплостойкий вид используется при транспортировке объектов с температурами до 150 (Т1), 180 (Т2) и 210 °С (Т3). Шахтные ленты подразделяются на трудновоспламеняющиеся и трудногорючие. Последние, помимо устойчивости к огню, характеризуются безопасностью при работе в атмосфере с повышенной концентрацией взрывоопасных газов и пыли. Огнезащитные

конвейерные ленты успешно применяются при транспортировке горячих химикатов, удобрений, цемента, кокса, клинкеров, отходов спеченных руд, аглоруд, пресс-форм для песка, металлического порошка и прочих материалов с температурой $>60^{\circ}\text{C}$.

Фирма KRAITEC, Ltd выпускает трудновоспламеняемое рулонное покрытие из резиновых гранул марки KRAITEC®Top FiRe, области применения которого – строительство и ландшафтный дизайн. Оно может использоваться для изоляции и огнезащиты кровли, а также как антискользящее покрытие внутри помещений и на улице.

Заключения

Для оценки негорючих свойств эластомеров в настоящее время применяются различные методы. В данной статье приведен обзор источников научно-технической информации – рассмотрены зоны горения, которые можно выделить при горении материала, а также условия, способствующие активации и развитию процесса распространения пламени. Описаны главные рецептурные методы повышения огнестойкости резин и дано представление о влиянии каждого из компонентов на сопротивление резиновой смеси горению. Приведена зависимость огнестойкости резин от теплоты сгорания каучуков, входящих в их состав. Подробно рассмотрено влияние антипиренирующих добавок в составе резиновой композиции на огнестойкость. Даны примеры применения огнестойких резин в изделиях, используемых в разных отраслях промышленности.

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. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 т.* Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 25–26.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
4. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. № 4. С. 2–7.
5. Венедиктова М.А., Евдокимов А.А., Краснов Л.Л., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
6. Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р. Пожаробезопасность конструкционных органопластиков, армированных арамидными тканями // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 4 (69). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
7. Гаращенко А.Н., Виноградов А.В., Кобылков Н.В., Никольчинкин А.А., Антипов Е.А. Экспериментальное и расчетное моделирование огне- и теплозащиты композиционных материалов в условиях высокотемпературного воздействия // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
8. Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.
9. Начаркина А.В., Зеленина И.В., Валуева М.И., Барботько С.Л. Пожаробезопасность высокотемпературных углепластиков авиационного назначения (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150.

10. Хомич В.А., Смирнова Т.Б. Оценка влияния добавок антипиренов на горючесть резин // Образование. Транспорт. Инновации. Строительство: сб. мат. III Национальной научно-практической конференции. Омск: СибАДИ, 2020. С. 472–477.
11. Шашок Ж.С. Основы рецептуростроения эластомерных композиций: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2013. 98 с.
12. Технология резины. Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
13. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 157 с.
14. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие, 2-е изд. СПб.: Профессия, 2005. 249 с.
15. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. Т. 2. С. 57–63.
16. Венедиктова М.А. Огне-, теплозащитные покрытия с улучшенными эксплуатационными, технологическими и экологическими характеристиками: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2021. 114 с.
17. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины: 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
18. Жирикова З.М., Алоев В.З., Тарчокова М.А. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова. 2019. № 3 (25). С. 43–48.
19. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от –60 до 500 °С // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
20. Огнестойкий шланг, армированный кордовой тканью из стекловолокна: пат. 2589589 Рос. Федерация; заявл. 16.04.2013; опубл. 10.07.2016.
21. Петрова Н.П. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков и каучуков общего назначения с применением комбинаций антипиренов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Чебоксары: Типография Чуваш. гос. ун-та, 2015. 24 с.
22. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
23. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2016. № 4. С. 46–60.
24. Огнестойкая резиновая смесь: пат. 2522627 Рос. Федерация; заявл. 21.11.12; опубл. 20.07.14.
25. Петрова Н.М., Тарасов Н.А., Ушмарин Н.Ф. и др. Влияние антипиренов на кинетику горения резины на основе каучуков СКИ-3 и СКД // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 104–107.
26. Composition of flame retardant epdm rubber compound and its preparing method: pat. 100637655 KR; appl. 09.08.2005; publ. 24.10.06.
27. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Гуляев А.И. Резины с пониженной горючестью на основе этиленпропилен-диенового каучука // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-9-9.
28. Огнезащитный материал для покрытий и способ его получения: пат. 2105029 Рос. Федерация; заявл. 05.09.95; опубл. 20.02.98.
29. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г. и др. Исследование влияния высокодисперсных вспучивающихся систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 48–49.
30. Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Повышение огнестойкости резины на основе БНК с использованием комбинаций трихлорэтилфосфата с различными антипиренами // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 19. С. 94–97.
31. Hamdani S., Longuet C., Perrin D. et al. Flame retardancy of silicone-based materials // Polymer Degradation and Stability. 2009. No. 4. P. 465–495. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019.
32. Наумов И.С., Петрова А.П., Елисеев О.А., Барботько С.Л. Экспериментальные исследования в области создания кремнийорганических резин с пониженной горючестью // Труды ВИАМ. 2015. № 10 (34). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-9-9.

33. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-437-451.
34. Зими́на А.С., Хаки́муллин Ю.Н. Влияние гидроксида алюминия и гидроксида магния на термостойкость силиконовых резин // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022. № 3–4. С. 22–26. DOI: 10.24412/2071-8268-2022-3-4-22-26.
35. Рюткянен Е.А., Сиротинкин Н.В., Бельшина Ю.Н. Композиционный теплоизоляционный пенополиуретан пониженной горючести // *Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России*. 2012. № 1. С. 42–46.
36. Платонов М.М., Нестерова Т.А., Назаров И.А., Бейдер Э.Я. Пожаробезопасный материал на текстильной основе с полиуретановым покрытием для надувной оболочки спасательного трапа // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 2. С. 50–54.
37. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г., Цыбулько Н.О. Исследование влияния модифицированного дисперсного алюмосиликатного наполнителя на огнестойкость эластомерных композиций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. № 14. Т. 18. С. 54–55.
38. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.В. Исследование влияния соединений переходных металлов на огнестойкость эластомерных композиций // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014. № 22. С. 68–71.
39. Ушмарин Н.Ф., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Петрова Н.П., Кольцов Н.И. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением комбинации антипиренов // *Каучук и резина*. 2012. № 1. С. 28–31.
40. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Замедлители горения для полимеров // *Каучук и резина*. 2010. № 4. С. 34–42.
41. Мурзаев Р.К., Абдумавлинова М.К., Содикова М.Р., Таджиходжаев З.А. Проблемы классификации химической продукции – огнезащитные присадки («антипирены») в таможенных целях // *Universum: технические науки*. 2021. № 10–3 (91). С. 73–79.

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. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1, pp. 25–26.
3. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 346–348.
4. Kablov E.N. The sixth technological structure. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 4, pp. 2–7.
5. Venediktova M.A., Evdokimov A.A., Krasnov L.L., Petrova A.P. Research of possibility of application of fireproof paste for increase of fire safety of designs from polymeric composite materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
6. Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Ayupov T.R. Fire safety of structural organic plastics reinforced with aramid fabrics. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
7. Garashchenko A.N., Vinogradov A.V., Kobylkov N.V., Nikolchenkin A.A., Antipov E.A. Experimental and computational modeling of fire and thermal protection composite materials under high-temperature exposure. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
8. Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L. The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

9. Nacharkina A.V., Zelenina I.V., Valueva M.I., Barbotko S.L. Fire safety of high-temperature carbon fiber reinforced plastics for aviation purposes (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 7 (113), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150.
10. Khomich V.A., Smirnova T.B. Assessment of the influence of flame retardant additives on the flammability of rubber. *Education. Transport. Innovation. Construction: Materials of III National Scientific and Practical Conference*. Omsk: SibADI, 2020, pp. 472–477.
11. Shashok Zh.S. *Fundamentals of formulation development of elastomeric compositions: educational allowance*. Minsk: BSTU, 2013, 98 p.
12. *Rubber technology. Recipe development and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dick. St. Petersburg: Scientific principles and technologies, 2010, 620 p.
13. Kodolov V.I. *Flammability and fire resistance of polymer materials*. Moscow: Khimiya, 1976, 157 p.
14. Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V. *Technical properties of polymer materials: allowance*, 2nd. ed. St. Petersburg: Profession, 2005, 249 p.
15. Berlin A.I. Combustion of polymers and polymer materials of reduced flammability. *Sorovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 9, vol. 2, pp. 57–63.
16. Venediktova M.A. *Fire and heat-protective coatings with improved operational, technological and environmental characteristics*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2021, 114 p.
17. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. *General rubber technology*. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
18. Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Tarchokova M.A. Fire resistance of polymer materials and methods for increasing it. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta im. V.M. Kokova*, 2019, no. 3 (25), pp. 43–48.
19. Chaikun A.M., Venediktova M.A., Bryk Ya.A. Development of the compounding of rubber extremely high heat resistance with temperature range of exploitation from the –60 to +500 °C. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 03. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
20. *Fire-resistant hose reinforced with fiberglass cord fabric*: pat. 2589589 Rus. Federation; appl. 16.04.13; publ. 10.07.16.
21. Petrova N.P. *Development of fire-resistant rubbers based on nitrile butadiene rubbers and general purpose rubbers using combinations of fire retardants*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Cheboksary: Printing House of Chuvash State Univ., 2015, 24 p.
22. Kodolov V.I. *Flame retardants for polymer materials*. Moscow: Khimiya, 1980, 274 p.
23. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G. Basic methods and mechanisms for increasing the fire and heat resistance of materials. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 46–60.
24. *Fire-resistant rubber mixture*: pat. 2522627 Rus. Federation; appl. 21.11.12; publ. 20.07.14.
25. Petrova N.M., Tarasov N.A., Ushmarin N.F. et al. The influence of fire retardants on the combustion kinetics of rubber based on SKI-3 and SKD rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 104–107.
26. *Composition of flame retardant epdm rubber compound and its preparing method*: pat. 100637655 KR; appl. 09.08.2005; publ. 24.10.06.
27. Naumov I.S., Petrova A.P., Barbotko S.L., Guliaev A.I. Rubbers with the lowered combustibility on basis of ethylenepropylene-diene rubber. *Trudy VIAM*, 2016, no. 2 (38), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-9-9.
28. *Fire-retardant material for coatings and method of its production*: pat. 2105029 Rus. Federation; appl. 05.09.95; publ. 20.02.98.
29. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G., Zvada S.S., Gaidukova A.A. Study of the influence of highly dispersed intumescent fire retardant systems on the fire and heat resistance of elastomeric compositions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 14, pp. 48–49.
30. Petrova N.P., Ushmarin N.F., Koltsov N.I. Increasing the fire resistance of NBR-based rubber using combinations of trichlorethyl phosphate with various flame retardants. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 19, pp. 94–97.

31. Hamdani S., Longuet C., Perrin D. et al. Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, no. 4, pp. 465–495. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019.
32. Naumov I.S., Petrova A.P., Eliseev O.A., Barbotko S.L. Experimental research in the field of development of organic silicon rubbers with low flammability. *Trudy VIAM*, 2015, no. 10, paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-9-9.
33. Eliseev O.A., Naumov I.S., Smirnov D.N., Bryk Ya.A. Rubbers, sealants, fireproof and heat-shielding materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
34. Zimina A.S., Khakimullin Yu.N. The influence of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide on the heat resistance of siloxane rubbers. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*, 2022, no. 3–4, pp. 22–26. DOI: 10.24412/2071-8268-2022-3-4-22-26.
35. Ryutkyan E.A., Sirotinkin N.V., Belshina Yu.N. Composite heat-insulating polyurethane foam of reduced flammability. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MCHS Rossii*, 2012, no. 1, pp. 42–46.
36. Platonov M.M., Nesterova T.A., Nazarov I.A., Bejder E.Ya. Fabric-based fireproof material with polyurethane coating for inflatable shell of rescue ladder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 2, pp. 50–54.
37. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G., Tsybulko N.O. Study of the influence of a modified dispersed aluminosilicate filler on the fire resistance of elastomeric compositions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 14, pp. 54–55.
38. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.V. Study of the influence of transition metal compounds on the fire and heat resistance of elastomeric compositions. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, no. 22, pp. 68–71.
39. Ushmarin N.F., Petrova N.N., Sandalov S.I., Petrova N.P., Koltsov N.I. Development of fire-resistant rubbers based on nitrile butadiene rubbers using a combination of fire retardants. *Kauchuk i rezina*, 2012, no. 1, pp. 28–31.
40. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Flame retardants for polymers. *Kauchuk i rezina*, 2010, no. 4, pp. 34–42.
41. Murzaev R.K., Abdumavlyanova M.K., Sodikova M.R., Tadzikhodzhaev Z.A. Problems of classification of chemical products – fire retardant additives («fire retardants») for customs purposes. *Universum: tekhnicheskkiye nauki*, 2021, no. 10–3 (91), pp. 73–79.

Информация об авторах

Потапова Александра Игоревна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Боброва Инна Игоревна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Евдокимов Антон Андреевич, заместитель начальника по науке, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Венедиктова Мария Анатольевна, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexandra I. Potapova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Inna I. Bobrova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anton A. Evdokimov, Deputy Head of Laboratory of Science, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Maria A. Venediktova, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.12.2023.
The article was submitted 18.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 21.12.2023.

Научная статья

УДК 620.193

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-78-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ИЗДЕЛИЯХ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

А.Е. Кутырев¹, А.И. Вдовин¹, В.В. Антипов¹, В.А. Дуюнова¹

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

Аннотация. Рассмотрен вопрос разработки методики проведения испытаний, позволяющей выбрать наиболее высокоэффективную комплексную систему противокоррозионной защиты. Отмечены принципы испытаний систем противокоррозионной защиты. Изготовлены конструктивно-подобные образцы, представляющие собой соединение алюминиевого сплава 1163-АТ и углепластика марки ВКУ-25 с помощью крепежа из титанового сплава ВТ6 с применением и без защитных покрытий на основе грунтовок, эмалей, лаков, герметиков и паст. Проведены натурные испытания конструктивно-подобных образцов. Предложен алгоритм оценки коррозионных поражений на конструктивно-подобных образцах для выбора комплексной системы защиты.

Ключевые слова: коррозия, испытания противокоррозионной защиты, контактная коррозия алюминиевых сплавов, анализ коррозионного состояния, натурные испытания, конструктивно-подобные образцы

Для цитирования: Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Антипов В.В., Дуюнова В.А. Методические вопросы исследования эффективности противокоррозионной защиты, применяемой в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-78-91.

Scientific article

METHODOLOGICAL ISSUES OF STUDYING THE EFFECTIVENESS OF ANTICORROSION PROTECTION USED IN AVIATION EQUIPMENT PRODUCTS

A.E. Kutyrav¹, A.I. Vdovin¹, V.V. Antipov¹, V.A. Duyunova¹

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 question of development of methodology for testing, allowing to choose the most highly effective complex system of anticorrosion protection, is considered. The principles of testing of corrosion protection systems are noted/ Structurally similar specimens representing the connection of aluminum alloy 1163-AT and carbon plastic of mark VKU-25 with the help of fasteners from titanium alloy BT6 as with application of protective coatings on the basis of primers, enamels, varnishes, sealants and pastes, and without their application are made. The algorithm of evaluation of corrosion lesions on structural-like samples for selection of complex protection system is proposed.

Keywords: corrosion, corrosion protection tests, contact corrosion of aluminum alloys, corrosion state analysis, full-scale tests, design-like specimens

For citation: Kuttyrev A.E., Vdovin A.I., Antipov V.V., Duyunova V.A. Methodological issues of studying the effectiveness of anticorrosion protection used in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-78-91.

Введение

Алюминиевые сплавы являются основным материалом для изготовления изделий авиационной техники. Однако в последнее время наблюдается тенденция к увеличению доли полимерных композиционных материалов в авиастроении. Более широкое применение углепластиков в конструкции изделий авиационной техники позволит увеличить весовую эффективность и, как следствие, экономическую эффективность их эксплуатации. Так, в конструкции лайнеров A320, A340 и B777 доля композиционных материалов составляет 10–15 % от массы самолетов, лайнеров A350 и Boeing 787 Dreamliner: 52 и 50 % соответственно. В конструкции планера отечественного изделия MC-21 планируется применять уже 35 % углепластиков от доли всех материалов [1].

Однако использование углепластиков в авиастроении ограничено их способностью вызывать контактную коррозию алюминиевых сплавов [2], которая в авиации считается одним из самых опасных видов коррозии, поскольку протекает с высокой скоростью [3]. Кроме того, необходимо учитывать и особенность развития коррозии на алюминиевых сплавах – наличие питтинговой, межкристаллитной и расслаивающей коррозий [4]. Появление расслаивающей коррозии зачастую начинается с питтинговой коррозии [5]. Так, в работе [6] показано, что контакт алюминиевого сплава с нержавеющей сталью привел к ускоренному росту питтингов, в результате чего вызвал появление расслаивающей коррозии.

Возможность появления коррозионных поражений существенно увеличивает стоимость обслуживания воздушных судов и напрямую связана с безопасностью их эксплуатации [7, 8]. Стоимость обслуживания «стареющих» воздушных судов повышается не только в результате роста вероятности коррозионных поражений при увеличении срока их эксплуатации. До сих пор не решен ряд вопросов, связанных с коррозией алюминиевых сплавов, в частности прогнозирование развития коррозионных поражений и изучение их влияния на прочностные свойства [9, 10]. На практике деталь из алюминиевых сплавов заменяют при глубине коррозии более 10 % от толщины детали [11].

Предотвращение появления коррозионных поражений, особенно в местах контакта алюминиевых сплавов с материалами, вызывающими контактную коррозию, является одной из наиболее важных задач при проектировании воздушных судов. Это обеспечивается применением высокоэффективной системы противокоррозионной защиты (ПКЗ), правильность выбора которой должна подтверждаться результатами коррозионных испытаний.

Обычно разработчики средств и технологий защиты оценивают защитную способность отдельных элементов системы ПКЗ [12–14]. Работы, посвященные исследованию комплексных систем защиты, практически отсутствуют. Кроме того, несмотря на наличие большого количества методик испытаний для оценки свойств средств и технологий защиты, до сих пор не существует однозначно принятой методики, позволяющей выбрать наиболее оптимальную и высокоэффективную систему ПКЗ. Данная работа посвящена этому вопросу.

Материалы и методы

Для электрохимических измерений использовали следующие материалы: алюминиевый сплав 1163-АТ, титановый сплав ВТ6, нержавеющую сталь 12Х18Н10Т и углепластик ВКУ-25. Поверхность алюминиевого сплава подготавливали согласно

ГОСТ 9.913–90 (время травления увеличивали для полного удаления лакировочного слоя), поверхность нержавеющей стали – согласно ГОСТ 9.308–85. Подготовку поверхности листов титанового сплава ВТ6 осуществляли травлением в растворе азотной и плавиковой кислот. Образцы из углепластика ВКУ-25 обрабатывали сухим корундом белым марки 25А (ГОСТ 28818–90) зернистостью F70 или F20 (ГОСТ Р 52381–2005) до полного устранения глянца.

Для определения скорости контактной коррозии (плотности тока контактной пары) анодные (АПК) и катодные поляризационные кривые (КПК) анализировали графическим методом. Поляризационные кривые получали с помощью потенциостата. Применяли трехэлектродную ячейку, позволяющую задавать рабочую площадь образца 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, электродом сравнения – каломельный электрод (к.э.) в насыщенном растворе KCl.

Измерения проводили в наиболее распространенном растворе для проведения электрохимических исследований в нейтральных условиях – в 3%-ном водном растворе NaCl. Использовали бидистиллированную воду и реактив ч.д.а. Первоначально измеряли потенциал коррозии $E_{\text{ст}}$ образцов в течение 1 ч. Съемку АПК и КПК начинали со значений потенциала на 100 мВ положительнее и отрицательнее потенциала $E_{\text{ст}}$ соответственно. Скорость развертки потенциала составляла 0,16 мВ/с. Снятие АПК проводили до достижения плотности тока 10^{-2} А/см^2 либо потенциала +300 мВ, снятие КПК – до достижения плотности тока 10^{-2} А/см^2 либо потенциала –1200 мВ.

Для изготовления конструктивно-подобного образца (КПО) использовали пластины из алюминиевого сплава 1163-Т (с удаленной лакировкой), пластины из углепластика ВКУ-25, лакированного стеклопластиком, и болтовое соединение из титанового сплава ВТ6 (Ан.Окс.имп). Эскиз КПО представлен на рис. 1.

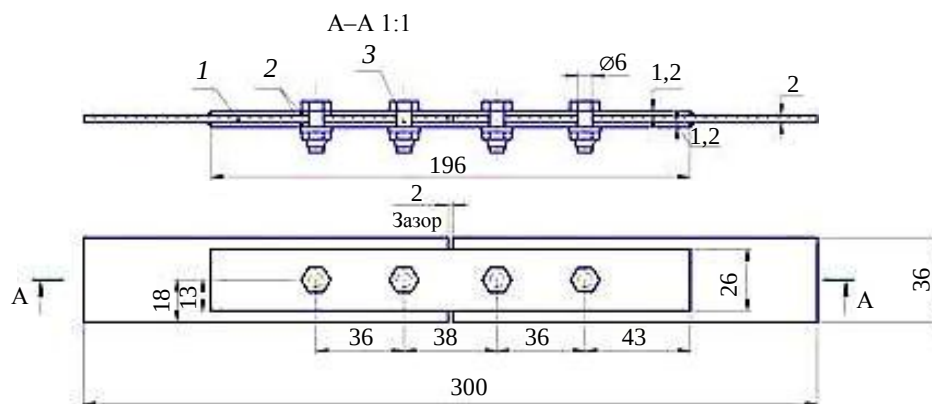


Рис. 1. Эскиз конструктивно-подобного образца с применением четырехболтового соединения для испытаний системы противокоррозионной защиты: 1 – алюминиевый сплав; 2 – углепластик; 3 – крепеж

Поверхность алюминиевого сплава подвергали стандартному сернокислому анодированию и последующему наполнению в растворе бихромата калия (Ан.Окс.нхр) согласно ГОСТ 9.305–84 и в экологически безопасном растворе ингибиторов (Ан.Окс.нэр) согласно работе [15]. После анодирования алюминиевые пластины окрашивали грунтовкой ЭП-0215М или PPG PR205, далее высверливали отверстия.

Пластины из углепластика окрашивали выравнивающей грунтовкой ЭП-0104 либо грунтовкой PPG PR205. Перед нанесением грунтовки поверхность деталей из углепластика тщательно зачищали шкуркой зернистостью ≤ 20 до полного удаления

глянца, а затем обезжиривали с помощью марлевых салфеток, смоченных растворителем нефрас-С2-80/120 с добавлением антистатической присадки АСП-3.

Крепеж устанавливали на пасту ВП-1, грунтовки ЭП-0215 и PPG PR205. Постановку крепежа на грунтовку проводили методом погружения. Антикоррозионную пасту ВП-1 на сопрягаемые поверхности крепежных деталей наносили колонковой кистью. Крепеж устанавливали с помощью динамометрического ключа с усилием 10 Н/м.

Кромки пластины алюминиевого сплава в составе КПО обрабатывали жгутовым герметиком У-30МЭС-5НТ марки «а», ВИТЭФ-1НТ или PR1782B2. Затем КПО окрашивали эмалями ВЭ-69 и СА-9008. Часть КПО изготавливали без применения средств защиты – использовали только анодированные алюминиевые сплавы, плакированный стеклопластик углепластик и оксидированный крепеж из титанового сплава ВТ6 (Ан.Окс.имп). Фотографии изготовленных КПО с применением и без системы ПКЗ представлены на рис. 2.

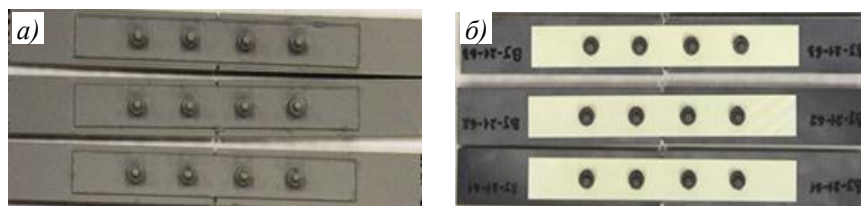


Рис. 2. Внешний вид конструктивно-подобных образцов с применением (а) и без полной системы противокоррозионной защиты (б)

Натурные испытания проводили согласно ГОСТ 9.906–83 на трех климатических площадках на территории РФ: г. Москва (умеренный климат промышленной атмосферы), г. Геленджик (умеренно теплый климат приморской атмосферы) и г. Якутск (очень холодный климат); а также на трех климатических площадках КНР: г. Лхаса (высокогорный климат с низкими температурами), г. Пекин (теплый климат промышленной атмосферы) и г. Ваньнин (теплый приморский влажный климат). Ускоренные коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана при температуре 35 °С с распылением 5%-ного раствора NaCl.

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

Результаты и обсуждение

В первую очередь определяли степень опасности контактов алюминиевого сплава с разнородными материалами (углепластиком, титановым сплавом и нержавеющей сталью). На рис. 3 приведено графическое изображение метода определения плотности тока и потенциала контактных пар с использованием АПК и КПК на примере контакта алюминиевого сплава 1163-Т и углепластика ВКУ-25 в 3%-ном растворе NaCl. Для углепластика снимали КПК, поскольку в данной паре он является катодом, для сплава 1163-Т – соответственно АПК. По точке пересечения кривых на рис. 3 определено значение плотности тока контактной пары. Полученные значения разности потенциалов коррозии анодного (сплав 1163-Т) и катодного материалов, а также плотности тока выбранных контактных пар представлены в табл. 1.

Несмотря на то что значения разности потенциалов коррозии контактных пар достаточно близки, величины плотностей тока контактной коррозии значительно различаются.

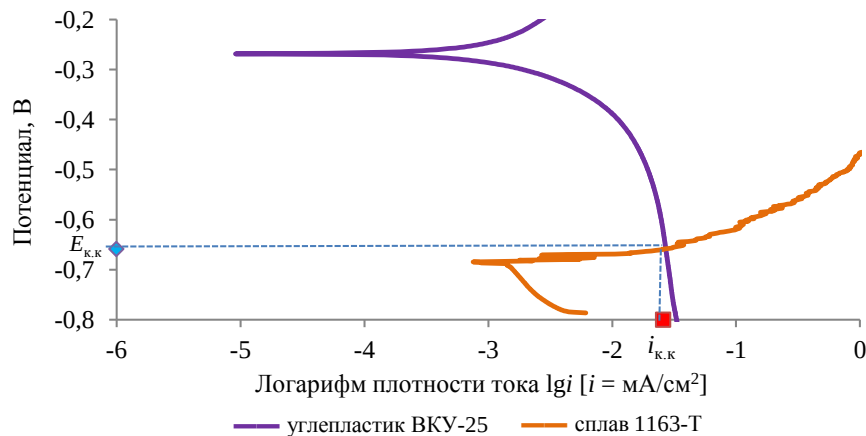


Рис. 3. Определение плотности тока и потенциала контактной коррозии на примере алюминиевого сплава 1163-Т и углепластика ВКУ-25 в 3%-ном растворе NaCl графическим методом

Таблица 1

Параметры контактной коррозии алюминиевого сплава 1163-Т в 3%-ном растворе NaCl

Контактная пара для сплава 1163-Т	Разность потенциалов ΔE , В	Плотность тока $i_{к.к.}$, мкА/см ²	$i_{к.к.(M-Al)}/i_{к.к.(Ti-Al)}$
Сплав ВТ6	0,58	1,1	1
Углепластик ВКУ-25	0,42	13,5	12,3
Сталь 12Х18Н10Т	0,55	47,6	43,3

В табл. 1 также приведены отношения плотностей тока контактной пары «материал–алюминиевый сплав» $i_{к.к.(M-Al)}$ и контактной пары «алюминиевый сплав–титановый сплав» $i_{к.к.(Ti-Al)}$. Как видно из данных отношений, наиболее опасен контакт алюминиевого сплава с нержавеющей сталью вследствие наличия никеля, обладающего одним из наиболее низких значений перенапряжения водорода. Контакт алюминиевого сплава с углепластиком менее опасен, чем контакт со сталью, но на порядок опаснее, чем контакт с титановым сплавом. С учетом данного факта, а также увеличивающейся доли углепластиков в конструкции воздушных судов контакт алюминиевых сплавов с углепластиком требует особого внимания с точки зрения эффективности применяемой системы ПКЗ.

Принципы испытаний систем противокоррозионной защиты

Конструкция образцов для испытаний

Для исследования эффективности систем ПКЗ необходимо проводить испытания на образцах, представляющих собой имитацию элемента конструкции воздушных судов с нанесенной системой ПКЗ. Для этого используют КПО – образцы соединений пластин разнородных металлов (в данном случае алюминиевого сплава и углепластика), характерных для конструкции разрабатываемого изделия авиационной техники.

Конструкция КПО должна разрабатываться с привлечением специалистов, проектирующих воздушные суда. При этом необходимо придерживаться принципа экономии материала. Поскольку разработано достаточно большое количество средств и технологий защиты, выбор оптимальной системы ПКЗ потребует проведения испытаний множества типов КПО, что при материалоемкой конструкции приведет к значительным расходам. На рис. 1 и 4 представлены эскизы КПО с применением четырех- и двухболтового соединений для испытаний средств защиты. Для КПО с четырехболтовым соединением характерно еще одно опасное место – зазор между двумя пластинами углепластика.

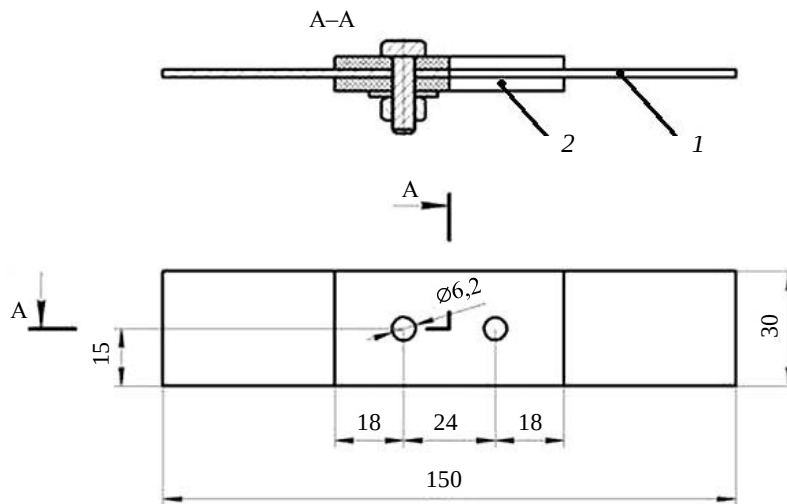


Рис. 4. Эскиз конструктивно-подобного образца с применением двухболтового соединения для испытаний систем противокоррозионной защиты: 1 – алюминиевый сплав; 2 – углепластик

Применение большего количества крепежных элементов в конструкции КПО для испытаний систем ПКЗ нецелесообразно, поскольку ни прочность соединения, ни ее изменение при появлении коррозионных поражений в данных испытаниях не рассматриваются – при появлении первого коррозионного поражения можно говорить о завершении испытаний и, соответственно, фиксировать срок испытаний, определяющий защитную способность.

Методы испытаний для исследования эффективности системы противокоррозионной защиты

Методы испытаний для исследования эффективности систем ПКЗ должны обеспечивать коррозионное воздействие на КПО, имитирующее климатическое воздействие атмосферы. С этой точки зрения наиболее оптимальными являются натурные испытания. Однако они имеют существенный недостаток, заключающийся в продолжительности процесса. Согласно работе [16], современные системы ПКЗ должны обеспечивать защиту изделия авиационной техники в течение срока эксплуатации, превышающего 30 лет. Проведение натурных испытаний для выявления наиболее эффективной системы ПКЗ такой продолжительности нецелесообразно.

В последнее время внедряется метод натурно-ускоренных испытаний [17], заключающийся в ускорении процесса за счет как минимум ежесуточного обрызгивания экспонируемых образцов раствором хлорида натрия. Данный метод при сохранении механизма процессов атмосферной коррозии позволяет увеличить скорость коррозии алюминиевых сплавов до 4 раз. Однако продолжительность такого метода все же достаточно велика, к тому же до сих пор неизвестно, как ускорение процессов влияет на защитную способность систем ПКЗ.

Основным методом ускоренных испытаний, имитирующих коррозионное воздействие атмосферы, является испытание в камере солевого тумана. Метод разработан достаточно давно – в середине прошлого века, однако до сих пор остается золотым стандартом при испытаниях на атмосферную коррозию. Однако получаемые с помощью камеры солевого тумана данные слабо соответствуют результатам натурных испытаний. Для устранения данного недостатка предпринимаются попытки разработать циклические испытания на основе метода испытаний в камере солевого тумана [18]. Анализ применимости методик циклических испытаний представлен в работе [19].

Показано, что каждая методика циклических испытаний зачастую предназначена для конкретного вида материала или покрытия. В частности, циклические испытания, представленные в ГОСТ 9.401–2018 и разработанные для лакокрасочных покрытий, не применимы для испытаний систем ПКЗ, включающих не только лакокрасочные, но и защитные покрытия, герметики, различные противокоррозионные составы.

По результатам данного анализа можно заключить, что для проверки эффективности системы ПКЗ следует использовать испытания в камере солевого тумана. Возможно также применение натуральных испытаний, позволяющих определить ресурс (срок защиты) системы ПКЗ.

*Оценка коррозионного состояния конструктивно-подобного образца
с противокоррозионной защитой после испытаний*

Вопрос оценки изменения свойств КПО после проведения климатических испытаний требует анализа, поскольку определять потери массы образца или время появления коррозионного поражения (момент появления коррозионного поражения на КПО с системой ПКЗ визуально трудно установить, особенно при проведении длительных испытаний) нецелесообразно. Исходя из характерных видов коррозионных поражений, возникающих на алюминиевых сплавах в атмосферных условиях, – питтинговых, межкристаллитных и расслаивающих, можно определить основные показатели коррозии для оценки изменения свойств КПО: максимальную глубину и плотность распространения питтингов, максимальную глубину межкристаллитной коррозии, степень поражения расслаивающей коррозии, изменение уровня усталостных и статических прочностных свойств.

Для решения задачи, представленной в данной статье, в качестве показателей необходимо использовать максимальную глубину питтинговой коррозии и изменение уровня прочностных свойств. Межкристаллитная и расслаивающая коррозии зависят от скорости развития питтинговой коррозии и определяются склонностью сплава (полуфабриката) к данным видам коррозии. Эта задача решается при испытаниях образцов алюминиевого сплава (полуфабриката) в соответствии с ГОСТ, и для КПО такой подход нецелесообразен.

Показатель коррозии по изменению уровня прочностных свойств для КПО можно определить как при статическом K_P , так и при усталостном K_N нагружении согласно уравнениям (1) и (2) по аналогии с показателем коррозии K_σ [20]:

$$K_P = \frac{P_0 - P}{P_0}, \quad (1)$$

$$K_N = \frac{\ln N_0 - \ln N}{\ln N_0}, \quad (2)$$

где P_0 – исходная разрушающая нагрузка; P – разрушающая нагрузка после испытаний; N_0 – исходная усталостная долговечность; N – усталостная долговечность после испытаний при аналогичной усталостной нагрузке.

Для анализа изменения статических прочностных свойств КПО проанализированы коррозионные поражения и изменения прочностных свойств образцов алюминиевого сплава 1163-Т, испытанных при натурной экспозиции в шести климатических зонах в течение 18 мес как отдельно, так и в составе КПО (табл. 2).

Таблица 2

Средние значения удельного изменения массы $\Delta m/S$, глубины питтинговой коррозии $h_{\max}$ и изменения разрушающей нагрузки ΔP образцов алюминиевого сплава 1163-Т, испытанных отдельно и в составе конструктивно-подобного образца (КПО), после натурной экспозиции

Климатическая площадка	Значения свойств образцов, испытанных при экспозиции, мес							
	отдельно						в составе КПО	
	$\Delta m/S$, г/м ²		$h_{\max}$, мкм		ΔP , %		ΔP , %	
	12	18	12	18	12	18	12	18
г. Лхаса, КНР	0,10	0,12	5	5	2,0	2,3	1,1	1,7
г. Пекин, КНР	0,79	0,95	10	10	4,5	6,2	1,7	2,4
г. Ваньнин, КНР	41,3	55,9	40	50	8,6	12,7	4,9	7,5
г. Якутск	0,11	0,11	5	5	3,6	4,5	1,9	3,0
г. Москва	0,82	0,97	5	10	4,1	6,8	2,1	3,6
г. Геленджик	11,31	13,46	30	35	7,5	12,1	4,6	7,2

Снижение уровня прочностных свойств и разрушающей нагрузки наблюдается только для образцов алюминиевых сплавов после 18 мес экспозиции в приморских регионах: г. Ваньнин и г. Геленджик. При этом заметим, что уменьшение уровня разрушающей нагрузки и, соответственно, степени коррозионных поражений для образцов алюминиевого сплава, испытанных отдельно, больше, чем для образцов в составе КПО, несмотря на наличие в последнем случае контакта разнородных материалов. Причиной данного факта является наличие защитных оксидных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах, а также плакировки углепластика стеклопластиком. В случае полной защиты КПО, т. е. применения средств защиты (лакокрасочных материалов, герметиков и т. д.), снижение уровня прочностных свойств будет еще меньше.

С другой стороны, разброс данных при статических испытаниях гораздо меньше, чем при усталостных, поэтому можно предположить, что полученные небольшие значения ΔP будут достаточны для оценки степени коррозионных поражений. Однако с увеличением степени коррозионных поражений разброс данных должен увеличиваться. На рис. 5 представлена зависимость относительной величины разброса данных при статических испытаниях V_R от продолжительности испытаний образцов алюминиевого сплава 1163-Т в камере солевого тумана. Величину V_R рассчитывали как отношение диапазона значений и среднего значения P , выраженное в процентах.

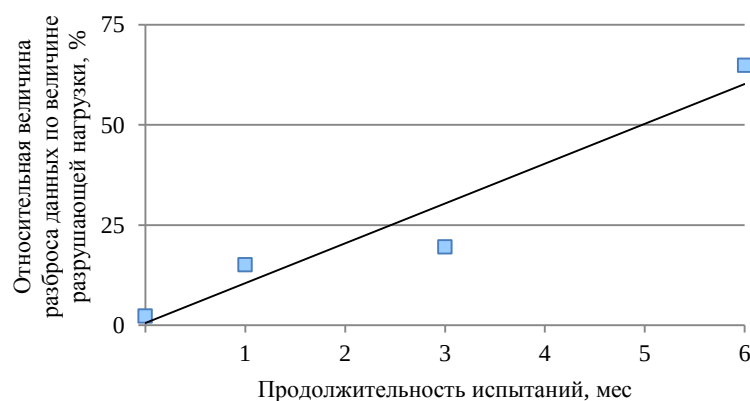


Рис. 5. Зависимость относительной величины разброса данных по величине разрушающей нагрузки для образцов сплава 1163-Т от продолжительности выдержки в камере солевого тумана

Разброс данных увеличивается, что требует наличия значимых различий в величинах K_P . Поскольку значимые изменения K_P наблюдаются лишь для слабых систем ПКЗ и в очень агрессивных условиях испытаний, то подход, основанный на изменении механических свойств при статической нагрузке, следует признать нецелесообразным.

Рассмотрим влияние коррозионных поражений на усталостную долговечность алюминиевых сплавов. На рис. 6 изображена кривая усталостной долговечности образцов из алюминиевого сплава в зависимости от глубины коррозионного поражения, полученная в работе [21]. Коэффициент детерминации достигает высокого значения (0,88), а форма кривой имеет экспоненциальный характер.

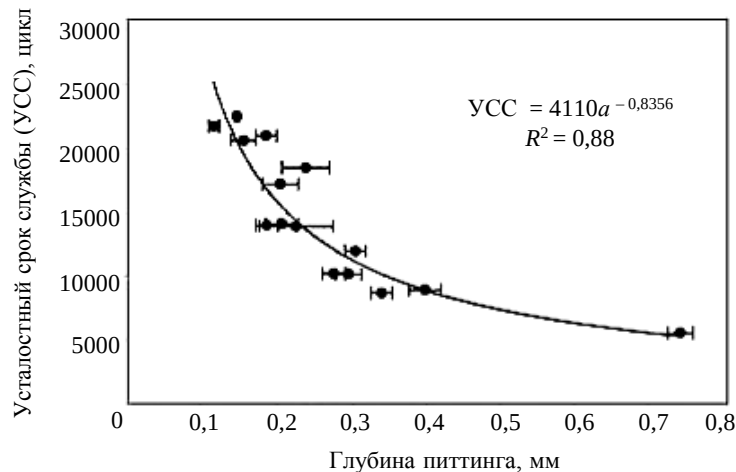


Рис. 6. Зависимость усталостной долговечности от глубины питтинга на образцах из сплава 7075 [21]

На рис. 7 представлена зависимость усталостной долговечности от глубины питтинга в спрямляющих координатах, полученная в работе [22]. Для сравнения на графике также отражено значение усталостной долговечности исходного образца (без коррозионных поражений). Если провести аппроксимирующую кривую, то можно заметить, что при коррозионном поражении «нулевой» глубины значение усталостной долговечности снижается практически на порядок по сравнению с исходным. Полученные данные подтверждают, что даже небольшое коррозионное поражение приводит к значительному уменьшению уровня усталостной долговечности образцов.

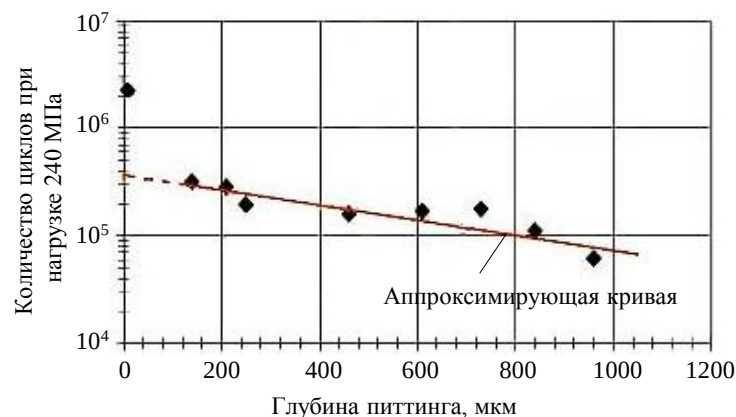


Рис. 7. Зависимость усталостной долговечности от глубины питтинга на образцах из сплава 7075 в спрямляющих координатах [21]

На натурную экспозицию на климатических площадках, указанных в табл. 2, на срок 12 и 18 мес были выставлены КПО с четырехболтовым соединением и различными системами ПКЗ, включающие не только защитные покрытия, но и средства защиты (лакокрасочные материалы, герметики). После окончания экспозиции по результатам визуального осмотра коррозионные поражения не обнаружены. Усталостные испытания показали, что подавляющее количество КПО имеют величину усталостной долговечности в пределах $(2-7) \cdot 10^4$ циклов.

Однако ряд КПО имел достаточно низкие значения усталостной долговечности – порядка 1000 циклов. Алюминиевые части данных КПО подвергнуты фрактографическому анализу и конфокальной спектроскопии. Типичный результат фрактографического анализа для КПО с различными вариантами защиты представлен на рис. 8. Причинами значительного снижения уровня усталостной долговечности исследованных КПО являются многочисленные небольшие дефекты (глубиной до 20 мкм) круглой формы, расположенные по боковым сторонам отверстия, от которых начинается зарождение усталостной трещины. Наблюдается достаточно правильная полусферическая форма данных дефектов, не характерная для коррозионных поражений на алюминиевых сплавах при атмосферной коррозии, – питтинги обладают неправильной формой, их рост идет по преимущественным направлениям к расположению интерметаллидов или сегрегаций легирующих компонентов [3].

Для установления природы появления дефекты исследованы методом рентгеновского микроанализа. При коррозионной природе должны наблюдаться элементы, входящие в состав продуктов атмосферной коррозии алюминия, – в основном хлориды. По результатам анализа в местах дефектов отмечено наличие алюминия, кислорода и углерода. Отсутствие хлора свидетельствует о некоррозионном происхождении данных дефектов.

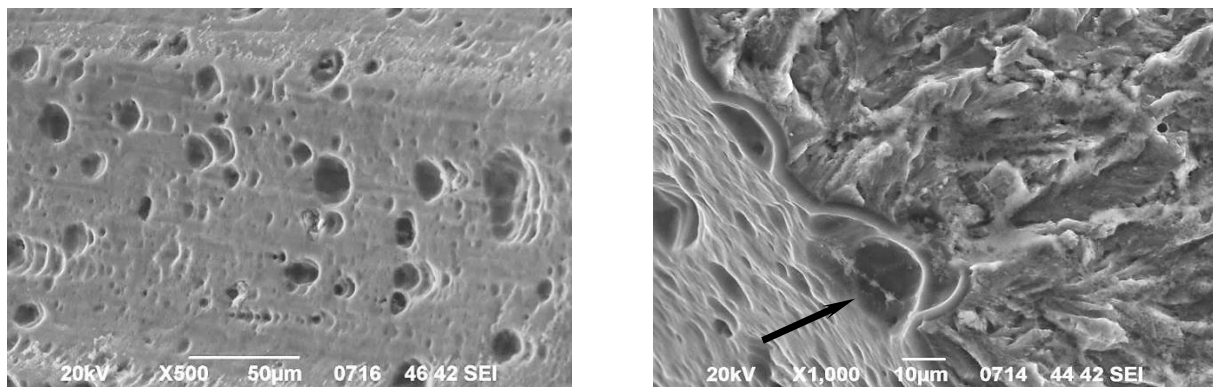


Рис. 8. Типичный результат фрактографического анализа конструктивно-подобного образца после натурной экспозиции и усталостного нагружения

Микроскопическим методом проанализированы поверхности алюминиевых частей КПО с различными вариантами защиты после разборки и удаления лакокрасочных покрытий. Показано, что на поверхности КПО коррозионные поражения отсутствуют. Кроме того, дефекты по боковым сторонам отверстия обнаружены не только на КПО с различными вариантами защиты после испытаний в приморском климате (г. Ваньнин и г. Геленджик), но и на станциях, расположенных в малоагрессивном по отношению к алюминию климате. В случае коррозионной природы глубина дефектов на алюминиевых частях КПО с различными вариантами защиты после испытаний в условиях

приморского климата значительно превышала бы глубину дефектов, возникших после испытания в г. Лхаса.

Можно заключить, что после проведения натурных, натурно-ускоренных и ускоренных испытаний коррозионные поражения на КПО с различными вариантами защиты отсутствуют. Дефекты образовались, по-видимому, на стадии изготовления КПО с различными вариантами защиты.

В связи с этим после проведения усталостных испытаний необходимо проводить фрактографический анализ изломов образцов как для установления природы зарождения усталостной трещины, так и для определения глубины коррозионного поражения, вызвавшего ее рост. Для алюминиевых сплавов данная величина, как указано в работе [23], обычно меньше максимальной глубины коррозионного поражения.

Заключения

Разработан алгоритм оценки влияния коррозионных поражений:

- визуальный осмотр КПО на предмет нарушения целостности покрытия и наличия коррозионных поражений. Фиксирование деградации защитных покрытий и наличия продуктов коррозии;
- усталостные испытания КПО (малоцикловая усталость) с фиксацией количества циклов до разрушения;
- удаление лакокрасочных покрытий за счет нанесения специальных составов, которые не вызывают коррозии на материалах составных частей КПО;
- определение максимальной глубины коррозии методом конфокальной спектроскопии на разрушенных частях КПО (при наличии коррозионных поражений);
- фрактографический анализ разрушенной части КПО, который имеет минимальное значение долговечности среди партии испытанных КПО, с определением глубины коррозионного поражения, вызвавшего зарождение усталостной трещины и разрушение образца.

Список источников

1. Сагитов И.Ф. Композиционные материалы в современном авиастроении // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 2. с. 480–490.
2. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 1–7.
3. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. 448 с.
4. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 76 с.
5. Zhang W., Frankel G.S. Transition between pitting and intergranular corrosion in AA2024 // Electrochimica Acta. 2003. Vol. 48. P. 1193–1210.
6. Findlay S.J., Harrison N.D. Why aircraft fail // Materials Today: Materials feature. 2002. Vol. 5. No. 11. P. 18–25.
7. Громов М.С., Шапкин В.С. Особенности поддержания летной годности экземпляра ВС в условиях безремонтной эксплуатации // Научный вестник МГТУ ГА. Серия Аэромеханика и прочность, поддержание летной годности ВС. 2006. № 103. С. 713.
8. Kinzie R.C. USAF Cost of Corrosion Maintenance // Sixth Joint FAA/DoD/NASA Conference on Aging Aircraft. San Francisco CA, 2002. P. 35.
9. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов // Научный вестник МГТУ ГА. 2013. № 187. С. 83–91.

10. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Вдовин А.И. Разработка раствора для нанесения коррозионных поражений на алюминиевых сплавах в гальваностатическом режиме // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (69). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
11. Кузякина В.А., Толеуханов А.Д. Проблема перехода на систему ремонта воздушного судна по фактическому техническому состоянию // Прогрессивные технологии в транспортных системах. Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2019. С. 332–336.
12. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.
13. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М. Исследование влияния атмосферных факторов на основные характеристики герметизирующих материалов авиационного назначения // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-58-67.
14. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
15. Фомина М.А., Волков И.А., Вдовин А.И., Ямщиков Е.И. Исследование защитной способности анодно-оксидного покрытия с экологически улучшенной технологией наполнения // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.
16. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах «Ту» // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 73–76.
17. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 51–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.
18. Simpson C.H., Ray C.J., Skerry B.S. Accelerated Corrosion Testing of Industrial Maintenance Paints Using a Cyclic Corrosion Weathering Method // Journal of Protective Coatings and Linings. 1991. Vol. 8. No. 5. P. 2836.
19. Кутырев А.Е., Фомина М.А., Чесноков Д.В. Разработка метода циклических коррозионных испытаний, имитирующих натурную экспозицию алюминиевых сплавов в условиях приморской атмосферы. Ч. 1. Основные принципы // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 10. С. 35–42.
20. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
21. DuQuesnay D.L., Underhill P.R., Britt H.J. Fatigue crack growth from corrosion damage in 7075-T6511 aluminium alloy under aircraft loading // International Journal of Fatigue. 2003. Vol. 25. No. 5. P. 371–377.
22. Mills T., Sharp P.K., Loader C. The incorporation of pitting corrosion damage into F-111 fatigue life modeling. Canberra (Australia): Defense science and technology organization, 2002. 138 p.
23. Sprowls D.O. Evaluation of pitting corrosion // ASM Handbook. ASM International, 1987. Vol. 13: Corrosion. P. 516–521.

References

1. Sagitov I.F. Composite materials in modern aircraft construction. *Aktualnye problemy aviatsii i kosmonavтики*, 2017, vol. 2, pp. 480–490.
2. Kablov E.N., Karimova S.A., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon fiber reinforced plastics and protection of metal load-bearing structures in contact with carbon fiber reinforced plastics. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2011, no. 12, pp. 1–7.

3. Rosenfeld I.L. *Corrosion and protection of metals*. Moscow: Metallurgy, 1969, 448 p.
4. Sinyavsky V.S., Valkov V.D., Kalinin V.D. *Corrosion and protection of aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy, 1986, 76 p.
5. Zhang W., Frankel G.S. Transition between pitting and intergranular corrosion in AA2024. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, pp. 1193–1210.
6. Findlay S.J., Harrison N.D. Why aircraft fail. *Materials Today: Materials feature*, 2002, vol. 5, no. 11, pp. 18–25.
7. Gromov M.S., Shapkin V.S. Features of maintaining the airworthiness of an aircraft in conditions of maintenance-free operation. *Nauchnyy vestnik MGTU GA. Seriya Aeromekhanika i prochnost, podderzhaniye letnoy godnosti VS*, 2006, no. 103, p. 713.
8. Kinzie R.C. USAF Cost of Corrosion Maintenance. *Sixth Joint FAA/DoD/NASA Conference on Aging Aircraft*. San Francisco CA, 2002, p. 35.
9. Feigenbaum Yu.M., Dubinsky S.V. The influence of accidental operational damage on the strength and service life of aircraft structures. *Scientific Bulletin of MSTU GA*, 2013, no. 187, pp. 83–91.
10. Kuttyrev A.E., Chesnokov D.V., Antipov V.V., Vdovin A.I. The development of a solution for promotion of corrosion attack on aluminium alloys in a galvanostatic mode. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
11. Kuzyakina V.A., Toleukhanov A.D. The problem of transition to an aircraft repair system based on the actual technical condition. *Advanced technologies in transport systems*. Orenburg: Orenburg State Univ., 2019, pp. 332–336.
12. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Zakirova L.I. Cadmium replacement. Stage 2 – final. Galvanic thermal coating of zinc–tin system – real alternative to cadmium plating. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.
13. Chaykun A.M., Venediktova M.A., Smirnov D.N., Gerasimov D.M. Features of the influence of atmospheric factors on the main technical characteristics of sealing materials of various types of aviation purposes. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 06. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: August 07, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-58-67.
14. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Novikova T.A. Investigation of properties of coating system based on fluorine polyurethane enamel and primer with low toxical pigment content. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 15, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
15. Fomina M.A., Volkov I.A., Vdovin A.I., Yamshchikov E.I. Study of protective capacity anodic oxide coating with environmental friendly improved filling technology. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 20, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.
16. Sadkov V.V., Mirkin I.I. Ensuring corrosion resistance of aluminum structures in Tu aircraft. *Non-ferrous metals*, 2006, no. 11, pp. 73–76.
17. Kurs M.G., Karimova S.A. Salt-accelerated outdoor corrosion testing: methodology and evaluation of corrosion susceptibility of aluminum alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 1, pp. 51–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.
18. Simpson C.H., Ray C.J., Skerry B.S. Accelerated Corrosion Testing of Industrial Maintenance Paints Using a Cyclic Corrosion Weathering Method. *Journal of Protective Coatings and Linings*, 1991, vol. 8, no. 5, p. 2836.
19. Kuttyrev A.E., Fomina M.A., Chesnokov D.V. Development of a method of cyclic corrosion tests simulating natural exposure of aluminum alloys in a coastal atmosphere. Part 1. Basic principles. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2019, no. 10, pp. 35–42.
20. Zhuk N.P. *Course on the theory of corrosion and protection of metals*. Moscow: Metallurgy, 1976, 472 p.

21. DuQuesnay D.L., Underhill P.R., Britt H.J. Fatigue crack growth from corrosion damage in 7075-T6511 aluminium alloy under aircraft loading. *International Journal of Fatigue*, 2003, vol. 25, no. 5, pp. 371–377.
22. Mills T., Sharp P.K., Loader C. *The incorporation of pitting corrosion damage into F-111 fatigue life modeling*. Canberra (Australia): Defense science and technology organization, 2002, 138 p.
23. Sprowls D.O. *Evaluation of pitting corrosion*. ASM Handbook. ASM International, 1987, vol. 13: Corrosion, pp. 516–521.

Информация об авторах

Кутырев Алексей Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вдовин Александр Ильич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Alexey E. Kutyrev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Vdovin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.11.2023.

The article was submitted 28.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 29.11.2023.

Научная статья

УДК 550.4

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-92-100

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ С ЗАКРЫТОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

А.А. Запорожская¹, П.С. Мараховский¹, С.Ю. Шорстов¹

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

Аннотация. Предложена методика определения количественного содержания воды и качественного содержания углеводородов в нефтеносной породе с использованием методов синхронного термического и газохроматографического анализа с масс-селективным детектированием. Подобран метод анализа воды и легких углеводородов, построена калибровочная характеристика для определения количественного содержания воды. Исследованы образцы пород двух типов: силицит битуминозный и доломит известковистый кремнистый. Построены зависимости потери массы образца от температуры и времени в ходе термогравиметрического исследования. По полученным результатам проведена оценка содержания воды в нефтеносной породе. Рассчитаны погрешности метода анализа.

Ключевые слова: нефтесодержащая порода, легкие углеводороды, пористость, керн, нефтяные флюиды, обводненность пласта

Для цитирования: Запорожская А.А., Мараховский П.С., Шорстов С.Ю. Методические особенности исследования содержания воды в твердых материалах с закрытой пористостью // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-92-100.

Scientific article

METHODOLOGICAL FEATURES OF STUDYING THE WATER CONTENT IN SOLID MATERIALS WITH CLOSED POROSITY

A.A. Zaporozhskaya¹, P.S. Marakhovsky¹, S.Yu. Shorstov¹

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

Abstract. A method for the quantitative determination of water and qualitative content of hydrocarbons in oil-bearing rock is proposed using methods of simultaneous thermal analysis and gas chromatography with mass selective detection. A method for analyzing water and light hydrocarbons has been selected. A calibration characteristic was constructed to determine the quantitative water content. Samples of two rock types, namely, bituminous silicite and calcareous siliceous dolomite, were studied. There were developed dependencies of mass loss on temperature and time during gravimetric research. Using the results obtained, the water content in the oil-bearing rock was assessed. The error of the analysis method was calculated.

Keywords: oil bearing rock, light hydrocarbons, porosity, core, petroleum fluids, water cut

For citation: Zaporozhskaya A.A., Marakhovsky P.S., Shorstov S.Yu. Methodological features of studying the water content in solid materials with closed porosity. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-92-100.

Введение

Анализ содержания воды в нефтесодержащей породе имеет большое практическое значение при оценке эффективности добычи углеводородов. Необходимо развивать методы анализа, позволяющие с максимальной точностью определять данный показатель.

В научно-технической литературе приведены способы оценки обводненности скважины при эксплуатации месторождения: измерение электропроводимости, диэлектрической проницаемости и светопроницаемости флюидов; определение толщины слоя нефти над водной частью объемной пробы с помощью технического устройства; анализ уровня раздела нефти и воды с помощью резистивиметра [1]. Оценка обводненности скважины помогает прогнозировать продуктивность пласта. Однако вода попадает в скважину из множества источников, а слой нефти включает различное количество эмульгированной воды, поэтому продуктивность пласта определяется с большой погрешностью. Так, в работе [2] приведены примеры попадания воды в нефтяную скважину и описаны причины образования избыточных водопритоков: негерметичность обсадной колонны; заколонные перетоки; движение водонефтяного контакта; поступление воды из обводненного пропластка без внутрипластовых перетоков; поступление воды из обводненного пропластка с внутрипластовыми перетоками; высокая трещиноватость и наличие разломов, связывающих добывающие и нагнетательные скважины, а также нефте- и водонасыщенные пласты; низкий коэффициент охвата по площади; наличие пласта, стратифицированного по насыщенности гравитационным разделением флюидов. Кроме того, вода закачивается в пласт из системы поддержания пластового давления.

Качественно оценить продуктивность и обводненность пласта на этапах проектирования и разработки месторождения можно путем определения содержания воды непосредственно в породе, исходя из содержания воды в образце керна. КERN представляет собой спрессованную породу цилиндрической формы. Частицы породы располагаются так, что образуют щели, каналы и пустоты, пространство между которыми заполняется жидкими или газообразными веществами. Как правило, в пустотах может находиться как вода, так и нефтяные флюиды [3]. В работе [4] определено содержание воды в породе весовым методом с использованием химических реагентов в течение 2 недель. Такое продолжительное испытание трудоемко и имеет большую погрешность, поскольку невозможно зарегистрировать содержание внутрипоровой и связанной воды.

Разработка любого месторождения начинается с детального изучения химического состава и физических свойств пород пласта, пластовых жидкостей и газов. Чтобы оценить продуктивность нефтеносного пласта, изучают пористость и проницаемость, которые характеризуют заполненность пустот пластовой жидкостью и газом. Пустоты, каналы и внутрипоровые пространства делятся на два вида:

- сверхкапиллярные каналы. По крупным порам осуществляется свободное движение нефти, воды, газа, а по капиллярам – при значительном участии капиллярных сил;
- субкапиллярные каналы. Жидкость удерживается преимущественно межмолекулярными силами, поэтому движения практически не происходит.

Породы, поры которых представлены в основном субкапиллярными каналами (глины, глинистые сланцы), независимо от пористости практически непроницаемы для жидкостей и газов [5–7].

Самый распространенный способ определения содержания воды в нефтяной породе – это экстракция с помощью органического растворителя в приборе Дина–Старка [8]. Такой метод имеет ряд недостатков:

- большая погрешность измерений, связанная с невымыванием заключенной во внутрипоровом пространстве породы воды;
- потери воды при испарении;
- токсичность применяемых растворителей;
- ограниченность для определения связанной воды.

Данный метод позволяет определить количественное содержание только свободной воды в породе – жидкости в центральных участках пор. Кроме свободной и адсорбционной воды, в горных породах содержится вода кристаллизационная, а при нагревании образуется вода, химически связанная с углеводородами. Содержание связанной воды в пласте обычно тем больше, чем меньше проницаемость пористой среды и размеры поровых каналов [9].

В работе [10] рассмотрены методы определения связанной воды с помощью сверхчастотного излучения: волновой, резонансный и квазиоптический.

В работе [11] предложено оценивать остаточную водонасыщенность. Это прямой метод определения количества воды в кернах, отобранных из скважин при бурении на безводном растворе. Как правило, для определения количества воды используют косвенные методы, которые являются менее затратными при условии герметизации без повреждений и оперативной доставки в лабораторию образца керна. При косвенных методах исследований моделируется процесс формирования залежей: в образцах, искусственно насыщенных модельной композицией пластовой воды, достигается гидродинамическое равновесие, отражающее соотношение нефтяных флюидов и воды в продуктивных пластах.

Для измерения капиллярного давления наиболее широко применяют методы полупроницаемой мембраны и центрифугирования.

При анализе водонасыщения горных пород сложной и трудоемкой задачей, помимо контроля свободной воды, является анализ связанной воды. Например, в патенте [12] предложен способ определения связанной воды в нефти и нефтепродуктах. Способ основан на измерении разности спектров инфракрасного поглощения исследуемой и обезвоженной проб одного отбора на частоте поглощения молекулами воды, амплитуда которой связана линейной зависимостью с содержанием в исследуемой пробе связанной воды.

В патенте [13] предложено анализировать компонентный состав породы. Полученные результаты можно использовать для определения содержания физически и химически связанной воды фотометрическим способом. Такой подход можно использовать для анализа минералов сложного состава, содержащих летучие компоненты. Для этого в образцах непрерывно регистрируют изменение интегральной оптической плотности в диапазоне 3200–3750 усл. ед. в зависимости от температуры. О содержании воды судят по оптической плотности пробы в области температур с минимальной скоростью изменения оптической плотности.

Перечисленные методики продолжительны (от 3 до 10 сут) и нуждаются в применении большого количества оборудования и реактивов, что снижает точность результатов анализа. Для снижения уровня погрешности при определении содержания воды в работе [14] предложен способ анализа нефтяного пласта с помощью хромато-масс-спектрометра и синхронного термического анализатора. Более совершенными являются спектральные методы анализа, позволяющие определять одновременно несколько элементов [15, 16].

Материалы и методы

Анализ содержания воды в пористых материалах продолжителен. В нефтяных породах с большим содержанием асфальтенов проход свободной воды затрудняется из-за закупорки всех пор тяжелыми компонентами нефти. Кроме того, растворитель,

используемый при анализе такой породы, избирателен к компонентам нефти. Для обеспечения точной и быстрой оценки обводненности необходим метод, позволяющий установить количественное содержание свободной и связанной воды без лишних примесей и легких углеводородов.

В основе предложенного метода используется синхронный термический и газохроматографический анализ с масс-селективным детектированием.

Способ заключается в постепенном нагреве образца керна в приборе термогравиметрического анализа в инертной среде до температуры 300 °С при непрерывной подаче газовой смеси в хроматограф масс-селективного детектирования, где осуществляется идентификация компонентов и вывод на хроматографическую кривую. Кривая термогравиметрического анализа и определение количества воды по хроматограмме позволяют соотнести выход воды и углеводородов, а следовательно, рассчитать обводненность и спрогнозировать продуктивность пласта. Выход воды и продолжительность анализа образца керна в приборе термогравиметрического анализа также зависят от размеров образцов. Температурно-временные интервалы эксперимента регулируются в зависимости от геометрических размеров и пористости исследуемых образцов.

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

Результаты и обсуждение

В процессе нагрева образца керна в термоанализаторе смесь газа, включающая продукты испарения и деструкции в виде углеводородов и воды, поступает в колонку газового хроматографа, где масс-селективный детектор регистрирует компоненты (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Основные углеводородные компоненты керна, обнаруженные с помощью газового хроматографа масс-селективного детектирования

Углеводородный компонент	Вероятность обнаружения, %	Углеводородный компонент	Вероятность обнаружения, %
Ундекан	96	Декан	91
Метилциклогексан	95	Толуол	91
Нонан	95	Додекан	91
1-метилнафталин	94	2-метилнафталин	91
о-Кумол	93	Бензол	90
Мезитилен	93	1,3-диметилбензол	90
3,6-диметилотан	93	1-этил-3-метилбензол	89
Пентан	91	1,3-диметилциклогексан	87
Метилциклопентан	91	п-Кумол	87
1-этил-2-метилбензол	91	Гексадекан	86

На хроматографической кривой фиксируется наличие углеводородных компонентов и воды в смеси газов, образующихся при нагреве образца керна.

Таким образом, данный метод анализа позволяет оценить количество воды или углеводородных компонентов, содержащихся в образцах керна, не требует растворителей для извлечения компонентов, а продолжительность исследования не превышает 9 ч в зависимости от размера образца.

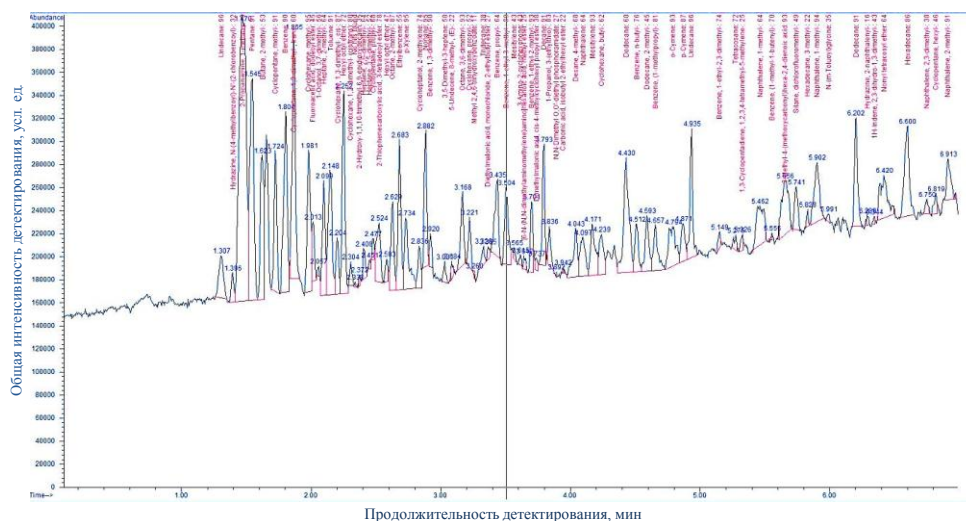


Рис. 1. Анализ смеси углеводородов и воды при нагреве керна до температуры 100–300 °С с помощью газового хроматографа масс-селективного детектирования

Подобран метод анализа количественного содержания воды в кернах. Для получения градуировочной характеристики воды в газовом хроматографе масс-селективного детектирования дистиллированную воду вносили в тигли в соответствии с калибровочными концентрациями (0,1; 1,0; 5,0; 10,0 и 20,0 мкл), которые затем помещали в термоанализатор и медленно нагревали до температуры 300 °С. Образовавшийся водяной пар поступал в газохроматографическую колонку и идентифицировался. Затем определяли площадь образовавшегося на хроматографической кривой пика воды и строили градуировочную характеристику (рис. 2).

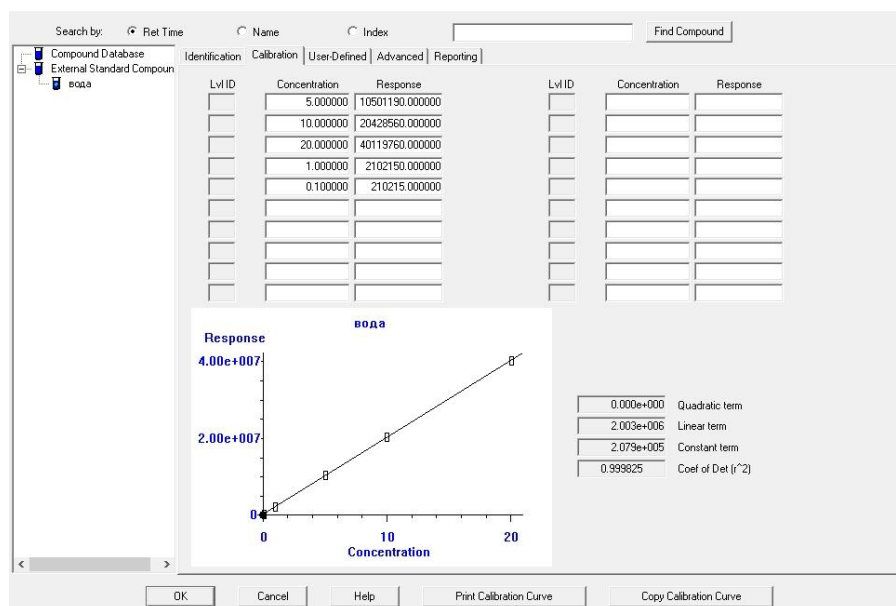


Рис. 2. Градуировочная характеристика для количественной оценки воды

Коэффициент корреляции градуировочной характеристики воды составил $R^2 = 0,9998$. Для количественной оценки воды проанализированы цилиндры керна объемом: 0,20; 2,00; 3,08 и 6,87 см³. Данные образцы отобраны на скважинах глубиной

>2000 м. Для сравнения анализировали два вида пород: силицит битуминозный и доломит известковый кремнистый. В табл. 2 и на рис. 3 представлены результаты анализа керна методом термогравиметрии совместно с газовой хроматографией масс-селективного детектирования.

Таблица 2

Результаты анализа керна методом термогравиметрии (ТГ) совместно с газовой хроматографией масс-селективного детектирования (ГХ-МС)

Условный номер образца	Начальная масса образца, мг	Объем образца, см ³	Общая потерянная масса образца после анализа методом ТГ, мг	Масса воды в образце по результатам ГХ-МС, мг	Содержание воды в образце, %
Силицит битуминозный					
1	536,9	0,20	1,40	0,26	0,048
2	5685,2	2,00	12,51	2,61	0,046
3	19929,7	6,87	43,85	8,78	0,044
Доломит известковый кремнистый					
4	438,7	0,20	5,44	3,43	0,78
5	1211,3	3,08	15,26	9,21	0,76
6	15989,1	6,87	220,65	122,93	0,77

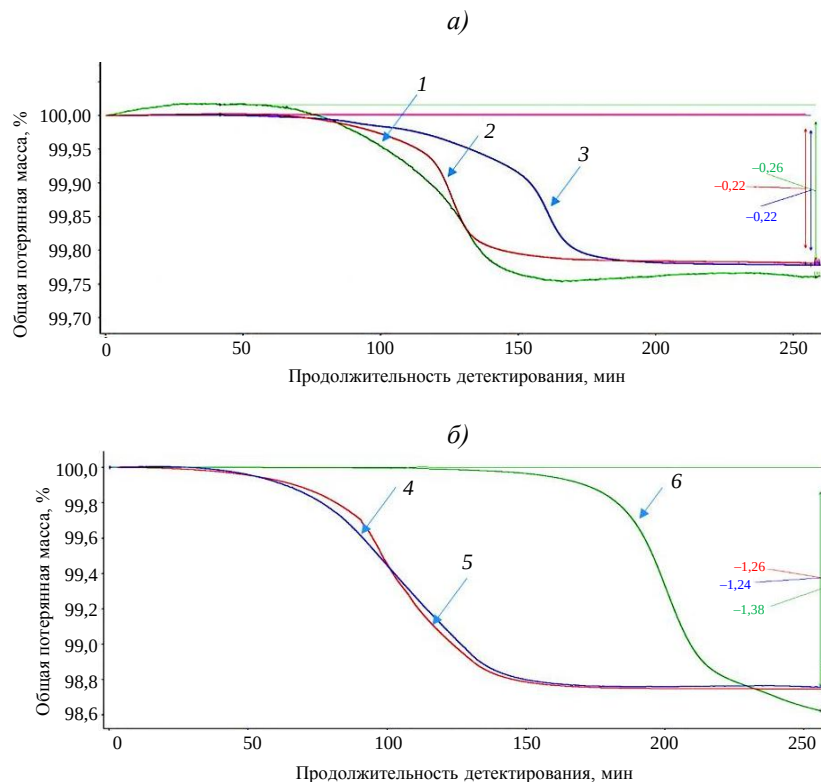


Рис. 3. Результаты анализа силицита битуминозного (а) и доломита известкового кремнистого (б) методом термогравиметрии

Потери массы образцов силицита битуминозного различного размера на термогравиметрической кривой варьируется от 0,22 до 0,26 %, а содержание воды – от 0,044 до 0,048 %. Аналогичные результаты получены для образцов доломита известкового кремнистого: 1,24–1,38 и 0,76–0,78 % соответственно. Данный метод анализа применим для разных видов пород, объем исследуемых образцов составляет от 0,20 до 6,87 см³.

В зависимости от породы и содержания нефтяных флюидов выход воды по температурно-временным интервалам может быть различным. Если вода содержится в поверхностных зонах образца, то она испаряется при достаточно низких температурах и легко детектируется в процессе измерения. Если нефтяные флюиды содержат в основном асфальтены, то при нагреве тяжелая фракция нефти закупоривает поры и препятствует выходу воды. В таком случае возникает необходимость более длительного или интенсивного термического воздействия на материал для раскрытия порового пространства, выхода газовой смеси воды и легких углеводородов. В зависимости от содержания нефтяных флюидов и размера исследуемых образцов анализ может длиться до 9 ч.

Погрешность измерений выражается границами доверительного интервала, рассчитанного на основании дисперсии результатов измерений, наибольшего и наименьшего значений интервала, в котором с заданной вероятностью находится искомое (истинное) значение результата измерений [17]. В данной работе погрешность рассчитывали исходя из среднего квадратичного отклонения. Содержание воды с учетом погрешности в образцах силицита битуминозного составило $0,046 \pm 0,002$ %, доломита известковистого кремнистого: $0,77 \pm 0,01$ %.

Заключения

Предложена методика определения содержания воды с помощью синхронного термоанализатора и газового хроматографа масс-селективного детектирования.

Рассмотрен метод анализа для оценки продуктивности или обводненности пласта с помощью газохроматографического и синхронного термического анализа.

Построена градуировочная характеристика для оценки количественного содержания воды.

Исследовано содержание воды и легких углеводородов в образцах разного объема двух типов керна. Получены зависимости потери массы керна от времени и температуры в ходе термогравиметрического исследования, идентифицированы компоненты, поступающие в газохроматографическую колонку. Содержание воды в образцах силицита битуминозного составило $0,046 \pm 0,002$ %, доломита известковистого кремнистого: $0,77 \pm 0,01$ %.

Список источников

1. Денисламов И.З., Гималтдинов И.К., Денисламова А.И., Максutow З.А. Технологические решения по оценке обводненности продукции нефтедобывающих скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. № 9. С. 60–69. DOI: 10.18799/24131830/2019/9/2256.
2. Щербакова К.О. Анализ проблемы высокой обводненности добываемой продукции горизонтальных скважин // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2022. № 6. С. 29–38. DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-6-29-38.
3. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Кодаченко Е.Н., Железняк В.Г. Исследование влияния химической природы грунтового слоя на свойства системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
4. Родькина И.А., Казак Е.С. Количественное определение связанной воды в породах Баженовской свиты // Вестник Московского университета. Геология. 2019. № 4. С. 34–44. DOI: 10.33623/0579-9406-2019-4-34-44.
5. Коновалова Л.Н., Зиновьева Л.М., Гукасян Т.К. Физика пласта: учеб. пособие. Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2016. 120 с.

6. Иванов М.К., Бурлин Ю.К., Калмыков Г.А., Карнющина Е.Е., Коробова Н.И. Петрофизические методы исследования кернового материала (Терригенные отложения). М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 112 с.
7. Ерофеев В.Т., Сальникова А.И., Каблов Е.Н., Старцев О.В., Варченко Е.А. Исследование долговечности битумных композитов в условиях переменной влажности, ультрафиолетового облучения и морской воды // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 12–12. С. 2549–2556.
8. Гиматулинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. М.: Недра, 1982. 311 с.
9. Табарин В.А., Демьянцева С.Д. Определение содержания связанной воды в кернах на СВЧ // *Нефтегазовое дело*. 2009. № 1. С. 1–28.
10. Табарин В.А., Потоцкий А.Ю. Определение содержания связанной воды в кернах на сверхвысоких частотах // *Вестник Тюменского государственного университета*. 2014. № 7. С. 51–57.
11. Андреева Р.Ю. Сопоставление значений капиллярного давления, полученных методами центрифугирования и капилляриметрии // *Научный журнал*. 2016. № 2 (3). С. 1–3.
12. Способ определения содержания связанной воды в нефтях и нефтепродуктах: пат. 2044307 Рос. Федерация; заявл. 02.03.93; опубл. 20.09.95.
13. Способ определения связанной воды в минералах: пат. 1229662 Рос. Федерация; заявл. 22.05.84; опубл. 07.05.86.
14. Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Размахов М.Г., Гуляев А.И. Исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его деструкции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
15. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Определение серебра в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 13.09.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-143-152.
16. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 22–25.
17. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Славин А.В. Неопределенность результатов измерений химического состава и способы ее оценки // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-84-91.

References

1. Denislamov I.Z., Gimaltdinov I.K., Denislamova A.I., Maksutov Z.A. Technological solutions for assessing the water cut of oil production wells. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 2019, no. 9, pp. 60–69. DOI: 10.18799/24131830/2019/9/2256.
2. Shcherbakova K.O. Analysis of the problem of high water cut in the production of horizontal wells. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Geologiya i razvedka*, 2022, no. 6, pp. 29–38. DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-6-29-38.
3. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Kodachenko E.N., Zheleznyak V.G. Study of the influence of the primer layer's chemical nature on the properties of the coating system based on fluoropolyurethane enamel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
4. Rodkina I.A., Kazak E.S. Quantitative determination of bound water in rocks of the Bazhenov Formation. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Geologiya*, 2019, no. 4, pp. 34–44. DOI: 10.33623/0579-9406-2019-4-34-44.
5. Konovalova L.N., Zinovyeva L.M., Gukasyan T.K. *Reservoir physics: textbook*. Stavropol: Publ. house of North Caucasian Federal Univ., 2016, 120 p.

6. Ivanov M.K., Burlin Yu.K., Kalmykov G.A., Karnyushina E.E., Korobova N.I. *Petrophysical methods for studying core material (Terrigenous sediments)*. Moscow: Publ. house of Moscow Univ., 2008, 112 p.
7. Erofeev V.T., Salnikova A.I., Kablov E.N., Startsev O.V., Varchenko E.A. Study of the durability of bitumen composites under conditions of variable humidity, ultraviolet irradiation and sea water. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2014, no. 12–12, pp. 2549–2556.
8. Gimatudinov Sh.K., Shirkovsky A.I. *Physics of oil and gas reservoirs*. Moscow: Nedra, 1982, 311 p.
9. Tabarin V.A., Demyantseva S.D. Determination of bound water content in cores using micro-waves. *Neftegazovoye delo*, 2009, no. 1, pp. 1–28.
10. Tabarin V.A., Pototsky A.Yu. Determination of bound water content in cores at ultrahigh frequencies. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2014, no. 7, pp. 51–57.
11. Andreeva R.Yu. Comparison of capillary pressure values obtained by centrifugation and capillarimetry methods. *Ufimskiy Gosudarstvennyy Neftyanoy Tekhnicheskoy Universitet*, 2016, no. 2 (3), pp. 1–3.
12. *Method for determining the content of bound water in oils and petroleum products*: pat. 2044307 Rus. Federation; appl. 02.03.93; publ. 20.09.95.
13. *Method for determining bound water in minerals*: pat. 1229662 Rus. Federation; appl. 22.05.84; publ. 07.05.86.
14. Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Razmahov M.G., Gulyaev A.I. Examination of thermophysical characteristics of a heat-protective material based on fiberglass during destruction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
15. Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Zagvozdskina T.N. Determination of silver in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-143-152.
16. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Uvarova N.E. Researches by method of infrared spectroscopy of structural changes of gels in heat treatment process when receiving high-temperature glassceramic materials on technology sol-gel. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 22–25.
17. Karachevtsev F.N., Letov A.F., Slavin A.V. Uncertainty of the measurements results of the chemical composition and its methods assessment. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 13, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-84-91.

Информация об авторах

Запорожская Анастасия Андреевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 30.11.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.12.2023.
The article was submitted 30.11.2023; approved and accepted for publication after reviewing 04.12.2023.

Научная статья

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-101-112

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙС.С. Пичугин¹, В.С. Шитиков¹, А.Н. Головков¹

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

Аннотация. Рассмотрены наиболее распространенные и перспективные неразрушающие методы оценки остаточных напряжений. Представлены дифрактометрические, ультразвуковой, магнитный, электропотенциальный и вихретоковый методы оценки остаточных напряжений, проведен их сравнительный анализ. Приведены достоинства и недостатки каждого метода, а также сделаны выводы об особенностях их применения для объектов контроля из различных материалов. Данная статья актуальна для специалистов, изучающих проблему оценки напряженно-деформированного состояния материалов.

Ключевые слова: остаточные напряжения, дифрактометрия, неразрушающий контроль, вихретоковый контроль, электропотенциальный контроль, ультразвуковой контроль, магнитный контроль, шум Баркгаузена

Для цитирования: Пичугин С.С., Шитиков В.С., Головков А.Н. Неразрушающие методы оценки остаточных напряжений // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-101-112.

Scientific article

NON-DESTRUCTIVE METHODS FOR RESIDUAL STRESS ASSESSMENTS.S. Pichugin¹, V.S. Shitikov¹, A.N. Golovkov¹

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

Abstract. The article gives an overview of the most common and promising nondestructive methods of residual stress evaluation. Diffractometric, ultrasonic, magnetic, potential drop and eddy current methods of residual stress assessment are presented and their comparative analysis is carried out. Advantages and disadvantages of each method are given, and conclusions are made about application specifics of testing objects made of different materials. This article is relevant for specialists studying the problem of stress-strain state estimation of materials.

Keywords: residual stresses, diffractometry, nondestructive testing, eddy current testing, potential drop, ultrasonic testing, magnetic testing, Barkhausen noise

For citation: Pichugin S.S., Shitikov V.S., Golovkov A.N. Non-destructive methods for residual stress assessment. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-101-112.

Введение

Развитие авиационной промышленности, внедрение новых материалов и технологий требуют применения особых подходов к контролю качества на всех этапах производства [1–4]. При проектировании и оценке надежности деталей и элементов изделий

авиационной техники в реальных условиях эксплуатации важным этапом является анализ напряженно-деформированного состояния. При выполнении технологических операций, которые сопровождаются пластической деформацией, неравномерным нагревом (охлаждением), изменением фазы или структуры, в деталях возникают механические напряжения, которые влияют на эксплуатационные характеристики материала [5, 6].

Механические напряжения, которые возникают при изготовлении или эксплуатации деталей и сохраняются при отсутствии внешних воздействий, называют остаточными. Их разделяют на три рода. К I роду относятся макроостаточные напряжения, которые локализованы в объеме >1 мм. Макронапряжения I рода, как остаточные, так и приложенные, являются одной из причин возникновения микронапряжений II рода – микроостаточных напряжений, распространяющихся в микронном объеме, например между зернами в металлах. К III роду относят остаточные напряжения, возникающие на атомном уровне вокруг дислокаций и границ раздела кристаллов [7, 8].

Для измерения и оценки остаточных напряжений в различных деталях разработано множество разрушающих и неразрушающих методов. Объектом большинства методов измерения являются макронапряжения I рода, некоторые методы можно также использовать для определения напряжений II и III родов.

Разрушающие методы основаны на измерении деформаций, возникающих вследствие снятия остаточных напряжений при удалении материала образца. К наиболее распространенным разрушающим методам, применяемым для измерения остаточных напряжений в элементах конструкций, относят секционирование, контурный метод, сверление отверстий, метод послойного удаления. Основными недостатками разрушающих методов являются перераспределение остаточных напряжений в результате обработки, применяемой в процессе измерения, а также невозможность повторения измерений вследствие разрушения образца. В работе [9] представлен обзор наиболее распространенных разрушающих методов определения остаточных напряжений.

Неразрушающие методы контроля основаны на косвенной оценке напряженно-деформированного состояния по параметрам, связанным с механическими напряжениями. Эти методы уступают по точности разрушающим методам, однако обладают рядом важных преимуществ: позволяют оценивать напряженно-деформированное состояние непосредственно при эксплуатации деталей, не влияют на распределение остаточных напряжений, что позволяет проводить повторный контроль или оценку различными методами.

В данной работе приведен обзор наиболее распространенных и перспективных в настоящее время неразрушающих методов оценки остаточных напряжений.

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

Дифрактометрические методы

В основе дифрактометрических методов лежит измерение расстояний между атомными плоскостями кристаллических решеток материалов, которые связаны с величиной и направлением механического напряжения в материале. Эти измерения проводятся посредством регистрации рассеянного рентгеновского или нейтронного излучения и не зависят от вида напряжений (остаточные или приложенные).

Для измерения напряжений с использованием дифракции сканируется диапазон углов рассеяния, регистрируется зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции. Угол, при котором регистрируется дифракционный максимум, определяется как угол Брэгга, который связан с расстоянием между кристаллографическими плоскостями:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны излучения, нм; d – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол падающего луча, градус.

Брэгговское отражение от кристаллической решетки показано на рис. 1.

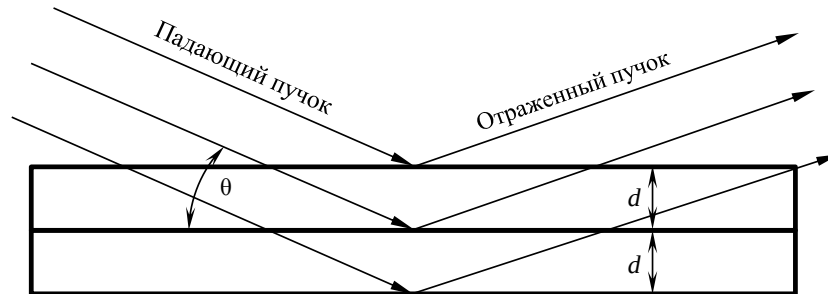


Рис. 1. Брэгговское отражение от кристаллической решетки

Небольшие изменения межплоскостного расстояния d , приводящие к уширению дифракционного максимума, отражают напряжения II и III родов (микронапряжения).

Деформация всего образца вызывает изменение размеров каждого отдельного зерна. Растяжение или сжатие кристалла приводит к изменению межплоскостных расстояний. При однородной деформации изменение межплоскостного расстояния соответствует относительной деформации образца. Во всех одинаково ориентированных относительно приложенной нагрузки зернах изменение межплоскостных расстояний идентично, поэтому при наличии в образце остаточных напряжений на рентгенограмме наблюдается смещение линий. Оценивая изменение межплоскостных расстояний по смещению рентгеновских линий относительно рентгеновских линий ненапряженного образца, можно определить деформации и рассчитать величину упругих напряжений.

В отличие, например, от тензометрического метода, с помощью которого можно измерить изменение деформации только после закрепления датчика на поверхности объекта контроля, дифракционные методы позволяют определить абсолютную величину деформации, т. е. значение деформации относительно состояния ненапряженного образца (напряжения I рода).

В рентгеновском методе обычно используется характеристическое рентгеновское излучение от определенного анода или мишени рентгеновской трубки, например, из меди, хрома или железа [10]. Диапазон длин волн рентгеновского излучения составляет от 0,07 до 0,2 нм. Глубина проникновения рентгеновского излучения для большинства материалов не превышает 20 мкм, поэтому метод рентгеновской дифракции позволяет оценить напряжения только в поверхностных слоях. Метод получил широкое распространение для оценки остаточных напряжений благодаря наличию отработанных методик и измерительных приборов, позволяющих определить угол дифракции. В отличие от других методов дифракции, рентгеновский метод можно реализовать на базе портативных приборов.

Метод дифракции нейтронов отличается от рентгеновского источником излучения. В этом случае используют источники, которые обеспечивают нейтронное излучение с энергией, соответствующей длине волны в диапазоне от 0,07 до 0,3 нм [11]. Нейтронное излучение взаимодействует непосредственно с ядром атома, что позволяет контролировать детали, выполненные из материалов на основе химических элементов как с большим, так и с низким атомным номером. При использовании рентгеновского

метода контроль материала на основе химических элементов с низким атомным номером затруднен.

Преимуществом методов нейтронной дифракции по сравнению с рентгеновским методом является большая проникающая способность: измеряемая толщина объектов контроля составляет 0,1–1,5 мм.

По сравнению с рентгеновским методом нейтронная дифракция более трудоемка, измерение спектра занимает продолжительное время. Для определения напряжения в одном измерительном объеме детали ($\sim 1 \text{ мм}^3$) требуется не менее трех измерений деформации. В отличие от остальных неразрушающих методов оценки остаточных напряжений, методы нейтронной и рентгеновской дифракции стандартизованы международными нормативными документами [12, 13].

В настоящее время все большее распространение в качестве мощных источников рентгеновского излучения получают так называемые накопительные кольца, в которых возникает синхротронное излучение. Это излучение используется в том числе для решения тех же задач, что излучение рентгеновских трубок. Синхротронные источники по сравнению с рентгеновской трубкой обеспечивают рентгеновское излучение с большей интенсивностью и более высокой энергией [14]. Поскольку спектр синхротронного излучения полихроматический, для решения большинства задач необходима его монохроматизация отражением от кристалла-монокроматора. Интенсивность при этом снижается в 10–100 раз, но излучение остается в 10^4 раз интенсивнее, чем излучение рентгеновской трубки.

Низкая угловая расходимость обеспечивает малое инструментальное уширение дифракционных максимумов, поэтому необходимо применять специальный гониометр с небольшим шагом поворота образца и детектор с высокой точностью отсчета этого угла. Необходимо использовать приборы, характеристики которых по крайней мере на порядок превосходят характеристики рентгеновских гониометров. По сравнению с нейтронным методом синхротронный метод менее трудоемок, одно измерение проводится в течение нескольких миллисекунд [8].

Несмотря на преимущества методов нейтронной и синхротронной дифракции, работа с источниками таких излучений возможна только в специализированных лабораториях. Например, в работе [15] исследования проводили на реакторе ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт».

Ультразвуковой метод

Одним из перспективных направлений в развитии неразрушающих методов измерения остаточных напряжений является ультразвуковой метод, основанный на акустоупругом эффекте, когда скорость распространения упругих волн в твердых телах зависит от механического напряжения [16, 17]. Интенсивность и характер изменения скоростей ультразвуковых волн зависят от свойств материала и могут отличаться для различных сплавов. Метод не ограничен типами исследуемых материалов и может использоваться для измерения остаточных напряжений на образцах с большой толщиной. Максимальная глубина, на которой возможна оценка напряженно-деформированного состояния ультразвуковым методом, определяется затуханием упругих колебаний в объекте контроля и значительно превышает глубину, которая исследуется дифрактометрическими методами.

Наиболее простой реализацией ультразвукового метода оценки остаточных напряжений является эхо-импульсный метод. При исследовании данным методом для возбуждения и приема ультразвуковых волн используется один и тот же преобразователь. В этом случае измеряется среднее значение остаточных напряжений по толщине.

На рис. 2 показана схема измерения остаточных напряжений с помощью прямого пьезоэлектрического преобразователя, который является излучателем и приемником. По времени прихода сигнала Δt на пьезоэлектрический преобразователь и толщине T объекта контроля вычисляется значение скорости распространения ультразвуковых колебаний.

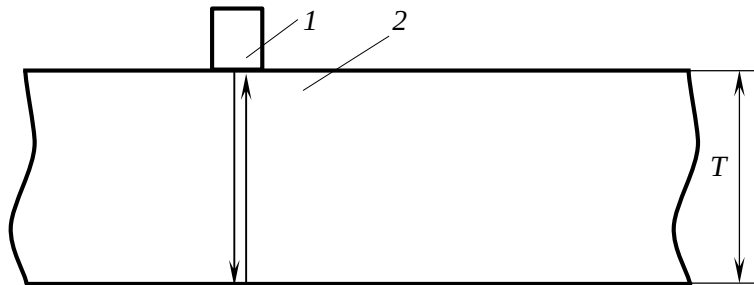


Рис. 2. Схема измерения остаточных напряжений ультразвуковым методом: 1 – пьезоэлектрический преобразователь; 2 – объект контроля

Напряжения, появляющиеся при механической обработке, приводят к изменению скорости распространения ультразвуковых колебаний на $\leq 0,1\%$. Поэтому оборудование для практического применения ультразвукового метода измерения остаточных напряжений должно иметь высокое разрешение во временной области [18]. Недостаток данного метода заключается в том, что на скорость распространения волны влияет не только напряженно-деформированное состояние, но и другие микроструктурные характеристики, такие как размер зерен, кристаллографическая текстура и т. д. Наиболее важным преимуществом метода является возможность определения остаточных и приложенных напряжений в эксплуатируемых элементах конструкции.

Магнитный метод

Данный метод применяется для оценки напряженно-деформированного состояния только магнитных материалов. Метод основан на измерении параметров петли гистерезиса или магнитных шумов Баркгаузена. Магнитные материалы состоят из элементарных областей, называемых доменами, направление намагниченности в каждом из которых совпадает с одной из эквивалентных осей легкого намагничивания. Однако векторы (спины) намагниченности внутри доменов ориентированы таким образом, что полная намагниченность материала близка к нулю, за исключением естественных магнитов.

При приложении к магнитному материалу внешнего магнитного поля происходит рост доменов, намагниченных по полю, а также поворот намагниченности в тех доменах, которые намагничены под углом к полю. Процесс перемагничивания в реальном ферромагнетике обусловлен наличием примесей и несовершенством кристаллической структуры материала, что определяет параметры петли гистерезиса и уровень магнитных скачков. Диаграмма, изображенная на рис. 3, иллюстрирует характерные кривые с насыщением магнитной индукции (B) при высоких положительных и отрицательных напряженностях (H) приложенного поля и петель гистерезиса при циклическом изменении напряженности магнитного поля. Более подробную информацию о физике доменов в магнитных материалах можно найти в работе [19].

Намагниченность материала изменяется небольшими нерегулярными скачками, соответствующими магнитным изменениям в небольших локальных областях. Такие магнитные скачки называют магнитным шумом Баркгаузена. Наличие остаточных напряжений определяет, каким образом происходят локальные магнитные изменения, влияющие на количество и характер производимого шума.

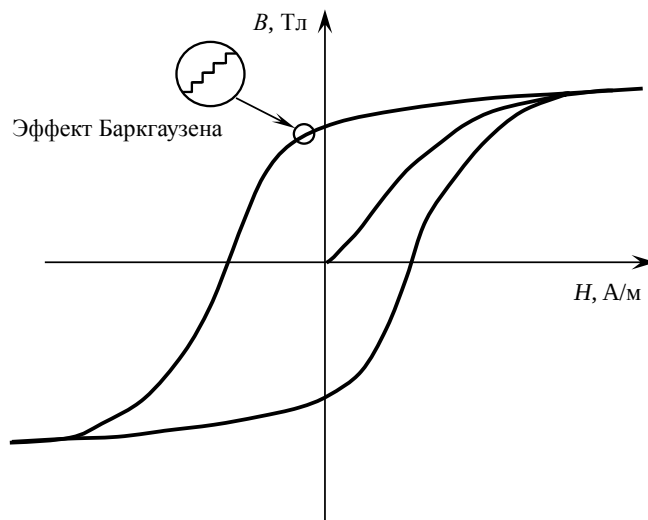


Рис. 3. Кривая намагничивания магнитного образца

Регистрируя магнитные шумы Баркгаузена [20, 21] или изменения магнитной проницаемости при перемагничивании, можно сделать вывод о напряженно-деформированном состоянии объекта контроля. Метод обладает высокой чувствительностью, так как магнитные свойства материала существенно изменяются при деформации.

Электропотенциальный метод

Электропроводимость материала связана с длиной свободного пробега электрона, которая определяется тепловым рассеянием и рассеянием, вызванным столкновениями электронов с нарушениями периодичности кристаллической решетки металла. Описанные нарушения и наличие примесей приводят к уменьшению электропроводимости материала. Нарушения структуры объекта контроля в свою очередь связаны с напряженно-деформированным состоянием [22]. Одним из методов, позволяющих оценить изменение электропроводимости, является электропотенциальный [23, 24].

Реализацией электропотенциального метода, в частности, является четырехэлектродная схема (рис. 4). Методика измерения по данной схеме заключается в следующем: четыре электрода подключаются к поверхности проводящего объекта контроля, ток I подается на два токовых электрода, разность потенциалов U контролируется на двух измерительных (потенциальных) электродах, после чего рассчитывается сопротивление электропередачи [25].

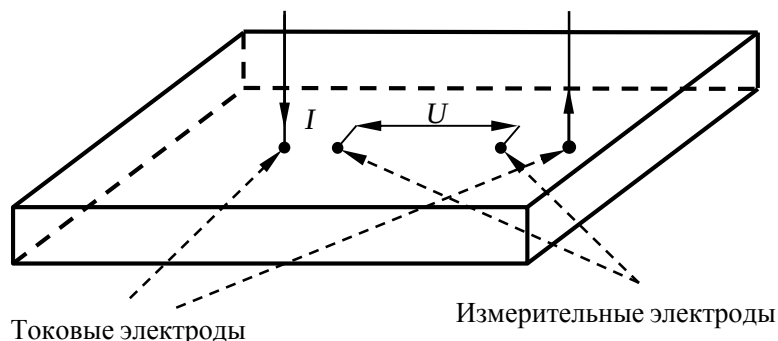


Рис. 4. Четырехэлектродная схема измерения остаточных напряжений электропотенциальным методом

Измерения можно проводить как при постоянном, так и переменном токе. Такие мешающие факторы, как случайный шум, электрический дрейф и термоэлектрические составляющие постоянного тока, оказывают меньшее влияние на измерение при использовании переменного тока. Увеличение частоты тока возбуждения приводит к уменьшению глубины проникновения электрического поля в объект контроля за счет поля вихревых токов. Таким образом, путем варьирования частоты тока можно получить информацию о распределении остаточных напряжений по глубине.

В ферромагнитных материалах при использовании переменного тока локальные изменения магнитных свойств, не связанные с механическими напряжениями, приводят к существенным изменениям глубины проникновения, вызывая ложные нежелательные изменения сопротивления. Поэтому измерения при переменном токе непригодны для испытаний ферромагнитных материалов [26].

Существенным недостатком метода является необходимость обеспечения надежного электрического контакта между образцом и преобразователем.

Вихретоковый метод

Для оценки остаточных напряжений по изменению электропроводимости также можно применять вихретоковый метод [27, 28]. Данный метод основан на анализе электромагнитного поля вихревых токов в электропроводящем материале [29, 30]. На рис. 5 показан физический принцип вихретокового метода. Под действием электромагнитного поля вихретокового преобразователя в объекте контроля индуцируются вихревые токи, поле которых можно зарегистрировать по изменению комплексного сопротивления преобразователя. Поскольку величина и распределение вихревых токов в объекте контроля связаны с электропроводимостью, по полю вихревых токов можно судить о свойствах материала. В отличие от электропотенциального, вихретоковый метод бесконтактен и не требует снятия непроводящих покрытий или предварительной подготовки поверхности.

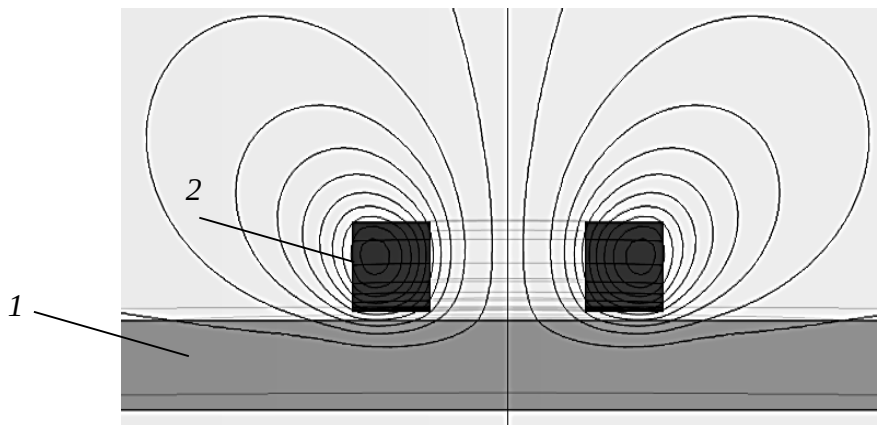


Рис. 5. Физический принцип вихретокового метода:
1 – объект контроля; 2 – вихретоковый преобразователь

Чем выше частота тока возбуждения, тем меньше глубина проникновения поля в объект контроля. Таким образом, варьируя частоту возбуждающего тока, можно изменять чувствительность к изменению электропроводимости различных слоев объекта контроля, которая в свою очередь связана с напряженно-деформированным состоянием.

Остаточные напряжения приводят к изменению электропроводимости металла не более чем на 2 %, поэтому система вихретокового контроля должна обладать высокой чувствительностью и обеспечивать эффективное выделение информативных параметров на фоне многочисленных мешающих факторов.

Вихретоковый метод не получил широкого распространения при оценке уровня остаточных напряжений, поскольку анализ связи сигнала первичного преобразователя с напряженно-деформированным состоянием в зоне контроля затруднен.

Заключения

Рассмотрены различные неразрушающие методы оценки остаточных напряжений, сделаны выводы о возможности применения этих методов в различных областях, приведены их достоинства и недостатки.

Основным преимуществом дифрактометрических методов неразрушающего контроля является наличие приборной базы и нормативной документации, обеспечивающих достоверный контроль. Однако рентгеновский метод позволяет оценить напряжения лишь в поверхностных слоях, а применение нейтронного и синхротронного излучений возможно только в лабораторных условиях.

Интегральную оценку остаточных напряжений на значительной глубине позволяет получить ультразвуковой метод контроля. Поскольку скорость распространения волн в материале измеряется как время прохождения известного расстояния, то из полученных данных можно извлечь информацию, усредненную по всему пути распространения колебаний. Таким образом, при контроле ультразвуковым методом получение информации об отдельной области объекта контроля затруднено, а вклад изменения напряжений (даже значительных), локализованных на малом участке пути прохождения упругих колебаний, может быть неразличим на фоне колебаний свойств по всей длине пути.

Магнитный метод обладает высокой чувствительностью, однако применим только к магнитным материалам. Электропотенциальный и вихретоковый методы позволяют оценить распределение остаточных напряжений в исследуемом образце по глубине, при этом контроль может осуществляться с помощью портативного оборудования. Недостатком электропотенциального метода является необходимость обеспечения электрического контакта между объектом контроля и электродами прибора. Применение вихретокового метода осложнено тем, что каждая задача контроля требует разработки методики получения полезной информации и отстройки от многочисленных мешающих факторов.

Выбор методов и оборудования контроля для решения конкретной задачи оценки напряженно-деформированного состояния возможен только после комплексного анализа свойств материала контролируемой детали или полуфабриката, условий контроля, конструктивных особенностей и нагрузок при эксплуатации.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 1. Материалы и технологии синтеза // Электromеталлургия. 2022. № 2. С. 2–12.
3. Гриневиц А.В., Лаптев А.Б., Скрипачев С.Ю., Нужный Г.А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструкционных металлических материалов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74.

4. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Уткин Д.А. Методы определения механических характеристик материалов с помощью индентирования (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов (обзор) // *Механика композитных материалов*. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.
6. Монахов А.Д., Яковлев Н.О., Шершак П.В. Методы формирования образцов с искусственно созданным распределением остаточных напряжений // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-122-132.
7. Rossini N.S., Dassisti M., Benyounis K.Y., Olabi A.G. Methods of measuring residual stresses in components (Review) // *Materials and Design*. 2012. No. 35. P. 572–588. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.08.022.
8. Schajer G., Ruud C. Overview of Residual Stresses and their measurement // *Practical Residual stress: measurement methods* / ed. G.S. Schajer. John Wiley & Sons Ltd, 2013. P. 1–27. DOI: 10.1002/8402832.ch1.
9. Монахов А.Д., Яковлев Н.О., Автаев В.В., Котова Е.А. Разрушающие методы определения остаточных напряжений (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-95-104.
10. Dolle H. Influence of Multiaxial Stress States, Stress Gradients and Elastic Anisotropy on the Evaluation of (Residual) Stresses by X-rays // *Journal of Applied Crystallography*. 1979. No. 12. P. 489–501. DOI: 10.1107.S0021889879013169.
11. Hayashi M., Ohkido S., Minakawa N., Murii Y. Residual Stress Distribution Measurement in Plastically Bent Carbon Steel by Neutron Diffraction // *V International Conference on Residual Stresses*. Sweden: Linköping University, 1997. P. 676–681.
12. ISO/TS 21432. Non-destructive testing – Standard test method for determining residual stress by neutron diffraction. Switzerland: Technical Specification, 2019. 15 p.
13. DSF/PrEN 15305. Non-destructive testing – Test method for Residual Stress by X-ray diffraction. Irish: European Standard Working Document, 2005. 88 p.
14. Reimers W., Pyzalla A., Broda M. et al. The Use of High-Energy Synchrotron Diffraction for Residual Stress Analyses // *Journal of Materials Science Letters*. 1999. No. 18. P. 581–583. DOI: 10.1023/A:1006651217517.
15. Эм В.Т., Карпов И.Д., Сумин В.В. Нейтронные измерения остаточных напряжений на реакторе ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт» // *В мире неразрушающего контроля*. 2018. Т. 21. № 1. С. 20–23.
16. Ya M., Marquette P., Belahcene F., Lu J. Residual stresses in laser welded aluminium plate by use of ultrasonic and optical methods // *Materials Science Engineering*. 2004. Vol. 382. P. 257–264. DOI: 10.1016/j.msea.2004.05.020.
17. Marusina M., Fedorov A., Bychenok V., Berkutov I. Ultrasonic Laser Diagnostics of Residual Stresses // *Measurement Techniques*. 2015. No. 57. P. 1154–1159. DOI: 10.1007/s11018-015-0595-4.
18. Karabutov A., Devichensky A., Ivochkin A. et al. Laser ultrasonic diagnostics of residual stress // *Ultrasonics*. 2008. No. 48. P. 631–635. DOI: 10.1016/j.ultras.2008.07.006.
19. Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А. В мире магнитных доменов. Киев: Наукова думка, 1986. 159 с.
20. Blaow M., Evans J.T., Shaw B.A. The effect of microstructure and applied stress on magnetic Barkhausen emission in induction hardened steel // *Journal of Materials Science*. 2007. No. 42. P. 4364–4371. DOI: 10.1007/s10853-006-0631-5.
21. Ilker Y.H., Cam I., Hakan G.C. Non-destructive determination of residual stress state in steel weldments by Magnetic Barkhausen Noise technique // *NDT&E International*. 2010. No. 43. P. 29–33. DOI: 10.1016/j.ndteint.2009.08.003.

22. Кекало И.Б. Физические свойства металлов. Раздел: Электрические свойства: лабораторный практикум. М., 1998. 139 с.
23. Васильков Д.В., Александров А.С., Голикова В.В., Кочина Т.Б. Неразрушающий контроль остаточных напряжений в поверхностном слое деталей из жаропрочных сплавов после механической обработки // IPDME-2021: сборник тезисов VIII Международной научно-практической конференции. СПб: СПбГУ, 2021. С. 12–17.
24. Марченков А.Ю., Шкатов П.Н., Пичугин С.С., Данильченко С.А., Руденко Е.М., Чернов Д.В. Разработка методики оценки изменения удельной электрической проводимости деформированного материала с помощью электропотенциального метода неразрушающего контроля // МИКМУС–2021. М.: Ин-т машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, 2021. С. 563–569.
25. Bowler N. Four-point potential drop measuring for materials characterization // *Measurement Science and Technology*. 2010. No. 22. P. 1–11. DOI: 10.1088/0957-0233/22/1/012001.
26. Hognestad H., Honne A. Determination of stress in ferromagnetic steel by potential drop measurements // *Journal of Materials Science and Technology*. 1998. Vol. 14. P. 1109–1114.
27. Blodgett M.P., Nagy P.B. Eddy current assessment of nearsurface residual stress in shot-peened nickel-base superalloys // *Journal of nondestructive evaluation*. 2004. No. 23. P. 107–123. DOI: 10.1063/1.1916828.
28. Sekine Y., Soyama H. Evaluation of equibiaxial compressive stress introduced into austenitic stainless steel using an eddy current method // *Journal of nondestructive evaluation*. 2011. No. 31. P. 99–107. DOI: 10.1007/s10921-011-0125-5.
29. Шитиков В.С., Кодак Н.П., Головков А.Н., Кудинов И.И. Анализ особенностей контроля деталей из титановых и жаропрочных сплавов вихретоковым методом на наличие трещин // *Электрометаллургия*. 2020. № 8. С. 20–29. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-8-20-29.
30. Шитиков В.С., Кодак Н.П., Кутырев А.Е., Вдовин А.И. Применение импульсного возбуждения для оценки степени коррозионных поражений алюминиевых сплавов вихретоковым методом // *Электрометаллургия*. 2022. № 9. С. 34–39. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-9-34-39.

References

1. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Kablov E.N., Evgenov A.G., Bakradze M.M., Nerush S.V., Krupnina O.A. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 1. Materials and synthesis technologies. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 2, pp. 2–12.
3. Grinevich A.V., Laptev A.B., Skripachev S.Yu., Nuzhnyj G.A. Matrix strength characteristics for the assessment of limit states of structural metallic materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74.
4. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yakovlev N.O., Utkin D.A. Methods for determining the mechanical characteristics of materials using indentation (review). *Aviation materials and technology*, 2021. no. 1 (62), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 23, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-1-104-118.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials (review). *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 805–822.
6. Monakhov A.D., Yakovlev N.O., Shershak P.V. Methods for the formation of objects with artificially created residual stresses. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 23, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-122-132.
7. Rossini N.S., Dassisti M., Benyounis K.Y., Olabi A.G. Methods of measuring residual stresses in components (Review). *Materials and Design*, 2012, no. 35, pp. 572–588. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.08.022.

8. Schajer G., Ruud C. Overview of Residual Stresses and their measurement. *Practical Residual stress: measurement methods*. Ed. G.S. Schajer. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 1–27. DOI: 10.1002/8402832.ch1.
9. Monakhov A.D., Yakovlev N.O., Avtaev V.V., Kotova E.A. Destructive methods for determining residual stresses (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 23, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-95-104.
10. Dolle H. Influence of Multiaxial Stress States, Stress Gradients and Elastic Anisotropy on the Evaluation of (Residual) Stresses by X-rays. *Journal of Applied Crystallography*, 1979, no. 12, pp. 489–501. DOI: 10.1107.S0021889879013169.
11. Hayashi M., Ohkido S., Minakawa N., Murii Y. Residual Stress Distribution Measurement in Plastically Bent Carbon Steel by Neutron Diffraction. *V International Conference on Residual Stresses*. Sweden: Linköping University, 1997, pp. 676–681.
12. ISO/TS 21432. *Non-destructive testing – Standard test method for determining residual stress by neutron diffraction*. Switzerland: Technical Specification, 2019, 15 p.
13. DSF/PrEN 15305. *Non-destructive testing – Test method for Residual Stress by X-ray diffraction*. Irish: European Standard Working Document, 2005, 88 p.
14. Reimers W., Pyzalla A., Broda M. et al. The Use of High-Energy Synchrotron Diffraction for Residual Stress Analyses. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, no. 18, pp. 581–583. DOI: 10.1023/A:1006651217517.
15. Em V.T., Karpov I.D., Sumin V.V. Neutron measurements of residual stresses at the IR-8 reactor of the National Research Center «Kurchatov Institute». *V mire nerazrushayushchego kontrolya*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 20–23.
16. Ya M., Marquette P., Belahcene F., Lu J. Residual stresses in laser welded aluminium plate by use of ultrasonic and optical methods. *Materials Science Engineering*, 2004, vol. 382, pp. 257–264. DOI: 10.1016/j.msea.2004.05.020.
17. Marusina M., Fedorov A., Bychenok V., Berkutov I. Ultrasonic Laser Diagnostics of Residual Stresses. *Measurement Techniques*, 2015, no. 57, pp. 1154–1159. DOI: 10.1007/s11018-015-0595-4.
18. Karabutov A., Devichensky A., Ivochkin A. et al. Laser ultrasonic diagnostics of residual stress. *Ultrasonics*, 2008, no. 48, pp. 631–635. DOI: 10.1016/j.ultras.2008.07.006.
19. Baryakhtar V.G., Ivanov B.A. *In the world of magnetic domains*. Kyiv: Naukova Dumka, 1986, 159 p.
20. Blaow M., Evans J.T., Shaw B.A. The effect of microstructure and applied stress on magnetic Barkhausen emission in induction hardened steel. *Journal of Materials Science*, 2007, no. 42, pp. 4364–4371. DOI: 10.1007/s10853-006-0631-5.
21. Ilker Y.H., Cam I., Hakan G.C. Non-destructive determination of residual stress state in steel weldments by Magnetic Barkhausen Noise technique. *NDT&E International*, 2010, no. 43, pp. 29–33. DOI: 10.1016/j.ndteint.2009.08.003.
22. Kekalo I.B. *Physical properties of metals. Section: Electrical properties: Laboratory workshop*. Moscow, 1998, 139 p.
23. Vasilkov D.V., Aleksandrov A.S., Golikova V.V., Kochina T.B. Non-destructive testing of residual stresses in the surface layer of parts made of heat-resistant alloys after machining. *IPDME-2021: collection of abstracts of the VIII Int. Scientific and Practical Conf.* St. Petersburg: St. Petersburg State Univ., 2021, pp. 12–17.
24. Marchenkov A.Yu., Shkatov P.N., Pichugin S.S., Danilchenko S.A., Rudenko E.M., Chernov D.V. Development of a methodology for assessing changes in the specific electrical conductivity of a deformed material using the electropotential method of non-destructive testing. *MIKMUS-2021*. Moscow: Blagonravov Institute of Mechanical Science, 2021, pp. 563–569.
25. Bowler N. Four-point potential drop measuring for materials characterization. *Measurement Science and Technology*, 2010, no. 22, pp. 1–11. DOI: 10.1088/0957-0233/22/1/012001.
26. Hognestad H., Honne A. Determination of stress in ferromagnetic steel by potential drop measurements. *Journal of Materials Science and Technology*, 1998, vol. 14, pp. 1109–1114.

27. Blodgett M.P., Nagy P.B. Eddy current assessment of nearsurface residual stress in shot-peened nickel-base superalloys. *Journal of nondestructive evaluation*, 2004, no. 23, pp. 107–123. DOI: 10.1063/1.1916828.
28. Sekine Y., Soyama H. Evaluation of equibiaxial compressive stress introduced into austenitic stainless steel using an eddy current method. *Journal of nondestructive evaluation*, 2011, no. 31, pp. 99–107. DOI: 10.1007/s10921-011-0125-5.
29. Shitikov V.S., Kodak N.P., Golovkov A.N., Kudinov I.I. Analysis of the features of testing parts made of titanium and heat-resistant alloys using the eddy current method for the presence of cracks. *Electrometallurgiya*, 2020, no. 8, pp. 20–29. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-8-20-29.
30. Shitikov V.S., Kodak N.P., Kuttyrev A.E., Vdovin A.I. Application of pulse excitation to assess the degree of corrosion damage of aluminum alloys using the eddy current method. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 9, pp. 34–39. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-9-34-39.

Информация об авторах

Пичугин Сергей Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шитиков Владислав Сергеевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Sergey S. Pichugin, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladislav S. Shitikov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 29.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.01.2024.
The article was submitted 29.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 11.01.2024.



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





МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3

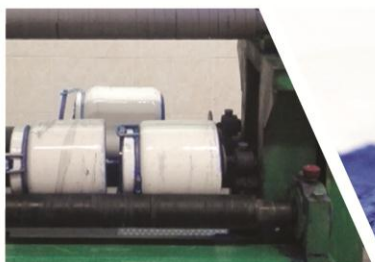
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ
МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО КОБАЛЬТА
В МОДИФИКАТОРЕ – МЕНЕЕ 2%,
ЧТО ПОЗВОЛЯЕТ ИСКЛЮЧИТЬ
ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С РАСПЛАВЛЕННЫМ МЕТАЛЛОМ
И ПОЛУЧИТЬ ОТЛИВКУ БЕЗ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ.**

При производстве алюмината кобальта марок АК-1, АК-2, АК-3 используются исходные материалы с низким содержанием щелочных металлов, что приводит к увеличению живучести суспензии при изготовлении керамических оболочковых форм.

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



КЕРАМИЧЕСКАЯ
ФОРМА



А Б

Лопатка, полученная
без модификатора
(А)
и с модификатором
(Б)

Показатели	Значения показателей алюмината кобальта марки		
	АК-1	АК-2	АК-3
Массовая доля свободного кобальта, % (не более)	2	2	2
Удельная поверхность, см ² /г	4500–6500	8000–10000	10000–12000

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

- повышение плотности;
- снижение ликвационной неоднородности;
- измельчение макрозерна и фрагментов микроструктуры металла отливок.

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



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ, СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ (СИАЛ)**

Сопровождение промышленного производства, решение научных и технических задач в области материаловедения алюминиевых сплавов.

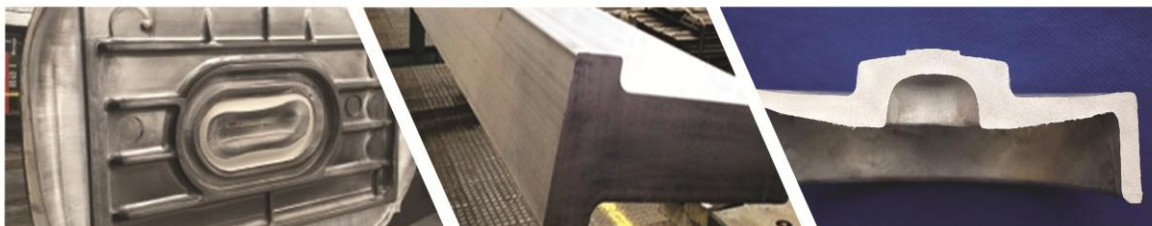
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

до **30 000 кг** заготовок деталей
в год

Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку и технологическое сопровождение производства алюминиевых деформируемых сплавов и слоистых алюмо-стеклопластиков (СИАЛ);
- проведение работ по выявлению причин разрушения изделий и производственного брака полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов;
- проведение термической обработки алюминиевых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

60 000 м² углеродных тканей
в год

9 пропиточных линий

350 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны углепластики, стеклопластики и органопластики с рабочей температурой от -60 до +350°C.



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-2.200Т, ВТкУ-3;
- углепластики – ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-28/SYT55(S), ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-30K.UMT49, ВКУ-30K.SYT49(S), ВКУ-57, ВКУ-45Ж/UMT-12K.ОЖН, ВКУ-45/UMT-3K.PTH, ВСП-3M/SYT55(S)-12K, ВСП-3M/ВТкУ-2.280, КМУ-11-M-2.200, ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН;
- стеклопластики – ВПС-48/7781, ВПС-48/120, серия КМКС-2м. и КМКС-4, ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25, ВСП-3М/Т-25, ВПС-31, ВПС-47/7781, ВПС-59/290, ВПС-42ПТ-64, ВПС-39П, СТ-69Н;
- органопластики – Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М), ВКО-20, ВКО-2ТБ, Оргалон АФ-1М;
- гибридные материалы – ВКГ-5, ВСП-3М/ВБМПН-10-400/SYT45-3К.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

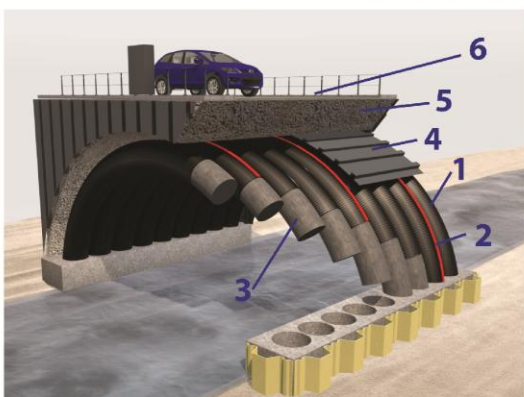
на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

**РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ
В КОНСТРУКЦИЯХ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



- 1 – арочные элементы (углепластик ВКУ-51);
- 2 – датчики контроля напряженно-деформированного состояния на базе информкомпозитов;
- 3 – бетон;
- 4 – профнастил (стеклопластик ВПС-58);
- 5 – песчано-гравийная смесь;
- 6 – дорожное покрытие.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-2.200Т, ВТКУ-3;
- строительство быстровозводимых мостов с применением арочных оболочек из углепластика и листов профилированного настила до 20 м в соответствии с проектной документацией на мост «под ключ»;
- систему мониторинга мостового сооружения «под ключ» (ТУ26.51-014-07545412–2017) для отслеживания нагружения в режиме «реального времени»;
- лицензию на изготовление связующего ВСВ-43, арочных элементов из ВКУ-51, профнастила из ВПС-58;
- системы мониторинга.

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

- класс горючести – трудногорючие;
- водопоглощение 0,1%;
- высокая стойкость к агрессивным средам и коррозии.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эпоксидное связующее ВСЭ-39 (пултрузия/инфузия);
- стеклопластик ВПС-61;
- опорные плиты;
- углепластик ВКУ-49;
- электроизолирующие стяжки.

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, РЕЗИН
И ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ
И ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.
ВЕДЕТСЯ РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Производственные
мощности

5 000 кг полисульфидных герметиков в год
20 000 кг силиконовых герметиков в год

10 000 кг полимерных теплозащитных и огнезащитных материалов в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- тиоколовые герметики: ВЭР-1, ВИТЭФ-1Б, ВИТЭФ-2НТ, ВТК-1-29, ВГМ-Л;
- силиконовые герметики: ВИКСИНТ КТМ, Пеногерметик ВПГ-300М, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-20-99, ВГМ-Л-3;
- полимерные теплозащитные и огнезащитные материалы: 1-ВШ, ВШ-4, ВЗО-9, ВЗО-9Х, ВОЗП-4, ВШ-РС-1, ТЗР-5М, ВТИ-3, ВШ-27Ф;
- теплоаккумулирующие материалы: В-ТАМ-50, ВТА-55, В-ТАМ-80, В-ТАМ-130;
- резина: ВР-38М, ВР-42;
- профилактические составы: ВИПС-1.

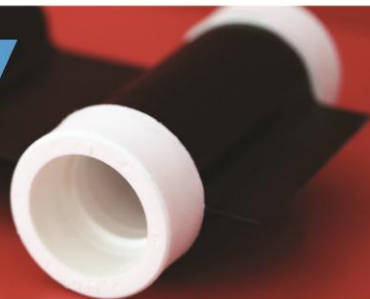
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

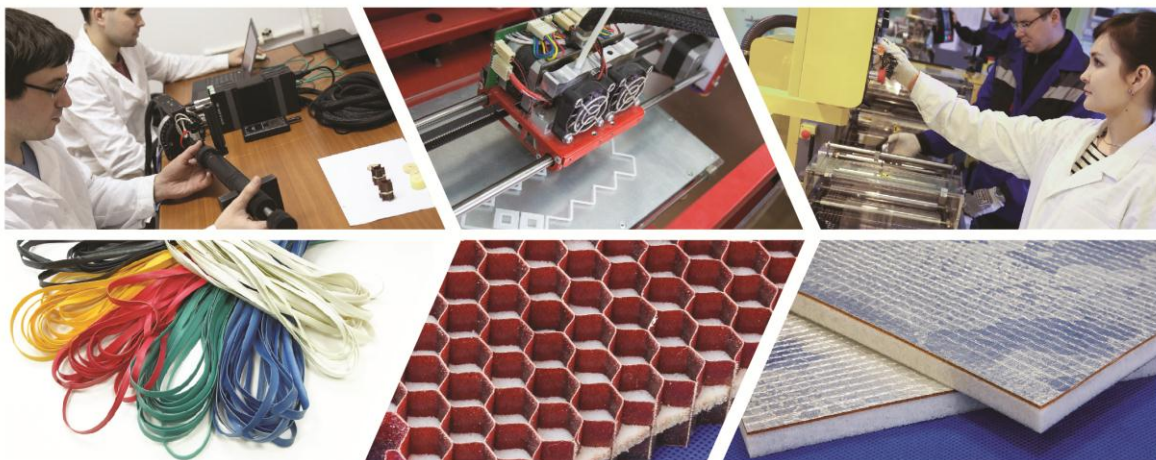
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**



**Производственные
мощности**

до 5 000 кг	литьевых термопластов в год	5 000 м ²	тканепленочных материалов в год
500 кг	вибропоглощающих материалов в год	750 м ²	акустических материалов в год
200 кг	термопластичных композиций для 3D-печати в год	2 250 м ²	ССП покрытия в год
до 5 000 кг	полировочных и шлифовальных паст в год		



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- литьевые термопласты и термозластопласты марок: ПК-М-2, ВТП-1-Л, ВТП-5, ВТП-7, ПА-12-Л, ВТЭП-1-Л, ВТЭП-3-Л, ВТП-12;
- термопластичные ПКМ марок: КТМС-1П, ВПС-38-Т, ВКУ-65, ВКУ-71;
- термопластичные композиции для 3D-печати: ВТП-9, филамент на основе ПА-12Л, филамент на основе ПЭЭК;
- полировочная паста ВИАМ-3;
- шлифовальная паста М-20;
- вибропоглощающие материалы: ВТП-1В, ВТП-2В, ВТП-3В;
- звукопоглощающие материал-конструкция марки ВЗМК-1 и композиционная декоративная панель марки ВТИ-26;
- тканепленочные материалы марок: ВРТ-9, ВРТ-10, ВРТ-11, ВРТ-12, Полиплекс;
- пенопласты: ВПП-1, ВПП-5, ВПП-5/1.

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

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



Испытательный центр
НИИЦ «Курчатовский
институт» – ВИАМ
включает в себя:

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



Испытательный центр аккредитован Федеральным агентством воздушного транспорта (Росавиация) в качестве технического компетентного испытательного центра



Испытательный центр аккредитован в национальной системе аккредитации (Росаккредитация)

Испытательный центр аттестован филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России в качестве испытательного подразделения, соответствующего требованиям к технической компетентности и независимости, предъявляемым в руководящем документе РД В 319.02.70-08 «Аппаратура, приборы, устройства военного назначения. Требования к испытательным подразделениям и порядок их аттестации» (включая ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»)



Техническая компетенция Испытательного центра признана Российским морским регистром судоходства

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- физико-механические испытания;
- спектральные, химико-аналитические исследования;
- разработку и поставку стандартных образцов материалов;
- исследования теплофизических свойств;
- исследования методами неразрушающего контроля;
- исследования на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность;
- металлофизические исследования;
- проведение натурных климатических испытаний в климатических зонах:
 - умеренно теплый климат с мягкой зимой (РФ, г. Геленджик);
 - умеренный климат (РФ, г. Москва);
 - тропический климат (Республика Куба);
 - тропический сухой климат (Исламская Республика Иран);
 - влажный тропический климат (Китайская Народная Республика).

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; isp.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