

№2
(132)
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

№ 2 (132) февраль 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

Жаропрочные сплавы и стали

Алексеева М.С., Слободской П.А., Лукина Е.А., Якушева Н.А. Закономерности формирования структуры мартенситостареющей стали системы Fe–Cr–Ni–Mo–Ti в ходе термической обработки

Дейнега Г.И., Кузьмина И.Г., Битюцкая О.Н., Нарский А.Р. Пенoкeрамичeские фильтры на основе отечественных огнеупорных материалов. Часть 2

Полимерные материалы

Степанова Е.В., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г., Истомин А.В. Исследование технологически значимых физических свойств различных марок поливинилового спирта

Композиционные материалы

Загора А.Г., Ткачук А.И., Мухаметов Р.Р., Эльдяева Г.Б. Применение эпоксидных композиций при разработке асфальтобетонных покрытий

Варрик Н.М., Максимов В.Г., Юдин А.В., Бабашов В.Г. О критериях пригодности керамических изделий для изготовления оснастки непрерывной разливки алюминия

Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Прокофьев В.А., Житнюк С.В. Исследование влияния нитрида бора на механическую обрабатываемость керамического материала системы SiC–ZrB₂

Сорокин О.Ю., Беляченков И.О., Осин И.В., Головков А.Н. Неразрушающий контроль изделий из армированного реакционно-спеченного карбида кремния на различных стадиях механической обработки

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Alekseeva M.S., Slobodskoy P.A., Lukina E.A., Yakusheva N.A. Patterns of structure formation for open-hearth steel of the Fe–Cr–Ni–Mo–Ti system during heat treatment

Deynega G.I., Kuzmina I.G., Bityutskaya O.N., Narsky A.R. Foam ceramic filters based on domestic refractory materials. Part 2

Polymer materials

Stepanova E.V., Ivakhnenko Yu.A., Maksimov V.G., Istomin A.V. Investigation of technologically significant physical properties of various brands of polyvinyl alcohol

Composite materials

Zagora A.G., Tkachuk A.I., Mukhametov R.R., Eldyaeva G.B. Application of epoxy compositions in the development of asphalt concrete coatings

Varrik N.M., Maksimov V.G., Yudin A.V., Babashov V.G. On the criteria of suitability of ceramic products for the manufacture of equipment for continuous casting of aluminum

Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Prokofiev V.A., Zhitnyuk S.V. Investigation of the boron nitride effect on the machinability of SiC–ZrB₂ system ceramic material

Sorokin O.Yu., Belyachenkov I.O., Osin I.V., Golovkov A.N. Nondestructive control of reaction-bonded silicon carbide components at various machining stages

**Защитные и функциональные
покрытия**

Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А., Тимошина Е.А. Зависимость адгезии льда от гидрофобных свойств полимерных покрытий, нанесенных способом пневматического распыления

Салимов И.Э., Беспалов А.С., Бабашов В.Г., Максимов В.Г. Исследование влияния химического состава смол марок Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С, СФЖ-3024 на их физико-химические свойства

Испытания материалов

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

Леднев И.С., Ходакова Е.А. Неразрушающий контроль деталей из ферромагнитных материалов

Акзигитов В.А., Беляев А.А., Курносов А.О., Паярель С.М. Стандартные измерения диэлектрических свойств твердых композиционных материалов при низких частотах контактным и бесконтактным методами

**Protective and functional
coatings**

Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A., Timoshina E.A. Dependence of ice adhesion on the hydrophobic properties of polymer coatings, applied of pneumatic spraying method

Salimov I.E., Beshpalov A.S., Babashov V.G., Maksimov V.G. Investigation of the influence of the chemical composition of Fenotam N210, Fenotam N210M, KMF-S, SFZh-3024 resins on their physico-chemical properties

Material tests

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

Lednev I.S., Khodakova E.A. Nondestructive testing of parts made of ferromagnetic materials

Akzigitov V.A., Belyaev A.A., Kurnosov A.O., Payarel S.M. Standard measurements of dielectric properties of solid composite materials at low frequencies by contact and non-contact methods

Научная статья

УДК 669.14+669.15-194.55

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-3-12

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
МАРТЕНСИТОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ СИСТЕМЫ Fe–Cr–Ni–Mo–Ti
В ХОДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ***М.С. Алексеева¹, П.А. Слободской¹, Е.А. Лукина¹, Н.А. Якушева¹*

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

Аннотация. Исследовано влияние структурно-фазовых параметров на механические свойства мартенситостареющей стали ВНС-17-УП системы Fe–Cr–Ni–Mo–Ti. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что для стали ВНС-17-УП, подвергнутой закалке и старению, характерно выделение мелкодисперсной фазы Ni₃Ti. Наличие данной фазы подтверждается исследованиями фазового состава методами рентгеноструктурного анализа. Выявленные структурно-фазовые особенности обосновывают выбор режима термообработки мартенситостареющей стали ВНС-17-УП, обеспечивающего упрочнение без потери пластичности.

Ключевые слова: мартенситостареющие стали, термическая обработка, структура, металлографические исследования, просвечивающая электронная микроскопия, механические свойства, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Алексеева М.С., Слободской П.А., Лукина Е.А., Якушева Н.А. Закономерности формирования структуры мартенситостареющей стали системы Fe–Cr–Ni–Mo–Ti в ходе термической обработки // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-3-12.

Scientific article

**PATTERNS OF STRUCTURE FORMATION FOR OPEN-HEARTH STEEL
OF THE Fe–Cr–Ni–Mo–Ti SYSTEM DURING HEAT TREATMENT***M.S. Alekseeva¹, P.A. Slobodskoy¹, E.A. Lukina¹, N.A. Yakusheva¹*

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 investigates the influence of structural and phase parameters on the mechanical properties of the martensitic-aging steel VNC-17 of the Fe–Cr–Ni–Mo–Ti system. Transmission electron microscopy methods have shown that the structure of the VNC-17 steel, heat treated according to modes including quenching and aging, is characterized by the release of a fine Ni₃Ti phase, the existence of which is confirmed by studies of the phase composition by X-ray diffraction analysis. The revealed structural and phase features justify the choice of the heat treatment mode of the martensitic-aging steel VNC-17, which provides hardening without loss of plasticity.

Keywords: martensitic-aging steels, heat treatment, structure, metallographic studies, transmission electron microscopy, mechanical properties, X-ray diffraction analysis

For citation: Alekseeva M.S., Slobodskoy P.A., Lukina E.A., Yakusheva N.A. Patterns of structure formation for open-hearth steel of the Fe–Cr–Ni–Mo–Ti system during heat treatment. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-3-12.

Введение

Пружинные стали широко применяют в различных устройствах управления в виде датчиков и силовых упругих элементов. В последнее время проводятся исследования по разработке и совершенствованию высокопрочных сталей, в том числе для изготовления пружин, которые направлены на повышение характеристик прочности, пластичности, надежности и технологичности материала.

Значительная часть упругих чувствительных элементов изготавливается из дисперсионно-твердеющих сплавов. В России в изделиях ответственного назначения применяют упругие чувствительные элементы из дисперсионно-твердеющих сплавов БрБ2, 0Х17Н7ГТ (ЭИ814), 36НХТЮ (ЭИ702) [1–5], а также из средне- и высокоуглеродистых сталей мартенситного класса типа 60С2А. Сплавы 0Х17Н7ГТ (ЭИ814), 36НХТЮ (ЭИ702) и БрБ2, которые обладают коррозионной стойкостью в общеклиматических условиях, имеют недостаточно высокий уровень прочности (временного сопротивления), что приводит к снижению жизненного цикла упругого чувствительного элемента. Стали мартенситного класса типа 60С2А после комплексной термической обработки имеют предел прочности, необходимый для безотказной работы в течение всего жизненного цикла изделия ($\sigma_b = 1570\text{--}1600$ МПа).

Исследования последних лет в России и за рубежом привели к созданию нового класса высокопрочных сталей на основе безуглеродистого мартенсита. Наиболее важным свойством этих сталей является сочетание высоких уровней прочностных и пластических характеристик, которое достигается за счет термической обработки: закалки с 900–1000 °С для получения мартенсита с большой плотностью микродефектов и старения мартенсита при 450–500 °С. Необходимость мартенситной структуры для получения максимального упрочнения при старении обоснована в работах, посвященных мартенситостареющим сталям [6, 7]. Обязательными элементами этих сталей являются никель (7–20 %) и добавки титана, алюминия, молибдена, за счет которых мартенсит упрочняется [6, 8]. В качестве основных применяют системы легирования Fe–Ni и Fe–Ni–Co, дополнительно легированные Ti, V, Al, Nb, W, Mo (например, стали марок Н18К9М5Т, Н10Х11М2Т, Н18К14М5Т, 08Х16Н6Д2МБТ, ЭП679) [9].

Мартенситостареющая сталь является высокопрочным конструкционным материалом, обладающим высоким уровнем сопротивления хрупкому разрушению. Разработка этого класса стали позволила существенно повысить конструктивную прочность изделий. Механизм упрочнения мартенситостареющих сталей является одним из наиболее эффективных с позиции повышения показателей конструктивной прочности металлических материалов [10, 11]. В отличие от углеродистых сталей, упрочняемых углеродом из твердого раствора или карбидной фазы, упрочнение мартенситостареющих сталей основано на формировании множества мелкодисперсных частиц интерметаллидной фазы, выделяющихся из α -твердого раствора при температуре отпуска (старения) и препятствующих перемещению дислокаций. Одна из основных задач при разработке и исследовании новых сталей, упрочняемых интерметаллидами, заключается в анализе особенностей дисперсных выделений. Сочетание пластичной матрицы, не содержащей вредных примесей, с мелкодисперсными равномерно распределенными прочными интерметаллидами является основным требованием, которое необходимо реализовать на завершающей стадии – этапе старения.

Специалисты [12] изучали структуру и свойства, а также оптимизировали режимы старения мартенситостареющих сталей. Особый интерес представляют результаты исследования состава, размеров и объемной доли интерметаллидных частиц, образующихся в процессе старения.

Высокий уровень эксплуатационных и технологических свойств в сочетании с высокой стоимостью определил область применения мартенситостареющих сталей – производство элементов конструкций ответственного назначения [13].

Важной и актуальной задачей в ходе отработки технологических параметров получения полуфабрикатов, а также установления температурно-временного диапазона для режимов старения и закалки является выбор параметров структурного состояния мартенситостареющих сталей, позволяющих обеспечить максимальный уровень механических характеристик изделий ответственного назначения [14–16].

Цель работы – установление закономерностей формирования структурно-фазового состояния мартенситостареющих сталей при термической обработке и оценка влияния структуры на комплекс механических характеристик.

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

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбрана проволока диаметром 3 мм из мартенситостареющей стали ВНС-17-УП системы Fe–Cr–Ni–Mo–Ti, изготовленная методом волочения. Исходное состояние – нагартованное с твердостью 29 HRC.

Для отработки режимов старения и закалки проволоки из стали ВНС-17-УП проводили термическую обработку в вакуумной печи в среде азота. Для исследований выбраны следующие режимы: закалка с температур 900, 1000 и 1200 °С, старение в течение 2 ч при температурах 480, 520, 540, 560 и 600 °С. Кроме того, применяли комплексные режимы термообработки: закалка с 900 °С и старение при 520 °С в течение 2 ч; закалка с 900 °С и старение при 560 °С в течение 2 ч.

Размер зерна в образцах определяли на травленных шлифах на металлографическом комплексе при увеличении $\times 200$ методом площадей в соответствии с ГОСТ 5639–82. Изображения получали с помощью цифровой камеры. Подготовку к количественному анализу и математическую обработку изображений выполняли с использованием компьютерной программы. Микроструктуру микрошлифа исследовали с помощью металлографического микроскопа при увеличениях $\times (7–500)$, для съемки изображений применяли цифровую камеру.

Съемку для рентгенофлуоресцентного анализа проводили на дифрактометре в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,15418$ нм) в диапазоне углов 20–100 градусов с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градуса и выдержкой 40 с в геометрии Брэгга–Брентано. Дифрактограммы расшифровывали с применением специализированной программы и структурной базы данных.

Морфологию и характер фазовых выделений изучали дифракционным методом просвечивающей электронной микроскопии. Для исследования локального химического состава микроскоп оснащен энергодисперсионным анализатором с энергетическим разрешением 122 эВ ($1,95 \cdot 10^{-17}$ Дж) и локальностью 2 нм.

Исследования с применением просвечивающей электронной микроскопии проводили на фольге, полученной методом струйной полировки в кислотном-спиртовом электролите, охлажденном до -38 °С.

Твердость определяли методом Роквелла по ГОСТ 9013–59.

Испытания на растяжение для оценки механических характеристик проводили по ГОСТ 10446–80 при комнатной температуре на универсальной испытательной машине. Механические характеристики определяли в продольном направлении.

Результаты и обсуждение

Проведены металлографические исследования образцов стали после закалки с температур 900, 1000, 1100 и 1200 °С (рис. 1) и определен размер зерна. Результаты исследования показали, что при температуре нагрева под закалку до 900 °С размер зерна

соответствует 10–11 баллам при среднем диаметре $9,62 \pm 0,48$ мкм; до 1000 °С: 10–11 баллам и $12,56 \pm 0,18$ мкм; до 1200 °С: 3 баллам и $111,19 \pm 5,79$ мкм соответственно.

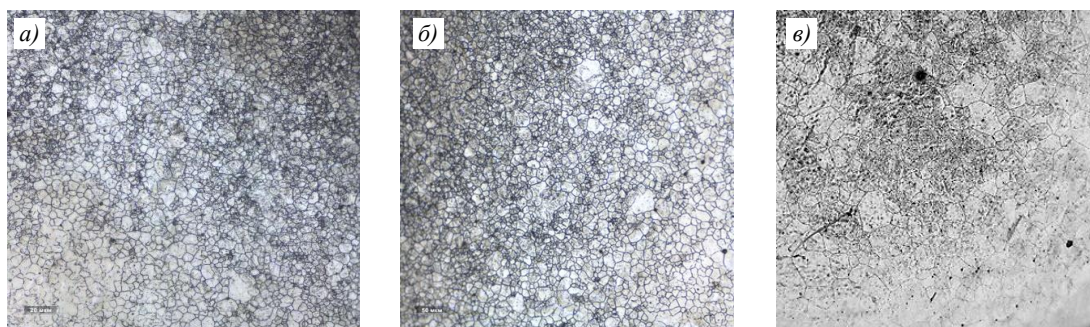


Рис. 1. Зеренная структура стали ВНС-17-УП после закалки с температур 900 (а), 1000 (б) и 1200 °С (в)

При повышении температуры закалки изменяется дисперсность пластин мартенсита. Так, при закалке с 900 °С структура состоит из мелкоигльчатого мартенсита, с 1200 °С – имеет грубые мартенситные иглы.

Методом оптической микроскопии исследовали образцы проволоки из мартенситостареющей стали после старения при различных температурах. Исследования показали, что при температурах 480, 500 и 600 °С карбонитридные выделения располагаются в виде скоплений как внутри, так и по границам зерен. В диапазоне температур старения 520–560 °С множественные мелкие выделения карбонитридов находятся преимущественно внутри зерна (рис. 2).

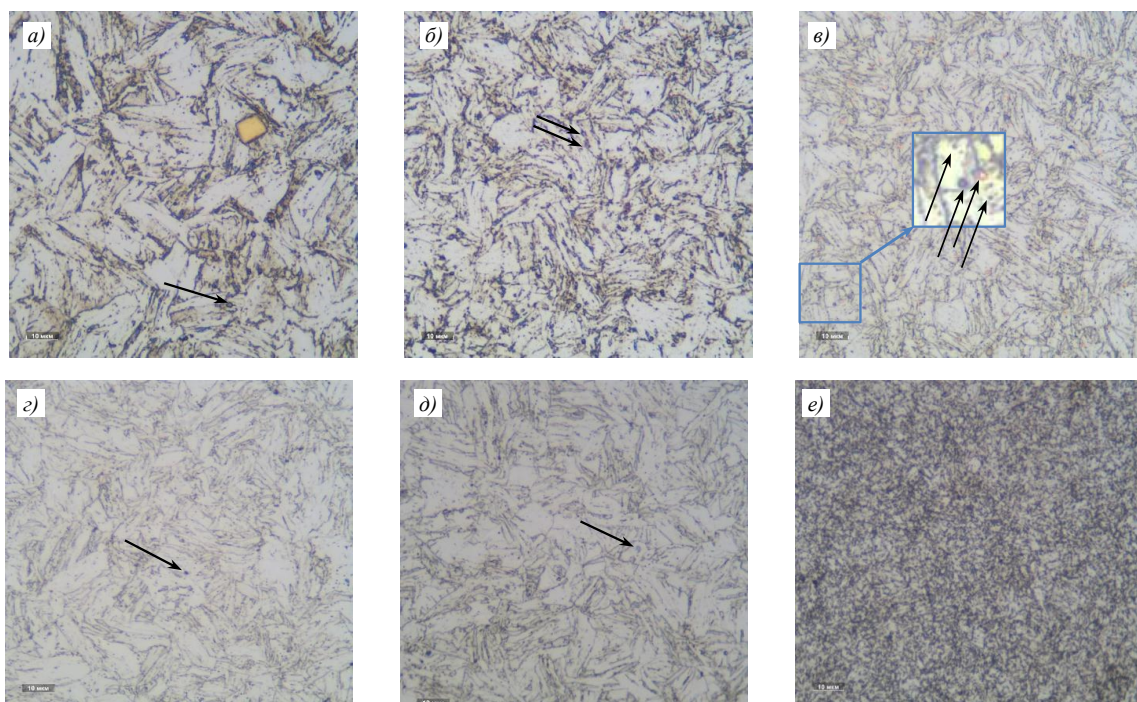


Рис. 2. Структуры стали ВНС-17-УП после старения при температурах 480 (а), 500 (б), 520 (в), 540 (г), 560 (д) и 600 °С (е). Стрелками показаны выделения карбонитридов

Для определения механических свойств проводили испытания на растяжение и оценивали твердость образцов стали ВНС-17-УП после закалки и старения при различных температурах.

Таблица 1

Механические свойства при растяжении и твердость проволоки из стали ВНС-17-УП

Термообработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_{100} , %	ψ , %	Твердость HRC
В исходном состоянии (без термообработки)	970	1080	2,3	28	32
Закалка с температуры, °С:					
900	850	1040	6,7	62	33
1000	770	1020	5,0	55	34
1100	—	1030	4,6	54	32
1200	—	1040	5,0	51	30
Старение в течение 2 ч при температуре, °С:					
480	1940	1980	1,6	50	47
500	1940	2010	1,2	45	47,5
520	1930	1940	1,0	58	49
540	1490	1490	1,4	43	45
560	1410	1440	2,7	51	43,5
600	1150	1270	7,8	52	45,5

Примечание. $\sigma_{0,2}$ – предел текучести, σ_b – предел прочности, δ_{100} – относительное удлинение, ψ – относительное сужение.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав сплава ВНС-17-УП. На дифрактограмме сплава ВНС-17-УП в состоянии после закалки и старения видно, что кроме интенсивных максимумов, которые относятся к α -твердому раствору (мартенситная фаза), есть отражения низкой интенсивности (рис. 3). Для более достоверного анализа получена дифрактограмма с логарифмической шкалой, подтверждающая, что интенсивность линий, не относящихся к α -фазе, возрастает. Большинство низкоинтенсивных линий можно отнести к χ -фазе, которая, по-видимому, содержит С, Cr, Ni, Mo, Ti и имеет кубическую кристаллическую решетку (F43m). Часть отражений можно объяснить присутствием фазы с гексагональной решеткой (типа фазы Лавеса) Ni_3Ti (P6₃/mmc). Кроме того, по-видимому, в структуре присутствует фаза Лавеса Cr_2Ti с гексагональной решеткой.

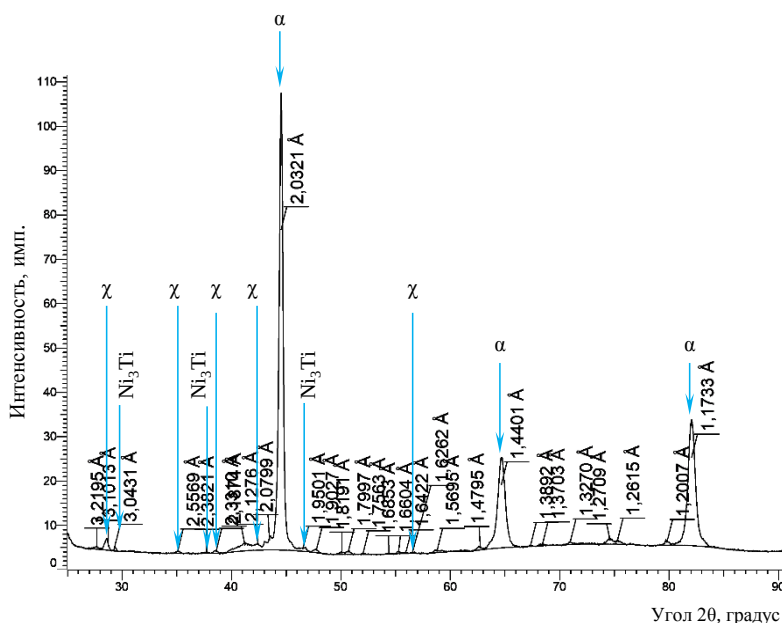


Рис. 3. Дифрактограмма стали ВНС-17-УП после закалки и старения

Морфология и характер распределения фаз в стали после закалки с 900 °С, а также комплексного воздействия (закалки с 900 °С и старения при 520 °С в течение 2 ч), изученные методом просвечивающей электронной микроскопии, представлены на рис. 4. Методом рентгеноспектрального анализа с локальностью 2 нм исследован элементный состав отдельных фаз и структурных элементов. Состояние сплава после закалки с 900 °С характеризуется структурой, состоящей из разориентированных фрагментов (субзерен), разделенных малоугловыми границами, внутри которых наблюдается развитая дислокационная структура. Внутри деформированных фрагментов располагаются выделения округлой формы размером от ~40 до 150 нм.

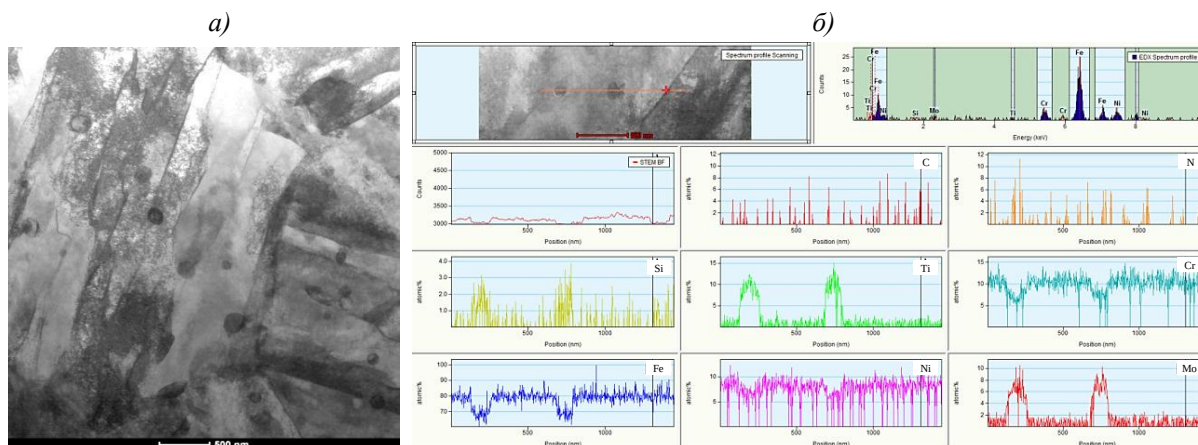


Рис. 4. Субзеренная структура стали ВНС-17-УП после закалки с 900 °С (а) и профиль распределения легирующих элементов вдоль линий, пересекающих частицы фаз (б)

Структура сплава после закалки с 900 °С и старения при 520 °С в течение 2 ч состоит из разориентированных фрагментов, разделенных малоугловыми границами, внутри которых отмечена развитая дислокационная структура. Участки с одинаково ориентированными фрагментами образуют зерна, разделенные высокоугловыми границами (рис. 5, а). Внутри фрагментов наблюдаются мартенситные пластины толщиной ~40 нм. Внутри деформированных фрагментов располагаются выделения округлой формы размерами ~150 и ~50 нм. Частицы размером ~50 нм обогащены С, Ti, N и Mo (рис. 5, в), размером ~150 нм – Si, Ti, N и Mo (рис. 5, г). Исследования распределения химических элементов по линии, пересекающей структурные составляющие, показали, что матрица содержит элементы, характерные для стали ВНС-17-УП, а флуктуации состава на профиле распределения элементов наблюдаются только при пересечении границы «фаза–матрица» (рис. 5).

Состав и морфология фаз исследованы методами темнопольной микроскопии. Показано, что после применения комплексных режимов термообработки (закалка с 900 °С и старение при 520 °С в течение 2 ч; закалка с 900 °С и старение при 560 °С в течение 2 ч) выделяются частицы дисперсной фазы Ni_3Ti размером ~20 нм (рис. 6, а, б). Частицы имеют игольчатую форму и равномерно распределены по объему субзерна. Наблюдаются частицы, ориентированные в определенных направлениях, что свидетельствует о существовании четкого ориентационного соотношения между фазой и матрицей. Выделения фазы Ni_3Ti также присутствуют на субграницах, местами образуя равномерные цепочки. Однако морфологически данные частицы отличаются от выделений в объеме зерна и имеют округлую неопределенную форму (рис. 6). Размер зернограницных выделений составляет 30–40 нм. Исследования распределения химических элементов по линии, пересекающей частицы дисперсной фазы, подтверждают наличие в составе Ni и Ti (рис. 6, в).

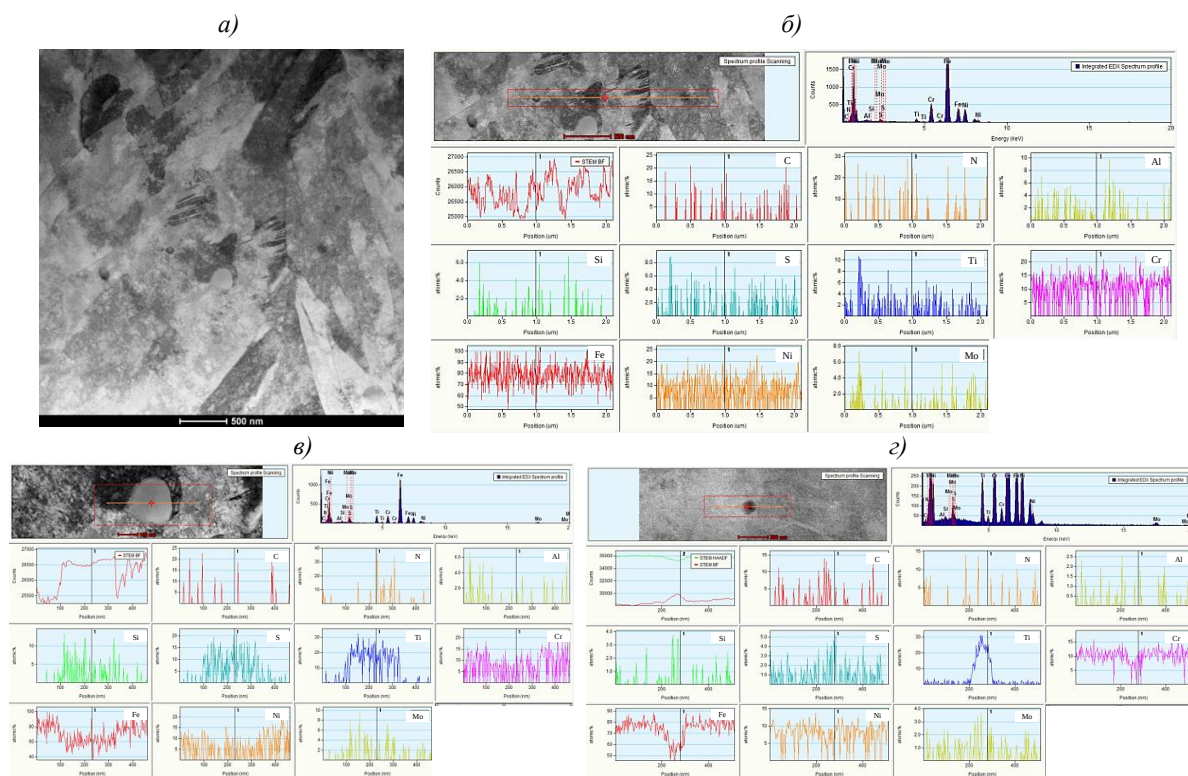


Рис. 5. Структура стали ВНС-17-УП после закалки с 900 °С и старения при 520 °С в течение 2 ч: *а* – граница зерна и участок с пластинами мартенсита; *б*, *в*, *г* – профили распределения легирующих элементов вдоль линий, пересекающих частицы фаз

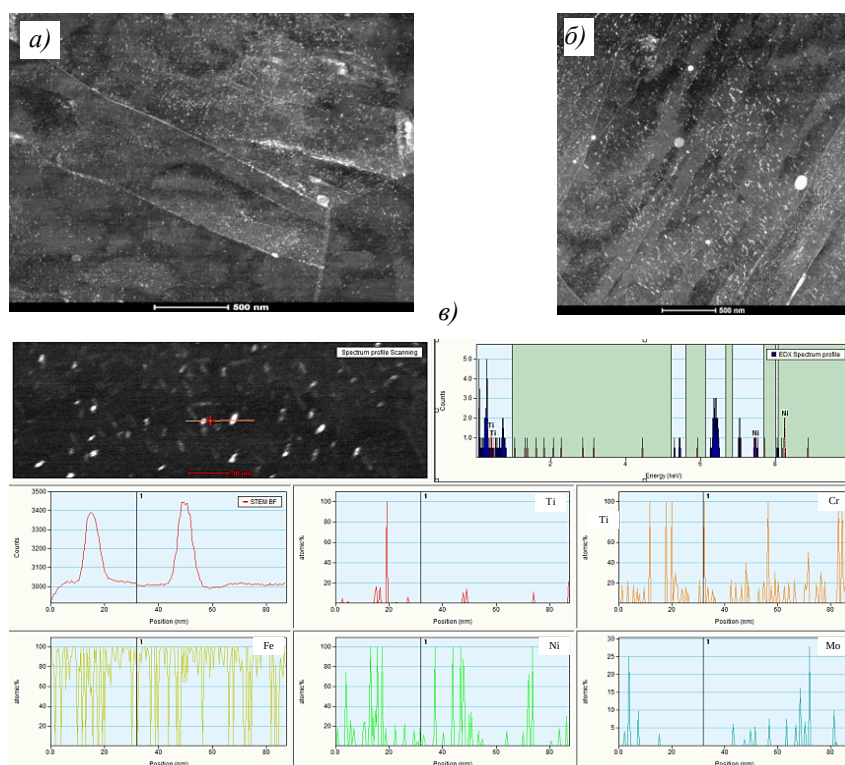


Рис. 6. Темнопольное изображение частиц фазы Ni_3Ti в стали ВНС-17-УП после закалки с 900 °С и старения при 520 °С в течение 2 ч (*а*), после закалки с 900 °С и старения при 560 °С в течение 2 ч (*б*) и профили распределения легирующих элементов вдоль линий, пересекающих частицы фаз Ni_3Ti (*в*)

Мартенситостареющая сталь ВНС-17-УП характеризуется наиболее высоким уровнем прочностных свойств с сохранением высокой пластичности после закалки с 900 °С. При этой же температуре наблюдаются минимальный размер зерна и соответствующие ему баллы, а также дисперсная мартенситная структура. Например, при закалке с температуры 1200 °С отмечена грубая мартенситная структура, организованная в пакеты однонаправленных пластин. После старения при температурах 480 и 500 °С в течение 2 ч сталь обладает повышенной прочностью по сравнению с исходной структурой и пластичностью 1,6 и 1,2 % соответственно, карбонитриды распределяются преимущественно по границам, что ведет к охрупчиванию материала. Благоприятное распределение карбонитридов преимущественно внутри зерна характерно для температур старения в диапазоне 520–560 °С. Сочетание закалки и старения приводит к дополнительному упрочнению за счет распада твердого раствора с выделением дисперсной интерметаллидной фазы Ni_3Ti . Подход к выбору температур закалки и старения для формирования комплексного режима основан на данных анализа микроструктуры и механических свойств стали. Следовательно, для отработки комплексного режима выбраны температуры старения 520 и 560 °С и температура закалки 900 °С.

Комплексные режимы термообработки обеспечивают равномерное выделение дисперсной интерметаллидной фазы Ni_3Ti внутри зерен с высокой плотностью и на границах субзерен. Для обоих режимов характерно равномерное распределение частиц фазы Ni_3Ti по объему. На приведенных снимках из-за различной ориентации субзерен наблюдаются участки структуры, где частицы не находятся в отражающем положении и, следовательно, не видны.

Плотность выделения и дисперсность частиц больше для состояния сплава после закалки с 900 °С и старения при 520 °С в течение 2 ч. Соотношение толщины к длине частиц игольчатой формы фазы Ni_3Ti больше для состояния сплава после закалки с 900 °С и старения при 560 °С в течение 2 ч. С повышением температуры старения происходит интенсификация распада твердого раствора с огрублением выделяющихся фаз, что может приводить к снижению уровня механических свойств сплава.

Таким образом, формирование комплекса свойств (прочность 1600 МПа, пластичность 8 %) может быть обусловлено высокой плотностью и равномерностью выделения фазы Ni_3Ti (табл. 2).

Таблица 2

Механические свойства при растяжении и твердость проволоки из стали ВНС-17-УП

Термообработка	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение δ_{100} , %	Твердость HRC
Закалка с 900 °С и старение при 520 °С в течение 2 ч	1620	8,0	53
Закалка с 900 °С и старение при 560 °С в течение 2 ч	1500	8,0	48

Заключения

Показано, что увеличение температуры закалки образцов проволоки из стали ВНС-17-УП с 900 до 1200 °С приводит к изменению размера зерна с 10–11 до 3 баллов при сохранении уровня механических свойств: предел прочности 1040 МПа, пластичность 5 %, твердость 30 HRC. Температура закалки 900 °С обеспечивает размер зерна, соответствующий 10–11 баллам, и прочность 1040 МПа.

Показано, что в диапазоне температур старения 480–600 °С в образцах нагартванной проволоки изменяется характер распределения карбонитридных включений. При уменьшении температуры старения с 600 до 480 °С предел прочности достигает 1980–2010 МПа. Температуры старения в диапазоне 520–560 °С обеспечивают равномерное распределение множественных мелких карбонитридов преимущественно внутри зерна.

Методами просвечивающей микроскопии показано, что упрочнение стали ВНС-17-УП без потери пластичности обусловлено высокодисперсным, равномерным распадом с образованием частиц фазы Ni_3Ti при применении термообработки, сочетающей закалку с $900\text{ }^\circ\text{C}$ и старение при $520\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Список источников

1. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочные мартенситностареющие стали. М.: Металлургия, 1970. 224 с.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. док. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
4. Кондратов В.М. Деформация мартенситностареющих сталей при термической обработке // Металловедение и термическая обработка. 1972. № 10. С. 15–19.
5. Агбалян С.Г., Симонян В.А. Обзор особенностей, методов производства и перспектив использования мартенситно-стареющих сталей // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 8. С. 1–12.
6. Кондратов В.М., Потехин Б.А. Упрочнение дисперсионно-твердеющих сталей при старении // Тез. докл. конф. «Новые металлы в народном хозяйстве». Киров: Киров. политех. ин-т, 1969. С. 92–101.
7. Севальнев Г.С., Якушева Н.А., Коробова Е.Н., Дульнев К.В. Исследование кинетики диффузионного насыщения высокохромистых сталей мартенситного класса после различных видов химико-термической обработки // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.
8. Бодяко М.Н., Астапчук С.А., Ярошевич Г.Б. Мартенситно-стареющие стали. Минск: Наука и Техника, 1976. 246 с.
9. Грачева А.В., Костромин С.В., Салова Н.В., Шестакова М.А., Толстых И.А. Исследование структуры и свойств мартенситностареющей стали после упрочняющей термообработки // Современные материалы, техника и технологии. 2015. № 3 (3). С. 69–72.
10. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситностареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 81–84.
11. Моисеенков В.В., Севальнев Г.С., Волков Р.Б., Дульнев К.В., Левин Е.А. Применение метода ротационнойковки для получения прутков из высокоазотистой стали ВНС-78 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-3-15.
12. Гриб В.В., Лазарев Г.Е. Лабораторные испытания материалов на трение и износ. М.: Наука, 1968. 139 с.
13. Кондратов В.М., Потехин Б.А. Особенности упрочнения Fe–Cr–Ni дисперсионно-твердеющей стали // Металловедение и термическая обработка. 1971. № 1. С. 17–20.
14. Tavaresa S.S.M., Abreub H.F.G., Netoc J.M. et al. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 358. P. 152–156.
15. Садовский В.Д., Малышев К.А., Сазонов Б.Г. Фазовые и структурные превращения при нагреве стали. М.: Металлургиздат, 1957. 118 с.
16. Перкас М.Д. Структура, свойства и области применения высокопрочных мартенситностареющих сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 1985. № 5. С. 23–33.

References

1. Perkas M.D., Kardonsky V.M. *High-strength maraging steels*. Moscow: Metallurgiya, 1970, 224 p.
2. 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.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*; in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
4. Kondratov V.M. Deformation of maraging steels during heat treatment. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka*, 1972, no. 10, pp. 15–19.
5. Agbalyan S.G., Simonyan V.A. Review of features, production methods and prospects for the use of maraging steels. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*, 2022, no. 8, pp. 1–12.
6. Kondratov V.M., Potekhin B.A. Strengthening of dispersion-hardening steels during aging. *Reports conf. «New metals in the national economy»*. Kirov: Kirov Polytech. Institute, 1969, pp. 92–101.
7. Sevalnev G.S., Yakusheva N.A., Korobova E.N., Dulnev K.V. Study of the diffusion saturation kinetics of high-chromium carbon steels of the martensitic class after various types of chemical-heat treatment. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.
8. Bodyako M.N., Astapchuk S.A., Yaroshevich G.B. *Maraging steels*. Minsk: Science and Technology, 1976, 246 p.
9. Gracheva A.V., Kostromin S.V., Salova N.V., Shestakova M.A., Tolstykh I.A. Study of the structure and properties of maraging steel after hardening heat treatment. *Sovremennyye materialy, tekhnika i tehnologii*, 2015, no. 3 (3), pp. 69–72.
10. Markova E.S., Pokrovskaya N.G., Shalkevich A.B., Gromov V.I. Maraging became – new perspective materials for GTE shaft. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 5, pp. 81–84.
11. Moiseenkov V.V., Sevalnev G.S., Volkov R.B., Dulnev K.V., Levin E.A. Application of the rotational forging method for the production of bars from high-nitrogen steel VNS-78. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (69), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-3-15.
12. Grib V.V., Lazarev G.E. *Laboratory testing of materials for friction and wear*. Moscow: Nauka, 1968, 139 p.
13. Kondratov V.M., Potekhin B.A. Features of hardening of Fe–Cr–Ni dispersion-hardening steel. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka*, 1971, no. 1, pp. 17–20.
14. Tavares S.S.M., Abreub H.F.G., Netoc J.M. et al. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 358, pp. 152–156.
15. Sadovsky V.D., Malyshev K.A., Sazonov B.G. *Phase and structural transformations when heating steel*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 118 p.
16. Perkas M.D. Structure, properties and areas of application of high-strength maraging steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1985, no. 5, pp. 23–33.

Информация об авторах

Алексеева Мария Сергеевна, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Слободской Павел Антонович, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лукина Ева Александровна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Якушева Наталья Александровна, заместитель начальника НИО, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Natalia A. Yakusheva, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.01.2024.

The article was submitted 18.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 11.01.2024.

Научная статья

УДК 66.067.124

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-13-22

**ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ
ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*. Часть 2***Г.И. Дейнега¹, И.Г. Кузьмина¹, О.Н. Битюцкая¹, А.Р. Нарский¹*

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

Аннотация. Во второй части исследования, проведенного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, рассматривается технология изготовления пенокерамических фильтров, предназначенных для очистки расплава от неметаллических включений. Проведено опробование образцов фильтров на основе оксидов алюминия (III) и циркония (IV) при переплаве и разливе жаропрочных сплавов ЖС6У-VI и ВХ4Л-VI с использованием вакуумной индукционной печи. Оценена загрязненность и изучен химический состав сплавов после фильтрации, проведены испытания физико-механических свойств. Установлено полное соответствие свойств изготовленных фильтров требованиям отраслевого стандарта.

Ключевые слова: пенокерамические фильтры, литейное производство, жаропрочные сплавы, керамическая суспензия, огнеупоры, механические свойства, оксид циркония (IV)

Для цитирования: Дейнега Г.И., Кузьмина И.Г., Битюцкая О.Н., Нарский А.Р. Пенокерамические фильтры на основе отечественных огнеупорных материалов. Часть 2 // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-13-22.

Scientific article

**FOAM CERAMIC FILTERS BASED
ON DOMESTIC REFRACTORY MATERIALS. Part 2***G.I. Deynega¹, I.G. Kuzmina¹, O.N. Bityutskaya¹, A.R. Narsky¹*

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 research conducted at the Kurchatov Institute Research Center – VIAM is devoted to the technology of manufacturing foam ceramic filters for cleaning the melt from non-metallic inclusions. In this part of the work, samples of filters based on aluminum oxide (III) and zirconium oxide (IV) were tested during remelting and casting of superalloys ZhS6U-VI and VX4L-VI on a vacuum induction furnace. The contamination was assessed and the chemical composition of the alloys after filtration was studied, and tests for mechanical properties were carried out. The full compliance of the properties with the requirements of the industry standard has been determined.

Keywords: foam ceramic filters, foundry production, superalloys, ceramic suspension, refractories, mechanical properties, zirconium (IV) oxide

For citation: Deynega G.I., Kuzmina I.G., Bityutskaya O.N., Narsky A.R. Foam ceramic filters based on domestic refractory materials. Part 2. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-13-22.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 11 (129), 2023.

Введение

Широко применяемые в ряде областей техники современные газотурбинные двигатели обладают повышенным ресурсом работы и надежностью. Для изготовления ответственных деталей турбин применяют никелевые жаропрочные сплавы, обладающие целым комплексом уникальных свойств, которые позволяют обеспечить высокие требования по уровню технических и эксплуатационных характеристик. Разработка составов жаропрочных сплавов и технологии их производства входит в число приоритетных задач, стоящих перед НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [1–4].

Для получения качественных литых деталей требуется, в частности, минимизация уровня таких вредных примесей, как неметаллические включения, образующиеся при взаимодействии растворенных в металле кислорода и азота с составляющими расплава [5, 6]. Для рафинирования применяют различные типы фильтров, наиболее эффективными среди которых являются пенокерамические фильтры. Их структура позволяет задерживать мелкие включения, уменьшать турбулентность потока жаропрочного сплава, способствуя ее снижению и улучшению качества металла [7].

Пенокерамические фильтры изготавливают нанесением на полимерную модель (матрицу из ретикулированного полиуретана) нескольких слоев керамической суспензии с последующей сушкой и выжиганием полимера в процессе обжига в электрических печах по определенным технологическим режимам. Обычно фильтры устанавливают в литейные желоба или металлоприемники (рис. 1).

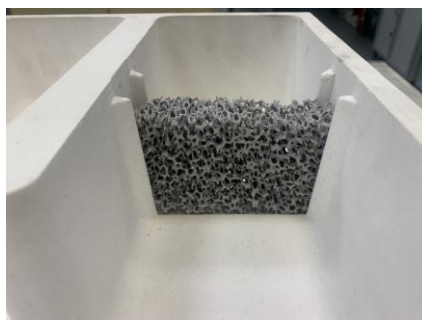


Рис. 1. Металлоприемник с установленным пенокерамическим фильтром

Эффективность применения пенокерамических фильтров оценивают по степени загрязненности сплавов неметаллическими включениями, а также по уровню свойств сплавов после фильтрования [8, 9].

Как в Российской Федерации, так и за рубежом широко проводятся научные исследования в области технологии фильтрационного рафинирования при литье жаропрочных сплавов, в том числе при применении пенокерамических фильтров [10–18].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проведено исследование, посвященное технологии изготовления пенокерамических фильтров на основе огнеупорных оксидов с использованием отечественных материалов [19]. Результаты работы нацелены на решение проблемы импортозамещения, так как прежде для данной цели в серийном производстве применяли исключительно импортные фильтры из Германии и Великобритании.

В первой части данной научно-исследовательской работы изготовлено несколько экспериментальных образцов пенокерамических фильтров типа ПФ-1, ПФ-2 и ПФ-3. Оценен уровень их физико-механических свойств (разрушающее усилие на сжатие при приложении двустороннего давления по одной оси) в соответствии с ГОСТ 4071.2–2021 и общей пористости с помощью кажущейся плотности и геометрических

параметров образцов в соответствии с ГОСТ 24468–2020. Предварительно проведены следующие эксперименты:

- анализ параметров технологического процесса изготовления керамических суспензий на основе микропорошков оксида алюминия (III) Al_2O_3 и оксида циркония (IV) ZrO_2 и связующих на водной основе;
- подбор гранулометрического состава, приводящего к минимальной усадке готового изделия;
- проработка технологии нанесения суспензии на полиуретановую модель. Выяснено, что все образцы пенокерамических фильтров полностью соответствуют требованиям поставленного технического задания [20].

Материалы и методы

Требования к материалам, применяемым для изготовления пенокерамических фильтров, приведены в первой части данной работы; там же перечислены методы исследования их свойств [20]. Необходимо добавить, что также проведены следующие исследования: методами атомно-эмиссионного, масс-спектрометрического и газового анализов оценена загрязненность сплавов неметаллическими включениями и проанализирован химический состав сплавов.

Оценку неметаллических включений проводили на шлифах на оптическом микроскопе при просмотре всей площади нетравленного шлифа при увеличении $\times 200$. Чистоту материала шлифов оценивали по следующим видам неметаллических включений: плены, шлаковые глобулы, нитридные кластеры.

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

Результаты и обсуждение

Выплавка жаропрочных сплавов, анализ их загрязненности неметаллическими включениями и изучение химического состава до фильтрации

На следующем этапе исследования в вакуумной индукционной печи проведена выплавка жаропрочных сплавов марок ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ, предназначенных для последующей фильтрации от неметаллических включений и оценки комплекса свойств. Запланированы также следующие исследования: оценка загрязненности сплавов неметаллическими включениями, проведение анализа химического состава сплавов, включая определение содержания кислорода, азота и циркония до фильтрации.

Выплавку сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ производили из 100 % переплава отходов литейного производства моторостроительных предприятий. Режим выплавки определен технологической инструкцией «Производство литых прутковых заготовок из жаропрочных сплавов марок ЖС6У-ВИ, ВЖЛ12У-ВИ, ЖС6К-ВИ, ЖСЗДК-ВИ, ЖС32-ВИ, ЖС26-ВИ, ВХ4Л-ВИ, ВЖЛ12Э-ВИ в вакуумных индукционных печах с применением 100 % литейных отходов».

Проведено разовое исследование сплавов марок ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ на неметаллические включения до фильтрации.

Классификацию по чистоте проводили путем подсчета количества неметаллических включений на площади 315 мм^2 с учетом рейтингового коэффициента (K) для каждого вида включений. Итоговый балл чистоты K_{Σ} определяли суммированием коэффициентов. Результаты оценки неметаллических включений представлены в табл. 1.

Неметаллические включения, обнаруженные в исследованных образцах, представлены на рис. 2.

Таблица 1

**Оценка загрязненности образцов жаропрочных никелевых сплавов
неметаллическими включениями до фильтрации**

Сплав	Условный номер образца	Рейтинговый балл чистоты для			Итоговый балл чистоты K_{Σ}	Средний итоговый балл чистоты
		плен	шлаковых глобулей	нитридных кластеров		
ЖС6У-ВИ	1	2,25	6,00	Не обнаружены	8,25	7,5
	2	2,25	4,50		6,75	
ВХ4Л-ВИ	3	0,25	18,50		18,75	16,87
	4	0,75	14,25		15,00	

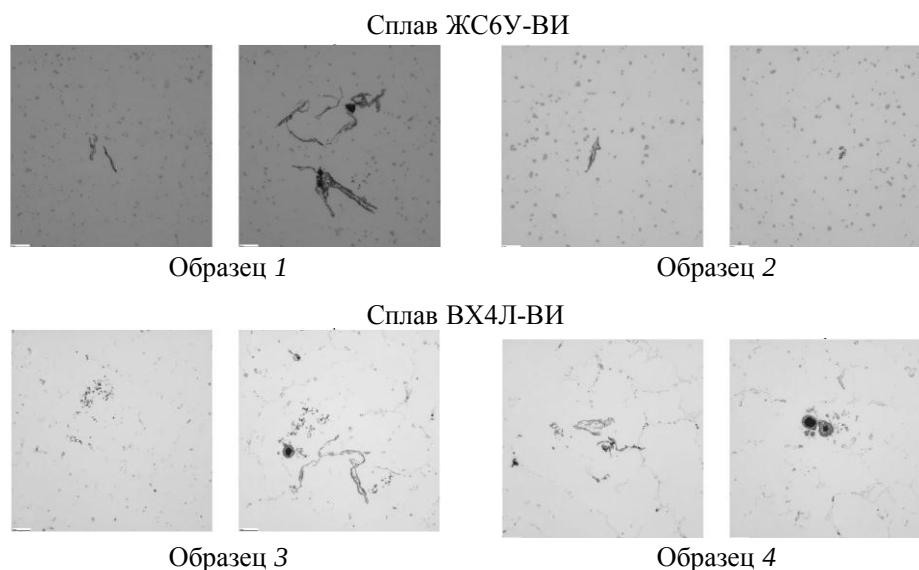


Рис. 2. Неметаллические включения ($\times 200$) в образцах без травления из жаропрочных никелевых сплавов до фильтрации

Для изучения химического состава жаропрочных сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ на предмет химического взаимодействия пенокерамических фильтров с образованием новых фаз проведены атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический и газовый анализы сплавов до фильтрации.

Поскольку выплавку жаропрочных никелевых сплавов проводили исключительно из литейных отходов, то результаты анализа показали наличие большого количества неметаллических включений.

Результаты исследования химического состава показали соответствие полученных жаропрочных сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ требованиям ОСТ1 90126–85 (с Изменениями 1–11).

*Опробование образцов пенокерамических фильтров при переплаве
и разливке жаропрочных сплавов в вакуумной индукционной печи*

Опробование пенокерамических фильтров на основе отечественных оксидных материалов проводили в вакуумной индукционной печи по определенному режиму в соответствии с технологической инструкцией.

По результатам опробования образцов изготовленных фильтров проведен анализ на неметаллические включения. В табл. 2 представлены результаты оценки неметаллических включений.

Таблица 2

Оценка загрязненности образцов жаропрочных никелевых сплавов неметаллическими включениями после фильтрации

Сплав	Условная маркировка образца	Рейтинговый балл чистоты для			Итоговый балл чистоты K_{Σ}	Средний итоговый балл чистоты
		плен	шлаковых глобул	нитридных кластеров		
ЖС6У-ВИ	A	Не обнаружены	4,25	Не обнаружены	4,25	4,87
	K		4,50		4,50	
	S		5,75		6,00	
	Zr		4,50		4,75	
ВХ4Л-ВИ	A	Не обнаружены	7,25		7,25	4,31
	K		4,00		4,00	
	S		4,00		4,00	
	Zr		2,00		2,00	

Неметаллические включения, обнаруженные в исследованных образцах, представлены на рис. 3.

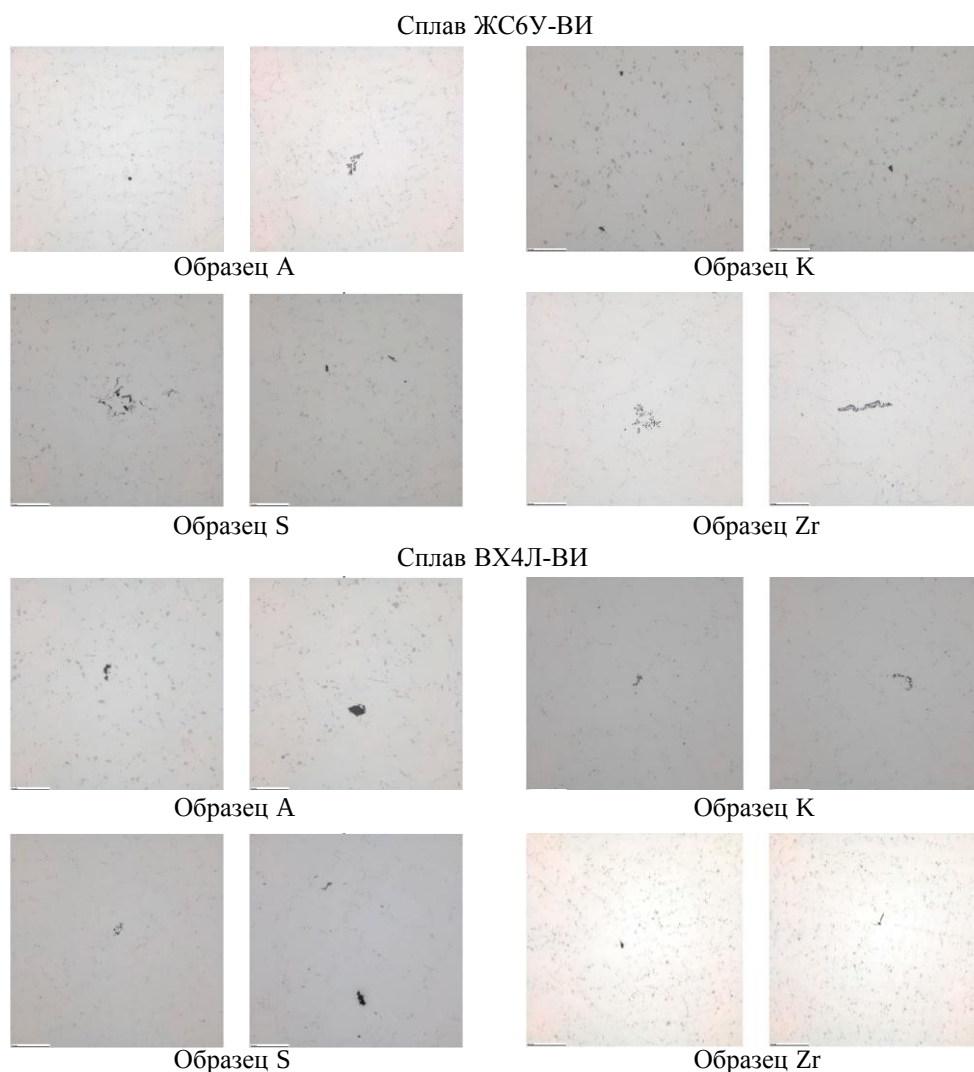


Рис. 3. Неметаллические включения ($\times 200$) в образцах без травления из жаропрочных никелевых сплавов после фильтрации

Использование пенокерамических фильтров производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при разливке сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ обеспечило чистоту сплава не хуже, чем с применением серийно применяемого импортного пенокерамического фильтра.

Для изучения сравнительной оценки химического состава сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ на предмет химического взаимодействия пенокерамических фильтров с образованием новых фаз определен химический состав сплавов после проведения фильтрации. Образования новых фаз не выявлено, химический состав сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ соответствовал требованиям ОСТ1 90126–85.

Образцы из жаропрочных никелевых сплавов испытаны на растяжение (удлинение δ_5) и ударную вязкость (только для сплава ВХ4Л-ВИ). Результаты испытаний представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты испытаний на растяжение образцов жаропрочных никелевых сплавов при температуре 20 °С после фильтрации

Сплав	Условная маркировка образца	σ_b , Н/мм ²	Относительное удлинение δ_5 , %
ЖС6У-ВИ	A	1040	7,0
	K	1020	6,4
	S	1050	8,2
	Zr	1070	8,4
ОСТ1 90126–85 (с Изменениями 1–11)		≥ 830	≥ 3
ВХ4Л-ВИ	A	910	13
	K	1030	17
	S	940	19
	Zr	980	18,5
ОСТ1 90126–85 (с Изменениями 1–11)		≥ 780	≥ 4

Таблица 4

Результаты испытаний на ударную вязкость жаропрочного никелевого сплава ВХ4Л-ВИ

Условная маркировка образца	Ширина образца, мм	Высота рабочего сечения, мм	Площадь поперечного сечения, см ²	Энергия разрушения, Дж	KCU, Дж/см ²
A	10,01	8,05	0,81	27,1	34
K	10,01	8,00	0,80	27,8	35
S	10,00	8,00	0,80	16,5	21
Zr	10,01	8,05	0,81	24,6	31
ОСТ1 90126–85 (с Изменениями 1–11)					20

При испытании образцов сплавов на длительную прочность (τ_p) все образцы сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ сняты до разрушения, простояв 45 ч при температуре 975 °С и нагрузке 226 Н/мм² и температуре 800 °С и нагрузке 206 Н/мм².

Установлено соответствие механических показателей сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ требованиям отраслевого стандарта.

Проведенные работы позволили составить технологическую инструкцию «Изготовление пенокерамических фильтров», которая включает требования к применяемым исходным материалам, оптимальному гранулометрическому составу и технологическим параметрам изготовления пенокерамических фильтров типа ПФ-1, ПФ-2 и ПФ-3.

*Изготовление и проведение испытаний партии
пенокерамических фильтров из микропорошков оксидов
 Al_2O_3 и ZrO_2 и связующих на водной основе*

В соответствии с разработанной технологической инструкцией изготовлена партия пенокерамических фильтров. Образцы фильтров испытали на прочность и пористость: прочность на сжатие составила от 2,19 до 4,06 МПа, что превосходит требование технического задания более чем в 3 раза; пористость составляет от 81 до 88 %, что также соответствует требованиям технического задания (не менее 75 %).

В вакуумной печи провели плавку сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ с применением при их разливке пенокерамических фильтров из отечественных оксидных материалов на основе Al_2O_3 и ZrO_2 производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, а также иностранных фильтров на основе ZrO_2 , используемых в серийном производстве литой прутковой заготовки. Затем проведены сравнительная оценка загрязненности сплавов неметаллическими включениями и анализ химического состава сплавов до и после фильтрации, а также выполнены механические испытания.

Заключения

Подтверждено, что использование пенокерамических фильтров производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при разливке жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ позволяет снизить количество неметаллических включений в расплаве до уровня импортного серийно применяемого пенокерамического фильтра зарубежного производства.

Для повторной сравнительной оценки составов сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ на предмет химического взаимодействия пенокерамических фильтров с образованием новых фаз после фильтрации проведено определение химического состава сплавов методами атомно-эмиссионного, масс-спектрометрического и газового анализов.

Подтверждено отсутствие взаимодействия фильтров со сплавами с образованием новых фаз; химический состав сплавов ЖС6У-ВИ и ВХ4Л-ВИ соответствовал требованиям отраслевого стандарта.

По результатам повторных физико-механических испытаний образцов сплавов после фильтрации с применением пенокерамических фильтров установлено соответствие требованиям отраслевого стандарта «Сплавы жаропрочные литейные вакуумной выплавки».

При опробовании все пенокерамические фильтры выдержали термический удар без разрушения и сохранили пропускную способность, поэтому они рекомендованы к применению при изготовлении литой прутковой заготовки:

- фильтр типа ПФ-1 на основе Al_2O_3 – для сплавов на основе никеля;
- фильтры типа ПФ-2 и ПФ-3 на основе композиционного материала и ZrO_2 – для хромоникелевых сплавов и сплавов на основе никеля.

Разработана технология изготовления пенокерамических фильтров на основе оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 с использованием отечественных материалов. Выпущены также технические условия «Фильтры пенокерамические», содержащие структурные свойства, методики проведения испытаний и правила приемки пенокерамических фильтров типа ПФ-1, ПФ-2 и ПФ-3.

Таким образом, фильтрация через разработанные пенокерамические фильтры из отечественных материалов существенно снижает содержание неметаллических включений в готовом металле, что обеспечивает улучшенное качество литых деталей из жаропрочных сплавов.

Разработка в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ технологии изготовления пенокерамических фильтров на основе огнеупорных оксидов позволит провести импортозамещение серийно применяемых фильтров при изготовлении литой прутковой заготовки из жаропрочных сплавов. Кроме того, основными потенциальными потребителями разработанной технологии являются предприятия АО «ОДК».

Список источников

1. Каблов Е.Н., Шомполов Е.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каюмов Р.Г. Организация производства литых прутковых (шихтовых) заготовок из никелевых литейных жаропрочных сплавов // *Электromеталлургия*. 2007. № 1. С. 2–5.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. № SP2. С. 68–78.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
4. Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А. Обзор перспективных высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлических материалов для производства газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 19.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
5. Коровин В.А., Леушин И.О., Беляев С.В., Демченко А.И., Хацько М.С., Панов А.Г. Влияние фильтрационного рафинирования на микроструктуру и механические свойства сплава ВЖ-159 // *Технология металлов*. 2023. № 9. С. 2–7.
6. Демченко А.И., Рябцев А.И., Коровин В.А., Беляев С.В., Леушин И.О. Влияние фильтрации на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава ЭП-648-ВИ // *Технология металлов*. 2019. № 9. С. 2–5.
7. Демченко А.И., Коровин В.А., Леушин И.О., Беляев С.В. Влияние фильтрации расплава на структуру сплава ЭП-718 // *Металлургия машиностроения*. 2019. № 5. С. 12–15.
8. Стариков Д.Г., Вьюшков В.Н., Карсанова Л.Г., Бер Л.Б. Фильтрация расплавов при производстве жаропрочных никелевых сплавов методом вакуумной индукционной плавки // *Технология легких сплавов*. 2020. № 1. С. 70–78.
9. Коровин В.А., Леушин И.О., Демченко А.И., Калмыков А.А. Оценка эффективности фильтрации жаропрочного металла через пенокерамический фильтр на примере сплава Inconel-718, выплавленного в условиях ПАО «РУСПОЛИМЕТ» // *Литейщик России*. 2021. № 4. С. 7–11.
10. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.
11. Сидоров В.В., Исходжанова И.В., Ригин В.Е., Фоломейкин Ю.И. Оценка эффективности фильтрации при разливке сложнолегированного никелевого расплава // *Электromеталлургия*. 2011. № 11. С. 17–21.
12. Демченко А.И., Шевяков В.Ф., Коровин В.А., Беляев С.В., Гущин В.Н. Повышение качества никелевого сплава фильтрацией через пенокерамический фильтр // *Литейщик России*. 2019. № 6. С. 29–33.
13. Староверов Ю.С., Чернов Ю.А. Применение пенокерамических фильтров в литейном и сталеплавильном производстве за рубежом // *Огнеупоры*. 1992. № 1. С. 38–40.
14. Офицеров А.А., Заволоснов Б.С. Пенокерамические фильтры для фильтрации жаропрочных никелевых сплавов // *Литейное производство*. 1993. № 4. С. 19–20.
15. Тэн Э.Б., Воеводина М.А. Фильтрование расплава высокопрочного чугуна // *Литейное производство*. 1993. № 7. С. 5–8.

16. Дибров И.А., Козлов А.В. Разработки в области плавки, заливки, модифицирования и рафинирования литейных сплавов // Литейное производство. 2000. № 6. С. 24–26.
17. Дубровин В.К. Повышение качества отливок из жаропрочных сплавов путем фильтрационной очистки // Вестник ЮУрГУ. Сер.: Металлургия. 2008. № 24. С. 55–59.
18. Демченко А.И., Шевяков В.Ф., Коровин В.А., Беляев С.В., Гушин В.Н., Леушин И.О. Рафинирование никелевых сплавов с применением пенокерамических фильтров // Заготовительные производства в машиностроении. 2020. Т. 18. № 6. С. 243–246.
19. Ечин А.Б., Дейнега Г.И., Нарский А.Р. Новые разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области материалов для литейных процессов жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ. 2023. № 8 (126). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-13-24.
20. Дейнега Г.И., Кузьмина И.Г., Битюцкая О.Н., Нарский А.Р. Пенокерамические фильтры на основе отечественных огнеупорных материалов. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 11 (129). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-11-17-25.

References

1. Kablov E.N., Shompolov E.G., Sidorov V.V., Rigin V.E., Kayumov R.G. Organization of production of cast rod (charge) billets from nickel casting heat-resistant alloys. *Elektrometallurgiya*, 2007, no. 1, pp. 2–5.
2. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Sidorov V.V., Rigin V.E., Kablov D.E. Features of the technology of smelting and casting modern foundry high-heat-resistant nickel alloys. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mechanical engineering*, 2011, no. SP2, pp. 68–78.
3. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Min P.G. The metallurgical fundamentals for high quality maintenance of single crystal heat-resistant nickel alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
4. Echin A.B., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhny M.Yu., Surova V.A. Review of perspective high-temperature superalloys based on refractory non-metallic materials for production of gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 19, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
5. Korovin V.A., Leushin I.O., Belyaev S.V., Demchenko A.I., Khatsko M.S., Panov A.G. The influence of filtration refining on the microstructure and mechanical properties of the VZh-159 alloy. *Tekhnologiya metallov*, 2023, no. 9, pp. 2–7.
6. Demchenko A.I., Ryabtsev A.I., Korovin V.A., Belyaev S.V., Leushin I.O. The influence of filtration on the structure and properties of the heat-resistant nickel alloy EP-648-VI. *Tekhnologiya metallov*, 2019, no. 9, pp. 2–5.
7. Demchenko A.I., Korovin V.A., Leushin I.O., Belyaev S.V. The influence of melt filtration on the structure of the EP-718 alloy. *Metallurgiya mashinostroyeniya*, 2019, no. 5, pp. 12–15.
8. Starikov D.G., Vyushkov V.N., Karsanova L.G., Ber L.B. Filtration of melts in the production of heat-resistant nickel alloys using vacuum induction melting. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2020, no. 1, pp. 70–78.
9. Korovin V.A., Leushin I.O., Demchenko A.I., Kalmykov A.A. Evaluation of the efficiency of filtration of heat-resistant metal through a ceramic foam filter using the example of the Inconel-718 alloy, smelted under the conditions of PJSC RUSPOLYMET. *Liteyshchik Rossii*, 2021, no. 4, pp. 7–11.
10. Babashov V.G., Varrik N.M., Karaseva T.A. Porous ceramic for filtration of metal melts and hot gases (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 6. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.
11. Sidorov V.V., Iskhodzhanova I.V., Rigin V.E., Folomeikin Yu.I. Evaluation of filtration efficiency when casting complex-alloyed nickel melt. *Electrometallurgiya*, 2011, no. 11, pp. 17–21.
12. Demchenko A.I., Shevyakov V.F., Korovin V.A., Belyaev S.V., Gushchin V.N. Improving the quality of nickel alloy by filtration through a ceramic foam filter. *Liteyshchik Rossii*, 2019, no. 6, pp. 29–33.

13. Staroverov Yu.S., Chernov Yu.A. The use of ceramic foam filters in foundries and steelmaking abroad. *Ogneupory*, 1992, no. 1, pp. 38–40.
14. Ofitserov A.A., Zavolosnov B.S. Foam ceramic filters for filtration of heat-resistant nickel alloys. *Liteynoe proizvodstvo*, 1993, no. 4, pp. 19–20.
15. Ten E.B., Voevodina M.A. Filtration of high-strength cast iron melt. *Liteynoe proizvodstvo*, 1993, no. 7, pp. 5–8.
16. Dibrov I.A., Kozlov A.V. Developments in the field of melting, pouring, modifying and refining foundry alloys. *Liteynoe proizvodstvo*, 2000, no. 6, pp. 24–26.
17. Dubrovin V.K. Improving the quality of castings from heat-resistant alloys by filtration cleaning. *Vestnik YUUrGU. Ser. Metallurgy*, 2008, no. 24, pp. 55–59.
18. Demchenko A.I., Shevyakov V.F., Korovin V.A., Belyaev S.V., Gushchin V.N., Leushin I.O. Refining of nickel alloys using ceramic foam filters. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyenii*, 2020, vol. 18, no. 6, pp. 243–246.
19. Echin A.B., Deynega G.I., Narsky A.R. New developments of NRC «Kurchatov Institute» – VIAM in the field of materials for casting processes of superalloys. *Trudy VIAM*, 2023, no. 8 (126), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-13-24.
20. Deynega G.I., Kuzmina I.G., Bityutskaya O.N., Narsky A.R. Foam ceramic filters based on domestic refractory materials. Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 11 (129), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-11-17-25.

Информация об авторах

Дейнега Григорий Иванович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузьмина Ирина Григорьевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Битюцкая Ольга Николаевна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Irina G. Kuzmina, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga N. Bityutskaya, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey R. Narsky, Leading Engineer, 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.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-23-33

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

Е.В. Степанова¹, Ю.А. Ивахненко¹, В.Г. Максимов¹, А.В. Истомин¹

Аннотация. Представлены результаты исследований нескольких марок частично гидролизованного поливинилового спирта. Исследованы реологические характеристики (зависимость вязкости от температуры и энергия активации вязкого течения) водных растворов полимера. Методом оптической микроскопии определена полнота растворения поливинилового спирта. Выявлены характерные для каждого способа растворения и типа полимера виды присутствующих в растворе инородных частиц. Установлено, что для получения технологически оптимальных растворов необходимо использовать поливиниловый спирт с относительно низкой молекулярной массой.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, низкомолекулярный полимер, высокомолекулярный полимер, реологические характеристики, вязкость, энергия активации

Для цитирования: Степанова Е.В., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г., Истомин А.В. Исследование технологически значимых физических свойств различных марок поливинилового спирта // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-23-33.

Scientific article

INVESTIGATION OF TECHNOLOGICALLY SIGNIFICANT PHYSICAL PROPERTIES OF VARIOUS BRANDS OF POLYVINYL ALCOHOL

E.V. Stepanova¹, Yu.A. Ivakhnenko¹, V.G. Maximov¹, A.V. Istomin¹

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 research on several brands of partially hydrolyzed polyvinyl alcohol. Rheological characteristics (dependence of viscosity on temperature and activation energy of flow) of aqueous polymer solutions are determined. The completeness of the dissolution of polyvinyl alcohol was determined by optical microscopy. The types of foreign particles present in the solution characteristic of each method of dissolution and type of polymer have been identified. It has been established that the use of polyvinyl alcohol with a relatively low molecular weight is required to obtain technologically optimal solutions.

Keywords: polyvinyl alcohol, low molecular weight polymer, high molecular weight polymer, rheological characteristics, viscosity, activation energy

For citation: Stepanova E.V., Ivakhnenko Yu.A., Maximov V.G., Istomin A.V. Investigation of technologically significant physical properties of various brands of polyvinyl alcohol. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-23-33.

Введение

Развитие многих отраслей промышленности (нефтехимической, медицинской, металлургической, текстильной и др.) сложно представить без применения волокнистых материалов [1–9]. Из всего многообразия разработанных волокон следует выделить волокна технического назначения, применяемые для получения углеродных и шовных материалов, а также волокнистых изделий с заданным временем деградации, устойчивых к воздействию разбавленных кислот, оснований и органических растворителей. Одним из видов сырья для получения волокна технического назначения является поливиниловый спирт (ПВС), что обусловлено особенностями строения его макромолекулярной цепи.

В последнее время в различных отраслях промышленности широко применяют полимерные композиционные материалы, армированные углеродными волокнами [10, 11]. Углеродные материалы, полученные из поливинилспиртовых прекурсоров, могут выступать в качестве альтернативного наполнителя наравне с традиционным углеродным волокном.

По химической природе ПВС относится к классу линейных, насыщенных, карбоцепных полимеров и обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая растворимость в воде, устойчивость к ультрафиолету и микроорганизмам, инертность к действию органических растворителей, разбавленных кислот и щелочей, биосовместимость, поэтому находит применение во многих отраслях промышленности. В частности, в химической промышленности полимер используют для получения волокон, пленок, клеев, лакокрасочных материалов, а также в полимераналогичных превращениях для создания новых высокомолекулярных соединений; в металлургии – как закалочную среду при производстве высокопрочных сталей; в приборостроительной сфере – для производства циклографических клише и различных печатных плат; в фармацевтике – для создания оболочек таблеток и капсул, а также в составе лекарственных сиропов и антисептических препаратов [12–14]; в хирургии – как растворимый шовный материал; в смеси с карбоксиметилцеллюлозой – для загущения и эмульгирования соусов и кремов [15].

Для удовлетворения всех производственных потребностей разработана линейка полимеров, обладающих различными свойствами (табл. 1) [16].

Таблица 1

Марки и области применения поливинилового спирта

Марка полимера	Область применения
6/1, 8/1, 11/2	Компонент светочувствительных копировальных растворов для изготовления цинкографских клише, отсчетных печатных форм и печатных плат
11/2	Компонент светочувствительных растворов для изготовления многослойных печатных плат методами попарного прессования и сквозной металлизации отверстий, для двусторонних печатных плат комбинированным позитивным методом
18/11	Пропиточный материал при изготовлении маслостойкой прочной полупрозрачной бумаги, в качестве стабилизатора при суспензионной полимеризации стирола и при изготовлении сополимерной дисперсии на основе винилацетата
6/1, 8/1, 16/1, 20/1	Связующий материал при изготовлении тонких формовочных порошков для керамики и стержневых смесей для литья
16/1, 18/11, 20/1	Для шлихтования волокон и пряжи из натуральных, искусственных, синтетических волокон, в качестве эмульгатора для приготовления эмульсий при перекисном отбеливании хлопчатобумажных швейных ниток
6/1, 8/1, 11/2, 16/1, 20/1, 40/2	Для синтеза поливинилацеталей в качестве эмульгатора и стабилизатора при эмульсионной полимеризации винилацетата и других мономеров
6/1, 8/1, 11/2, 16/1, 5/9	В производстве клеев, в чистом виде и в смеси с наполнителем для склеивания кожи, ткани, бумаги, для наклеивания этикеток
40/2 высший сорт	При изготовлении поляроидов
16/1, 20/1	Добавка для меловой суспензии

Особый интерес в области переработки и применения ПВС представляет получение волокна. В зависимости от условий обработки свежесформованное поливинилспиртовое волокно приобретает различные потребительские свойства: высокую прочность, устойчивость к истиранию, изгибу, химическому воздействию, низкую электропроводность, выступает в качестве прекурсора углеродных волокон [17]. В настоящее время налажен выпуск ровинга и штапельного волокна следующих марок: Винол (Россия), Тевирон, Куралон (Япония), Виналон (Китай), Саран, Виньон (США), Ровиль (Франция) [18]. Химические волокна производят в соответствии с общей технологией переработки полимерных материалов. Однако процесс имеет ряд специфических особенностей, обусловленных малым диаметром волокна, а также анизотропией структуры и свойств. Основной технологической задачей при получении ориентированных полимерных материалов является корреляция между структурой полимера, процессом формования и комплексом свойств полученного волокна.

В процессе волокнообразования раствор или расплав полимера испытывает значительные механические нагрузки, влияющие на структуру и реологические свойства жидкости, что в свою очередь отражается на характеристиках получаемого волокна. Для понимания процесса волокнообразования целесообразно изучить водные растворы полимера, так как в большинстве случаев формирование волокна осуществляется из раствора ПВС в воде [19].

Процесс волокнообразования напрямую связан с внутри- и межмолекулярным взаимодействием в полимерных жидкостях. Жидкое состояние характеризуется относительной свободой вращения между участками полимерной цепи. Подвижность элементов макромолекулы и энергетические барьеры обуславливают наличие большого количества пространственных конформаций полимера. Обладая значительной протяженностью, макромолекулы, в частности ПВС, могут находиться в составе различных конформационных образований, формируя структурированную систему с большим набором меж- и внутримолекулярных связей различной силы. Полимеры в жидком состоянии образуют пространственные системы различной степени стабильности, находящиеся в термодинамическом равновесии в зависимости от условий внешней среды. Наличие и интенсивность меж- и внутримолекулярных связей в полимерной жидкости определяют ее реологические свойства [20].

В основе теории течения высокомолекулярных жидкостей лежит явление диффузионного перемещения молекул. Течение происходит за счет сдвигового смещения как макромолекул в целом, так и их частей. Движение происходит не одновременно, а состоит из отдельных актов смещения сегментов макромолекулярной цепи. Для полимеров с большой молекулярной массой и высокой степенью структурированности смещение макроцепи в целом происходит в результате многочисленных элементарных актов, что выражается в высокой вязкости полимерной жидкости [21].

Реологические характеристики растворов с высокой концентрацией полимеров и разбавленных радикально различаются. Характер течения растворов с низким содержанием высокомолекулярной составляющей обусловлен не только длиной и гибкостью макроцепи, но и сольватацией отдельных макромолекул. В концентрированных растворах и расплавах характер течения определяется в основном межмолекулярным взаимодействием [22]. Исходя из основных условий течения, можно утверждать, что раствор ПВС с большим количеством остаточных ацетатных групп будет иметь более низкую вязкость и более линейный характер кривой течения за счет меньшего количества меж- и внутримолекулярных связей, обусловленных влиянием стерического фактора заместителя.

В технологическом процессе волокнообразования зачастую используют концентрированные растворы полимеров, макромолекулы которых в состоянии покоя образуют флуктуационную сетку зацепления. В статическом состоянии такие полимерные растворы обладают значительной вязкостью. С увеличением внешней сдвиговой нагрузки структурные элементы раствора и макромолекулы начинают ориентироваться в направлении вектора приложения силы. Упорядоченное внутреннее строение жидкости способствует более легкому передвижению макроцепей и структурных образований относительно друг друга, что проявляется в снижении вязкости системы. С технологической точки зрения, такой эффект можно использовать для повышения производительности оборудования при условии повышения нагрузки на перерабатываемую жидкость [23].

Следует отметить, что степень уменьшения вязкости при нарастании скорости сдвига для псевдопластичных жидкостей не проявляет линейный характер. При малых нагрузках полимерный раствор может вести себя подобно ньютоновской жидкости с определенной вязкостью. В случае, когда энергия, подводимая сдвиговой нагрузкой, превосходит дезориентирующее влияние броуновского движения, вязкость полимерного раствора резко уменьшается. Дальнейшее увеличение энергии сдвига не приводит к снижению вязкости, так как достигнуты оптимальные условия ориентации полимерной системы.

Материалы и методы

Исследование 10%-ных водных растворов ПВС проводили на ротационном реометре при температуре 20 °С с использованием измерительной системы «конус–плоскость» с углом конуса 1 градус, внешним радиусом конуса 50 мм, зазором между усеченной частью конуса и плоскостью 52 мкм в диапазонах скоростей сдвига 0,01–700 с⁻¹ и напряжений сдвига 0,0566–1460 Па.

Исследование с использованием оптического микроскопа проводили в поляризованном свете с компенсатором. Растворы заливали в кюветы, образованные покровным и предметным стеклами, которые разделяли дистанцирующей шайбой. Наблюдение вели со стороны покровного стекла. Использование поляризованного света позволяет видеть оптическую анизотропию некоторых структурных составляющих препаратов и выявлять закристаллизованные и жидкокристаллические участки.

В качестве объекта исследования выбран частично гидролизированный низко- и высокомолекулярный ПВС со степенью полимеризации 5000. Степень гидролиза составила ~88 %.

Поливинилспиртовые волокна получали из водных формовочных растворов, поэтому изучали взаимодействие полимера с низкомолекулярным соединением (водой). На процесс растворения ПВС влияют внешние факторы: температура, давление, продолжительность взаимодействия. Для получения растворов ПВС использовали «кипящую» водяную баню при температуре 87 °С в течение 6 ч с предварительным набуханием полимера; автоклавирование при температуре 90 °С в течение 6 ч; микроволновое излучение мощностью 800 Вт (продолжительность облучения выбирается исходя из необходимости доведения раствора до кипения).

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

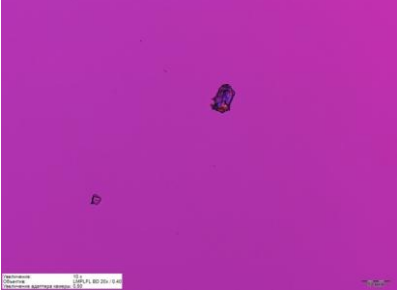
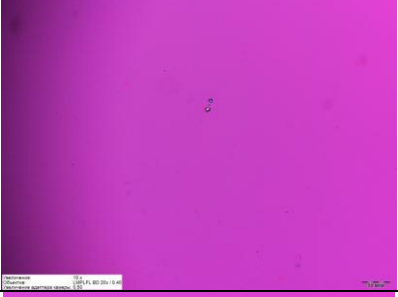
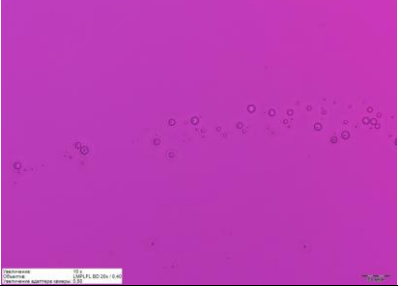
Результаты и обсуждение

Исследование методом оптической микроскопии

Типы включений (инородных частиц), выявленных в растворах ПВС, представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Типы включений, обнаруженных в растворе поливинилового спирта
методом оптической микроскопии**

Тип включений	Характеристика включений	Внешний вид включений
1	Практически неразваренные частицы исходного полимера, имеющие слабые и плавно переходящие друг в друга зоны интерференционной окраски. Слабо набухшие частицы возможно имеют вторичное (экзогенное) происхождение и попали в раствор при приготовлении препарата	
2	Набухшие частицы, имеющие заметный локальный рельеф, и достаточно резко отделенные друг от друга зоны анизотропии, вызванные кристаллизацией. По мнению авторов данной статьи, являются частицами типа 1, претерпевшими существенное воздействие воды, что упростило их кристаллизацию, т. е. имеют эндогенное происхождение	
3	Округлившиеся полужидкие частицы с хорошо выраженной внутренней оптической анизотропией, т. е. жидкокристаллические. Являются результатом глубокого набухания, предваряющим переход в истинный раствор. Встречаются достаточно редко и типичны для непродолжительной промежуточной стадии растворения	
4	Округлые хорошо отграниченные от раствора, сильно преломляющие гранулы со слабой анизотропией, почти всегда объединенные в группы. Встречаются исключительно в растворах, прошедших автоклавную обработку. По мнению авторов данной статьи, появляются в результате преждевременной сшивки высококонцентрированных участков полимерного геля	
5	Круглые жидкие устойчивые к растворению капли раствора высокой концентрации. Являются результатом распада полученного раствора. Количество капель быстро увеличивается в растворах высокомолекулярных полимеров независимо от способа растворения	

Микроскопическое исследование показало, что наименьшее количество включений при полном отсутствии включений типа 4 имеют растворы, приготовленные с использованием предварительного набухания.

Нежелательная при последующих операциях склонность к расслаиванию полимерного раствора (образованию включений типа 5), свойственная полимерам изученной серии, явно и резко усиливается при увеличении молекулярной массы растворяемого полимера.

Использование автоклавной обработки делает процесс растворения весьма чувствительным к параметрам (времени и температуре) предварительного набухания.

Реологические исследования

Для оптимизации процесса получения поливинилспиртового волокна и прогнозирования характера течения формовочного раствора следует изучить характер течения водных растворов ПВС, полученных с применением различных схем растворения.

Одной из основных характеристик растворов высокомолекулярных соединений является зависимость вязкости системы от скорости (напряжения) сдвига.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости [24] от скорости сдвига растворов, полученных с использованием «кипящей» бани, автоклавирования и микроволнового облучения.

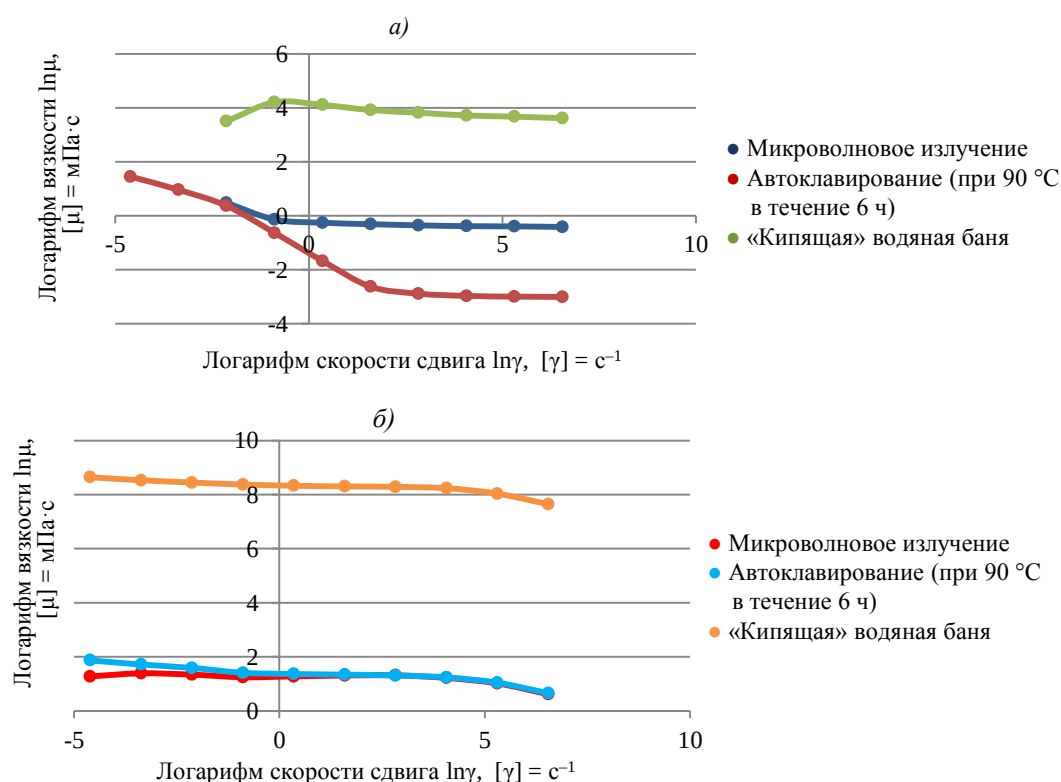


Рис. 1. Зависимости вязкости низко- (а) и высокомолекулярного (б) растворов поливинилового спирта от скорости сдвига

Анализ диаграмм показал, что наибольшее значение вязкости наблюдается у низко- и высокомолекулярных растворов ПВС, полученных с использованием «кипящей» водяной бани. Это свидетельствует о более устойчивой к сдвигу структуре растворов, полученных данным способом. Следует отметить, что при использовании низкомолекулярного полимера на свойства растворов накладывается эффект от обратимой механической деструкции ассоциатов либо от распрямления конформации молекул полимера от клубков к стержням.

Как видно из рис. 2, в приведенном диапазоне напряжение сдвига прямо пропорционально скорости сдвига, что свидетельствует о ньютоновском режиме течения вышеуказанных растворов ПВС.

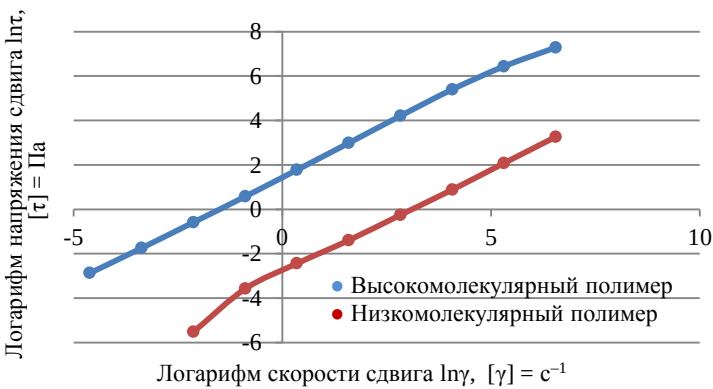


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига растворов поливинилового спирта

Получены зависимости вязкости растворов ПВС от температуры, на основании которых определена энергия активации вязкого течения (табл. 3, рис. 3) [25]. Данный показатель рассчитан по уравнению Аррениуса как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln\mu = f(1/RT)$:

$$\mu = \mu_0 \exp^{-E_a/RT},$$

где μ – динамическая вязкость, Па·с; μ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Таблица 3

Вязкость растворов высоко- и низкомолекулярных полимеров при различных температурах

Скорость сдвига γ , с ⁻¹	Температура T , °С	$1/RT$, моль/Дж	Вязкость, мПа·с	Логарифм вязкости $\ln\mu$	Энергия активации вязкого течения E_a , кДж/моль
Высокомолекулярный полимер					
0,01	10	0,43	2610	5,56	57,91
	15	0,42	3330	5,81	
	20	0,41	1630	5,09	
	25	0,40	827	4,42	
700	10	0,43	1610	5,08	39,26
	15	0,42	1420	4,96	
	20	0,41	841	4,43	
	25	0,40	754	4,32	
Низкомолекулярный полимер					
0,01	10	0,43	401	5,99	42,28
	15	0,42	312	5,74	
	20	0,41	324	5,78	
	25	0,40	144	4,97	
700	10	0,43	46,3	3,84	23,44
	15	0,42	36,3	3,60	
	20	0,41	31,3	3,44	
	25	0,40	27,9	3,33	

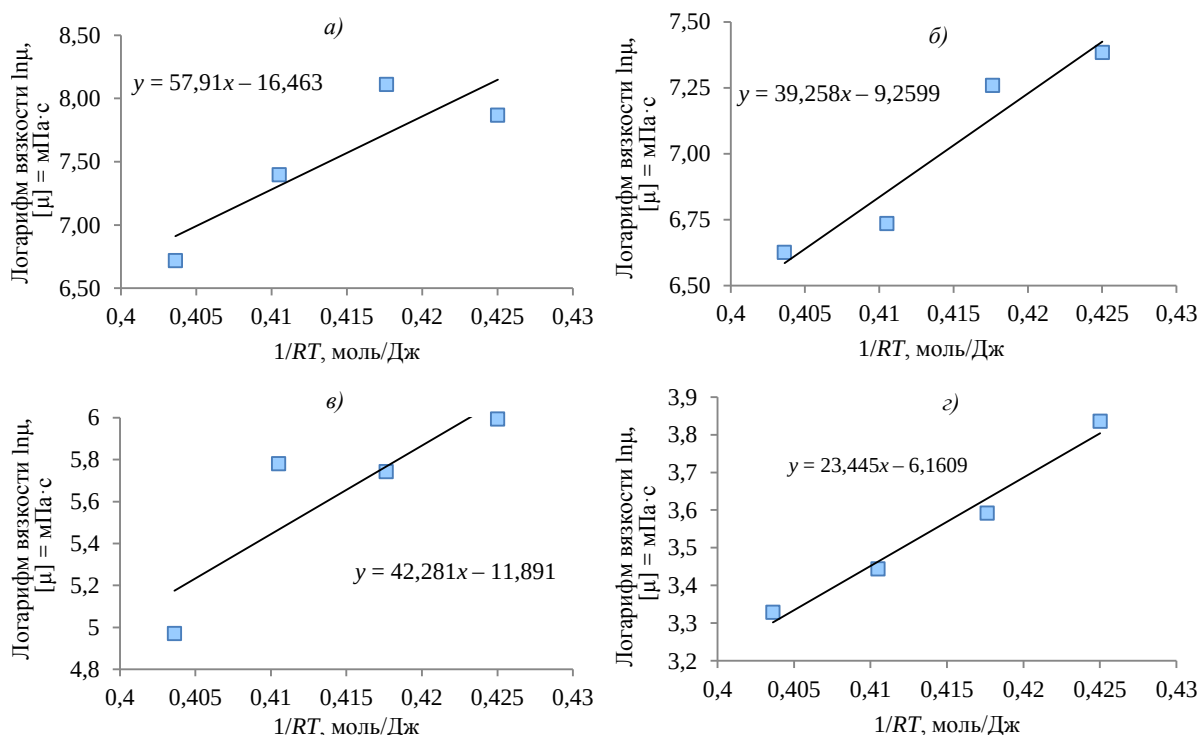


Рис. 3. Зависимости вязкости растворов высоко- (а, б) и низкомолекулярного (в, г) поливинилового спирта от температуры при скорости сдвига $0,01$ (а, в) и 700 с^{-1} (б, г)

Энергия активации вязкого течения и динамическая вязкость в диапазоне скоростей сдвига $0,01\text{--}700 \text{ с}^{-1}$ уменьшается при увеличении скорости сдвига, что будет учитываться при анализе течения растворов.

Заключения

Рассмотрена линейка частично гидролизированных ПВС. Исследовано влияние температуры и времени растворения на реологические характеристики водных растворов ПВС. Определена энергия активации вязкого течения полученных растворов. Методом оптической микроскопии исследованы растворы полимеров, приготовленные различными способами.

Учитывая, что энергия активации вязкого течения характеризует упругие свойства растворов полимеров, то уменьшение уровня этого показателя свидетельствует об улучшении волокнообразующих свойств. Хотя данное свойство растворов ПВС имеет противоположную вязкости зависимость от молекулярной массы.

Анализ количества и характера включений, обнаруженных при оптическом исследовании, показал, что оптимальными по параметрам физической устойчивости раствора и технологичности растворения следует признать полимеры с невысокой динамической вязкостью. Оптимальная технология приготовления их растворов включает процессы, использующие предварительное глубокое набухание и умеренно высокие температуры растворения (количество сварившихся до малорастворимого состояния частиц геля при автоклавной обработке увеличивалось при повышении температуры процесса).

По предварительной оценке, основанной на исследовании физических свойств и микроструктуры растворов ПВС, оптимальными для получения волокнообразующих растворов следует признать полимеры с пониженной молекулярной массой. Данный вывод следует из исследования как энергии вязкого течения, так и физической

устойчивости растворов, оцененных по наличию либо отсутствию характерных для расслаивания раствора жидких включений.

Опробование модифицированных технологий растворения не показало их преимуществ перед традиционными способами.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
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: 22.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Ивахненко Ю.А., Кузьмин В.В., Беспалов А.С. Состояние и перспективы развития теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов // Проблемы безопасности полетов. 2014. № 7. С. 27–30.
5. Бучилин Н.В., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Керамические фильтры для расплава алюминия (обзор) // Стекло и керамика. 2015. № 7. С. 20–28.
6. Максимов В.Г., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Особенности получения керамических материалов из активных к спеканию порошков // Новые огнеупоры. 2023. № 10. С. 14–21.
7. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
8. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
9. Дуюнова В.А., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Сидельников В.В., Сомов А.В. Методы формообразования металлополимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
10. Душин М.И., Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Караваев Р.Ю. Исследование процесса безавтоклавного формования семипрегов на основе углеродных наполнителей (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (94). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-21-31.
11. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
12. Розенберг М.Э. Полимеры на основе поливинилацетата. Ленинград: Химия, 1983. 176 с.
13. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные: в 2 т. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 552 с.
14. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.
15. Жиликова Е.Т., Попов Н.Н., Халикова М.А., Новикова М.Ю., Придачина Д.В. Технологические характеристики супрамикроструктурированного комбинированного пролонгатора-загустителя Na-KMЦ и ПВС // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 4–2. С. 450–452.
16. ГОСТ 10779–78. Спирт поливиниловый. Технические условия (с Изменениями N 1, 2). М.: Изд-во стандартов, 1978. 23 с.

17. Харченко И.М. Термохимические превращения поливинилспиртового волокна в присутствии пиролитических добавок при получении углеродного волокна: автореф. дис. ... кан. хим. наук. М., 2006. 174 с.
18. Бузов Б.А., Алыменкова Н.Д. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности. М.: АСАДЕМА, 2004. 135 с.
19. Лебедева А.В., Олехнович Р.О., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Исследование получения нановолокон из водных растворов поливинилового спирта методом электроспиннинга // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 2. С. 210–220. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-2-210-220.
20. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М.: Химия, 1978. 320 с.
21. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд.. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
22. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. И.А. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с.
23. Пакшвер Э.А., Перепелкин К.Е., Фихман В.Д., Варшавский В.Я., Зверев М.П. Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия, 1973. 589 с.
24. Крупенникова В.Е., Раднаева В.Д., Танганов Б.Б. Определение динамической вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+Pro. Улан-Удэ: ВСГТУ, 2011. 47 с.
25. Бартенев Г.М. Определение энергии активации вязкого течения полимеров по экспериментальным данным // Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6. № 2. С. 335–340. DOI: 10.1016/0032-3950(64)90322-3.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
2. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
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: December 22, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Ivakhnenko Yu.A., Kuzmin V.V., Bepalov A.S. State and prospects for the development of heat and sound insulating fireproof materials. *Problemy bezopasnosti poletov*, 2014, no. 7, pp. 27–30.
5. Buchilin N.V., Maksimov V.G., Babashov V.G. Ceramic filters for molten aluminum (review). *Steklo i keramika*, 2015, no. 7, pp. 20–28.
6. Maksimov V.G., Varrik N.M., Babashov V.G. Features of obtaining ceramic materials from sintering-active powders. *Novye ognepory*, 2023, no. 10, pp. 14–21.
7. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntsev S.S. Al₂O₃ and ZrO₂ ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
8. Aristova E.Yu., Denisova V.A., Drozhzhin V.S. et al. Composite materials using hollow microspheres. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
9. Duyunova V.A., Serebrennikova N.Yu., Nefedova Yu.N., Sidelnikov V.V., Somov A.V. Methods of forming metal-polymer composite materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 22, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
10. Dushin M.I., Donetskii K.I., Timoshkov P.N., Karavaev R.Yu. Research of process of out-of-autoclave formation semipregs on the basis of carbon fillers (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-21-31.

11. Sidorina A.I., Safronov A.M., Kutsevich K.E., Klimenko O.N. Carbon fabrics for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
12. Rosenberg M.E. *Polyvinyl acetate based polymers*. Leningrad: Khimiya, 1983, 176 p.
13. Ushakov S.N. *Polyvinyl alcohol and its derivatives*: in 2 vols. Moscow; Leningrad: USSR Academy of Sciences Publishing House, 1960, vol. 1, 552 p.
14. Konkin A.A. *Carbon and other heat-resistant fibrous materials*. Moscow: Khimiya, 1974, 376 p.
15. Zhilyakova E.T., Popov N.N., Khalikova M.A., Novikova M.Yu., Pridachina D.V. Technological characteristics of a supramicrostructured combined prolongator-thickener Na-CMC and PVA. *Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya*, 2015, no. 4–2, pp. 450–452.
16. State Standartd 10779–78. *Polyvinyl alcohol. Technical specifications (with Amendments No. 1, 2)*. Moscow: Publ. house of standards, 1978, 23 p.
17. Kharchenko I.M. Thermochemical transformations of polyvinyl alcohol fiber in the presence of pyrolytic additives during the production of carbon fiber: abstract thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow, 2006, 174 p.
18. Buzov B.A., Alymenkova N.D. Materials science in the production of light industry products. Moscow: ACADEMA, 2004, 135 p.
19. Lebedeva A.V., Olekhovich R.O., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V. Study of obtaining nano-fibers from aqueous solutions of polyvinyl alcohol by electrospinning. *Vestnik VGUIT*, 2022, vol. 84, no. 2, pp. 210–220. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-2-210-220.
20. Perepelkin K.E. Physico-chemical foundations of the processes of forming chemical fibers. Moscow: Khimiya, 1978, 320 p.
21. Tager A.A. *Physico-chemistry of polymers*. 4th ed. Moscow: Nauchnyy mir, 2007, 576 p.
22. Schramm G. Fundamentals of practical rheology and rheometry. Trans. from Engl. I.A. Lavygina; ed. V.G. Kulichikhin. Moscow: KolosS, 2003, 312 p.
23. Pakshver E.A., Perepelkin K.E., Fikhman V.D., Varshavsky V.Ya., Zverev M.P. *Carbon-chain synthetic fibers*. Moscow: Khimiya, 1973, 589 p.
24. Kruppennikova V.E., Radnaeva V.D., Tanganov B.B. *Determination of dynamic viscosity using a Brookfield RVDV-II+Pro rotational viscometer*. Ulan-Ude: VSTU, 2011, 47 p.
25. Bartenev G.M. Determination of the activation energy of viscous flow of polymers from experimental data. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya*, 1964, vol. 6, no. 2, pp. 335–340. DOI: 10.1016/0032-3950(64)90322-3.

Информация об авторах

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

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

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 24.01.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.01.2024.
The article was submitted 24.01.2024; approved and accepted for publication after reviewing 29.01.2024.

Научная статья

УДК 691.168

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-34-48

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Г. Загора¹, А.И. Ткачук¹, Р.Р. Мухаметов¹, Г.Б. Эльдяева¹

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

Аннотация. Представлен обзор исследований и разработок, связанных с модификацией асфальтобетонных смесей различными типами эпоксидных смол и отвердителей. Развитие мировой экономики невозможно без применения новых технологий в строительстве автомобильных дорог и мостов. Одним из наиболее эффективных вариантов модификации традиционных асфальтобетонных автодорожных покрытий является введение в состав битума эпоксидных композиций. Главный результат применения эпоксидного асфальта – заметное повышение физико-механических характеристик и влагостойкости, по сравнению с обычным асфальтом.

Ключевые слова: эпоксидный асфальт, полимерные битумные вяжущие, эпоксидные асфальтобетонные покрытия, эпоксидные смолы

Для цитирования: Загора А.Г., Ткачук А.И., Мухаметов Р.Р., Эльдяева Г.Б. Применение эпоксидных композиций при разработке асфальтобетонных покрытий // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-34-48.

Scientific article

APPLICATION OF EPOXY COMPOSITIONS IN THE DEVELOPMENT OF ASPHALT CONCRETE COATINGS

A.G. Zagora¹, A.I. Tkachuk¹, R.R. Mukhametov¹, G.B. Eldyaeva¹

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 is devoted to a review of researches and developments related to the modification of asphalt concrete mixtures with various types of epoxy resins and hardeners. The development of the world economy is impossible without the use of new technologies in the construction of roads and bridges. One of the most effective options for modifying traditional asphalt concrete road pavements is the introduction of epoxy compositions into the bitumen composition. The main result of using epoxy asphalt is a noticeable increase in physical and mechanical characteristics and moisture resistance compared to a conventional asphalt.

Keywords: epoxy asphalt, polymer bitumen binders, epoxy asphalt concrete coatings, epoxy resins

For citation: Zagora A.G., Tkachuk A.I., Mukhametov R.R., Eldyaeva G.B. Application of epoxy compositions in the development of asphalt concrete coatings. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-34-48.

Введение

Непрерывный рост населения Земли влечет за собой развитие промышленного производства, а следовательно, и логистики. В связи с этим строительство автомобильных дорог – одна из важнейших задач для любого государства. В развитых странах общая протяженность асфальтобетонных покрытий составляет >75 % автомобильных дорог, при этом в России в настоящее время ~70 % грузов перевозят автомобильным транспортом, поэтому существенные денежные средства расходуются на строительство новых дорог и ремонт существующих.

Поскольку постоянно возрастают нагрузки на дорожное покрытие, увеличивается интенсивность движения транспорта, а также возникают специфические условия эксплуатации объектов дорожного строительства (путепроводов, мостов, развязок) в различных климатических условиях, то необходимо предъявлять повышенные требования к дорожным покрытиям.

Интенсивное развитие сети автомобильных дорог по всему миру в XX в. было бы невозможно без битумных вяжущих, получаемых в результате переработки нефти. На протяжении последних десятилетий в состав дорожных битумных вяжущих, являющихся, наряду с каменным наполнителем, обязательной составляющей асфальтобетонных смесей, вводятся различные добавки – олигомерные или полимерные компоненты, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, отходы различного происхождения. К недостаткам данных материалов следует отнести недостаточно высокие прочностные характеристики, низкие гидроизоляционные свойства, что в свою очередь не позволяет обеспечить длительную эксплуатацию дорожных покрытий в жестких и разнообразных климатических условиях нашей страны. Кроме того, возросшая интенсивность дорожного движения и повысившиеся требования к качеству дорожного полотна привели к тому, что асфальтобетоны на основе немодифицированного битума уже не в состоянии удовлетворять современным требованиям. Улучшить характеристики асфальтобетона, а значит, и качество автомобильных дорог с твердым покрытием возможно благодаря частичной замене битумных вяжущих синтетическими связующими как термопластичной природы, так и термореактивной. Среди термопластичных модификаторов известны: полиэтилен, полипропилен, сополимер этилена и винилацетата, продукты сополимеризации стирола и бутадиена-1,3 и др. [1–3], способные образовывать в битумах сетку, сопротивляющуюся деформированию, повышать эластичность, когезию и адгезионные свойства. Такие термопласты чаще применяют в южных районах России, где недостатки, характерные в целом для полимерно-битумных вяжущих на основе термопластов, такие как недостаточная эластичность и трещиностойкость при низких отрицательных значениях температуры, не проявляются [4, 5]. Применение данных модификаторов позволяет получать асфальтобетонные покрытия, соответствующие многим конструкционным требованиям. Однако они имеют ряд недостатков, среди которых ограниченное улучшение эластичности, стабильности при хранении и высокая термическая чувствительность.

Экономически эффективными модификаторами для нефтяных битумов являются те, которые доступны по стоимости и обладают следующими свойствами:

- не разрушаются при температуре приготовления смеси;
- совместимы с битумом при проведении процесса перемешивания;
- увеличивают сопротивление битумов к воздействию сдвиговых напряжений и делают битум более эластичным при низких температурах;
- химически стабильны, сохраняют свои свойства при работе в дорожном покрытии.

Существенно уменьшить и даже устранить недостатки термопластичных модификаторов возможно благодаря применению реактопластичных модификаторов [6].

Одной из лучших разновидностей термореактивных матриц для повышения технологических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона является матрица на основе эпоксидных смол [7–9], поскольку они обладают такими преимуществами, как промышленная доступность, низкая стоимость и усадка при отверждении, высокая адгезионная механическая прочность, а также характеризуются хорошей химической стойкостью.

Данная работа посвящена обзору исследований и разработок, связанных с модификацией асфальтобетонных смесей различными типами эпоксидных смол и отвердителей, и выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ».

Идея применения эпоксидных композиций в строительной отрасли известна с 1960-х гг. XX в. В 1965 г. запатентован способ модификации цемента эпоксидными олигомерами и отвердителями [10]. Однако лишь в конце прошлого века в связи с возросшей интенсивностью дорожного движения и повысившимися требованиями к качеству дорожного полотна на рынке сложилась ситуация, когда асфальтобетоны на основе немодифицированного битума не были в состоянии удовлетворять современным требованиям к качеству покрытия.

Таким образом, лишь в конце прошлого века началась эпоха промышленного использования эпоксидных смол для модификации дорожного битума для создания недорогого и надежного асфальтобетона.

Первым крупным промышленным применением эпоксидных асфальтобетонных покрытий явилось строительство в конце XX в. второго Нанкинского моста через реку Янцзы в Китае [11]. С тех пор разработки рецептур и технологий строительства дорог из эпоксидного асфальта непрерывно развиваются [12, 13].

В настоящее время эпоксидный асфальт – это особый вид материала, сочетающий эпоксидные смолы, отвердители и саму минеральную структуру. Медленно твердеющий эпоксидный асфальтобетон имеет высокие физические свойства и малую чувствительность к температурным перепадам. Основываясь на характеристиках материала, его можно разделить на три основных вида: теплого, горячего и холодного смешения [14].

Мировым лидером по разработке и созданию теплых эпоксидных асфальтобетонных автодорожных покрытий является крупная зарубежная компания ChemCo Systems (США, штат Калифорния) [15], у которой также имеется европейский филиал в Германии. С этой компанией активно сотрудничают китайские партнеры. За последние 20 лет около 40 мостов в Китае построено с применением эпоксидных асфальтобетонных покрытий. Среди достижений компании также следует отметить участие в строительстве моста Сан-Франциско–Окленд Бей. На мост поверх легкого бетона наносили эпоксидный асфальт толщиной 19 мм. Покрытие продемонстрировало высокую износостойкость. Ежедневно по данному мосту проезжает 280000 автомобилей. Теплые эпоксидные асфальтобетоны при приготовлении требуют строжайшего контроля каждого параметра. Температура смешивания должна составлять 110–121 °С, а укладка должна быть закончена в течение 55 мин после приготовления смеси. Вяжущее состоит из двух компонентов – эпоксидной смолы и смеси отвердителя и битума. Покрытие набирает прочность в течение 30–45 дней после завершения укладки.

Горячие эпоксидные асфальтобетоны состоят из эпоксидных вяжущих. Лидером в этой области является японская компания TAF, которая занимается разработкой и производством горячих эпоксидных асфальтобетонов с температурой смешения компонентов 170–185 °С и укладкой в течение 120 мин после приготовления смеси [16]. Вяжущее состоит из трех компонентов: эпоксидной смолы, отвердителя и битума. Покрытие набирает прочность в течение 3–5 дней после завершения укладки.

По сравнению с горячим и теплым эпоксидным асфальтом, эпоксидный асфальт холодного смешения можно рассматривать как «зеленый» материал и материал для мощения [17]. Кроме того, холодный эпоксидный асфальт успешно используют при замене холодной токсичной смолосодержащей эмульсии на взлетно-посадочных полосах.

Применение полиэфирамина в качестве отвердителя позволяет сократить продолжительность отверждения эпоксидного асфальта после его уплотнения до 1 ч при 160 °С и до 3 сут при 60 °С [18]. Для данной цели также применяют капсулированный ускоритель 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол [19].

В настоящее время в России отсутствуют крупные компании, занимающиеся разработками эпоксидного асфальта и его применением в строительной отрасли. Вместе с тем следует отметить появление отечественных работ, проводимых в отраслевых институтах по модификации асфальтобетона с помощью эпоксидных смол и аминных отвердителей [20]. Результаты данной работы показали, что использование смолы ЭД-20 в количестве 3 % от количества битума в составе смеси и полиэтиленполиамина (ПЭПА) (рис. 1), введенного в качестве поверхностно-активного вещества в минеральный порошок (1 % от массы порошка), позволяет существенно улучшить показатели технологического процесса приготовления асфальтобетонных смесей: снижается температура выпускаемой смеси, улучшается качество и снижается продолжительность перемешивания, повышается удобообрабатываемость смеси при укладке и уплотнении. Установлено также, что применение битума с добавкой эпоксидной смолы позволило снизить энергозатраты за счет снижения температуры при перемешивании и уплотнении асфальтобетонной смеси в среднем на 35 %.

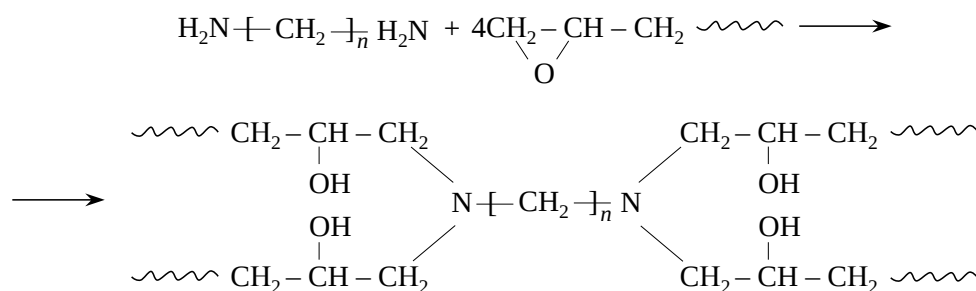


Рис. 1. Схема одного из вариантов химической реакции отверждения эпоксидных групп олигомера ЭД-20 полиэтиленполиамином (ПЭПА)

В работе [4] использовали нефтяной битум марки БНД 90/130, в который при температуре 165 °С одновременно вводили сэвилен марки 11708-210, содержащий 26–28 % винилацетата, и сшивающий агент 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (эпоксисилан производства ООО «Пента-91» по ТУ 2437-210-40245042–88), являющийся гетерофункциональным телехелатным веществом, эпоксигруппа которого способна к химическому взаимодействию с карбоксильной группой асфальтенобитума (рис. 2), а метоксисилановые группы реагируют с ацетильными фрагментами сэвилена. Перемешивание компонентов осуществляли в течение 2 ч с последующей выдержкой при той же температуре в течение времени, необходимого для окончания химической реакции.

Таким образом, авторы смогли за счет химического взаимодействия компонентов в полимерно-битумных композициях обеспечить их однородность и стабильность, что в свою очередь снизило вероятность расслоения композиции из-за разности значений плотности битумов и модификаторов [21].

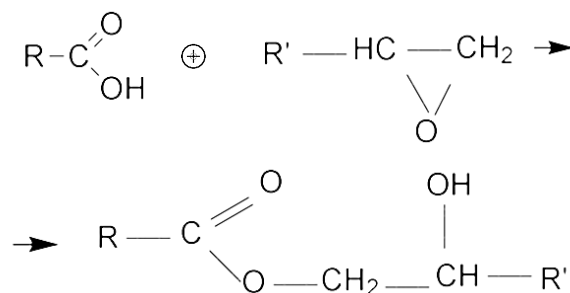


Рис. 2. Схема взаимодействия эпоксидной группы эпоксисилана с карбоксильной группой асфальтенобитума

Эпоксидное асфальтобетонное автодорожное покрытие представляет собой сложный полимерный композиционный материал [22–25]. Его исходными компонентами чаще всего являются: асфальт, битум, эпоксидные олигомеры, отверждающие агенты, армирующие волокнистые наполнители, минеральные дисперсные наполнители, наноразмерные частицы. Кроме того, в состав входят химические модификаторы эпоксидных олигомеров: активные разбавители, каучуки, термопластичные добавки и др. Наиболее распространенным типом эпоксидных смол, применяемых при модификации асфальтов, является класс эпоксидиановых смол, что объясняется их низкой стоимостью и промышленной доступностью (рис. 3).

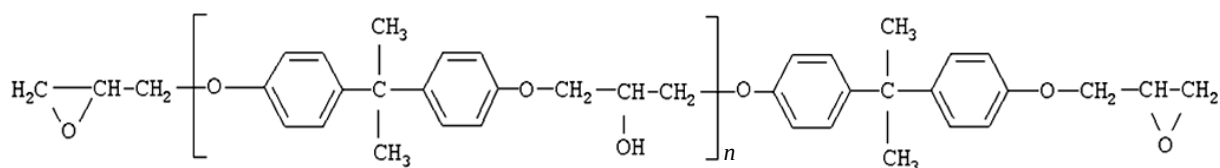


Рис. 3. Общая структурная формула наиболее распространенного класса эпоксидных олигомеров – диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА)

Асфальтобетонная смесь представляет собой рационально подобранную смесь из песка, щебня, минерального порошка и нефтяного дорожного вязкого битума.

Для получения эпоксидного асфальтобетонного покрытия сначала смешивают отверждающую составляющую эпоксидной композиции и битум. Затем смешивают предварительно измельченный асфальт с олигомерной составляющей эпоксидной композиции. После чего при нагревании получают общую асфальтобетонную массу с применением смесителей различных типов. Затем полученную смесь укладывают при приложении давления с использованием специальной дорожной техники – например, на поверхность стального настила мостового пролета. После чего в системе протекает химическая реакция отверждения. В результате получают твердое, неплавкое и нерастворимое покрытие благодаря образованию пространственно-сшитой структуры из прочных ковалентных химических связей.

Морфология полученного композита характеризуется диспергированием частиц асфальта в фазе эпоксидной матрицы. Как показано в работе [26], на рис. 4 в качестве примера приведены микроструктуры образцов эпоксидного асфальта, отвержденного с различной продолжительностью при температуре 150 °С. Данные изображения получены методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

В процессе отверждения на поверхности раздела дискретной фазы асфальта и непрерывной эпоксидной матрицы образуются граничные слои, которые обуславливают напряженно-деформированное состояние полученного полимерного композиционного материала.

Содержание асфальта в системе может быть различным. Однако при его повышении до 50–60 % (по массе) наблюдается инверсия фаз. При увеличении массовой доли асфальта увеличивается и размер его твердых сферических частиц из-за низкой совместимости с ними эпоксидных олигомеров при смешении, а также процессов агрегации частиц асфальта. Для улучшения совместимости в состав вводят эпоксидированное соевое масло [27], которое является эффективным флексибилизатором [28]. С увеличением концентрации такого масла снижается вязкость композиции, уменьшается размер частиц асфальта и они более равномерно в ней распределяются. Эпоксидированное соевое масло также увеличивает жизнеспособность эпоксидной композиции.

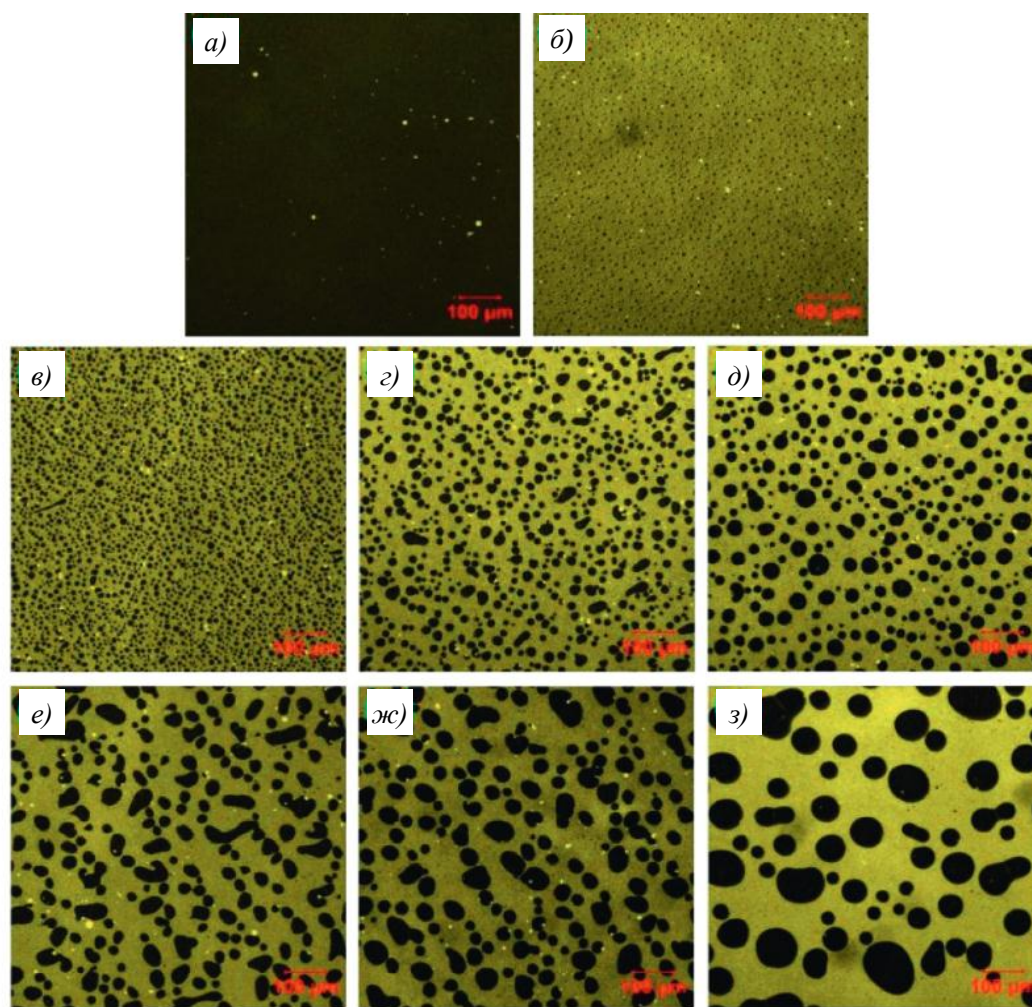


Рис. 4. Микроструктура образцов эпоксидного асфальта с продолжительностью отверждения при температуре 150 °С: 0 (а), 3 (б), 5 (в), 10 (г), 15 (д), 20 (е), 30 (ж) и 60 мин (з)

Применение в дорожном строительстве эпоксидированного соевого масла наряду с другими природными эпоксидными соединениями взамен эпоксидных олигомеров, полученных промышленным путем, в настоящее время является актуальной задачей [29]. Ее решение позволяет снизить использование невозобновляемых природных ресурсов, что особенно важно из-за их непрерывного истощения. Данные экологические технологии являются одним из примеров стремления к принципам «зеленой» химии.

Однако активное внедрение эпоксидных смол на биологической основе в производство конструкционных материалов (клеев, компаундов и эпоксидных связующих) лимитирует их более низкие прочность при растяжении и пластичность по

сравнению со смолами на основе ископаемого топлива. Вследствие этого использование таких продуктов не находит широкого применения в мире, хотя сообщество в разных странах готово принять экологически чистые материалы, но не за счет потери их эффективности и производительности. В то же время для модификации асфальта необходимо использовать компоненты с высокими рабочими температурами эксплуатации ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$), что позволяет применять эпоксидные смолы и отвердители на основе алифатических жирных кислот, модифицировать матрицу для получения гибких фрагментов полимерной цепи и создавать материалы, характеризующиеся высокими эластическими свойствами.

Помимо традиционных отверждающих агентов, применяют также такие природные эпоксидные соединения, как малеиновая трехосновная кислота тунгового масла; отвердитель, полученный из жирных кислот тунгового масла; поликарбоновая кислота на основе крафт-лигнина.

Основные проблемы, возникающие при строительстве автомобильных дорог, следующие: небольшое время строительства, обусловленное процессами гелеобразования и отверждения; высокая температура конструкции и низкая обрабатываемость поверхности, что в конечном счете может повлиять на характеристики дорожного покрытия. Одним из вариантов решения данных проблем является применение вспененного эпоксидного асфальта [30, 31], что позволит снизить температуру смешивания, улучшить обрабатываемость смеси, увеличить адгезию между асфальтом и заполнителями.

Ученые из Чанъаньского университета (г. Сиань, Китай) изучали реологические и усталостные свойства асфальтобетонного вяжущего [32]. Битумную массу модифицировали эпоксидной композицией, в состав которой входили: эпоксидный олигомер на основе диглицидилового эфира бисфенола А с содержанием эпоксидных функциональных групп 0,52 моль/100 г производства компании Shanghai Xinhua Resin Co, Ltd (Китай); отвердитель, представляющий собой ароматический амин производства компании Jiaxing Fine Chemical Co, Ltd (Китай). Результаты исследования показали, что модифицированные эпоксидными композициями битумные вяжущие обладают более высокой способностью сохранять вязкость и эластичность, по сравнению с традиционными составами. Кроме того, разработан подход по прогнозированию усталостной долговечности асфальтобетонных эпоксидных систем.

Учеными из США [33] разработаны и изучены свойства эпоксидных асфальтобетонных вяжущих для фрикционных покрытий. Установлено, что применение термоактивных композиций в асфальтобетонных смесях (по сравнению с термопластичными) позволяет повысить устойчивость к деформации, жесткость, стойкость к старению и охрупчиванию, термическую стабильность асфальтового материала.

Анализ ряда работ [34–37] показал значимость повышения адгезионного взаимодействия между асфальтобетоном, заполнителями и стальными поверхностями благодаря модификации эпоксидными связующими.

Еще одно перспективное направление применения эпоксидных смол – периодический ремонт с их помощью трещин, выбоин и ям, образующихся в асфальтобетонном покрытии. Китайские ученые обнаружили [38], что нанесение эмульгированного асфальтобетона является эффективным методом ухода за дорожным покрытием, который совместим с текущими тенденциями развития технологии асфальтобетонных покрытий. По сравнению с асфальтобетонной смесью горячего смешения, эмульгированная асфальтобетонная смесь имеет много преимуществ при использовании в качестве строительного материала, включая улучшение условий строительства, снижение воздействия факторов окружающей среды, экономию энергии и т. д., поэтому получила широкое применение при профилактическом и ежедневном

уходе за дорожным покрытием. Однако использование эмульгированного асфальтобетона в качестве цементирующего материала имеет ряд недостатков (таких как низкая прочность на ранних стадиях схватывания, недостаточная когезия и плохая водо- и температурная стабильность), каждый из которых ограничивает популяризацию и применение эмульгированного асфальтобетона.

Для того чтобы преодолеть эти проблемы, некоторые исследователи изучили применение эпоксидной смолы на водной основе. Эпоксидно-эмульгированные асфальты на водной основе, полученные путем модификации эпоксидными смолами на водной основе, могут отверждаться во влажных условиях при комнатной температуре и, как оказалось, обладают высокими плотностью и вязкостью, а также хорошей химической стабильностью [39]. Для получения вяжущих материалов с высокой прочностью сцепления при высоких температурах и высокой гибкостью при низких температурах исследовано несколько методов получения эпоксидно-эмульгированных асфальтов на водной основе (ЭЭАВ). Установлено, что ЭЭАВ обладают: превосходной прочностью сцепления, трещиностойкостью и противоударными свойствами, а также, в зависимости от технологии приготовления, высокой водостойкостью и повышенной адгезией к заполнителям [40]. Смеси ЭЭАВ с тригидроксидом алюминия и боратом цинка в качестве добавок использовались при строительстве туннелей [41]. С учетом недостаточной долговечности битумных эмульсий, нанесенных с использованием традиционных методов профилактического обслуживания, некоторые исследователи изучали эффективность ЭЭАВ в качестве материала для профилактического обслуживания дорожного покрытия. Результаты показали, что эпоксидная смола на водной основе равномерно распределяется в асфальтовой матрице и значительно улучшает устойчивость к скольжению и долговечность дорожных покрытий, обслуживаемых с помощью слоев асфальтоэмульсионных покрытий [42]. В других исследованиях смеси ЭЭАВ использовали в качестве проникающих и отверждающих материалов для герметизирующих покрытий, которые можно считать новым поколением профилактических средств для обслуживания асфальтобетонных покрытий [43]. Обнаружено, что техническая совместимость отвержденной смеси ЭЭАВ улучшается по мере увеличения содержания эпоксидной смолы на водной основе в диапазоне <30 % [44].

При разработке эпоксидных асфальтов перспективными являются следующие направления.

– *Выбор олигомерной составляющей термореактивной композиции.* В настоящее время широко применяются следующие разновидности эпоксидных смол: эпоксидиановые и эпоксиноволачные блок-соолигомеры.

– *Выбор отверждающей системы.* Состав отверждающей системы в первую очередь определяет технологию укладки асфальта: теплого, горячего или холодного смешения. В составе могут применяться один или несколько сшивающих агентов. В современных эпоксидных композициях часто используют отвердители следующих химических классов: аминные или ангидридные. При отверждении могут использоваться различные ускорители: третичные амины, производные имидазола и др.

– *Выбор типа и размера частиц асфальта.* Размер частиц асфальта влияет на величину их адгезии к полимерной матрице и на характер распределения внутренних напряжений в материале, а также его монолитность.

– *Выбор технологии смешения компонентов:* температурно-временного режима формования полимерного композита и величины прикладываемого давления. В зависимости от вязкости битума и эпоксидного олигомера возможно смешение компонентов при различных степенях нагревания с использованием специальных смесителей.

Например, температура асфальтобетонной композиции горячего смешения может составлять 110–121 °С, а продолжительность смешения и укладки – не более 55 мин (до точки гелеобразования). После окончания укладки покрытие в течение 1–1,5 мес набирает прочность. Режим формования эпоксидного асфальта оказывает существенное влияние на термостойкость полимерной матрицы, физико-механические характеристики полученного композита, а значит, и на эксплуатационные свойства автомобильной дороги.

В патенте [45] разработан способ получения асфальтобетонных составов, модифицированных термореактивными композициями. Наиболее предпочтительным типом матрицы считается эпоксидная. В патенте описаны различные примеры конкретных составов связующих. Так, в одном из них в качестве олигомерной составляющей используется эпоксидная смола Е-12, в качестве сшивающего агента предлагается дициандиамид. Процесс отверждения проводят по механизму полиприсоединения аминных групп к эпоксидным с использованием ускорителя 2-метилимидазола. В другом примере состава помимо эпоксидного олигомера содержится ускоритель трис(диметиламинометил)фенол (DMP-30). Полученные данными способами асфальтобетонные покрытия обладают термостабильностью и повышенными химической и климатической стойкостью. Рекомендуются применять их при мощении и ремонте стальных мостовых настилов, туннелей, взлетно-посадочных полос в аэропортах, шоссе и магистральных улиц.

Изобретателями компании BASF (Германия) запатентован [46] один из способов модификации асфальтобетона термореактивными композициями с наиболее оптимальным их содержанием в смесях 0,1–10 % (по массе).

В патенте [47] разработаны модифицированные составы асфальтовых смесей. Один из вариантов модификации – введение в систему эпоксидной эмульсии на водной основе. В качестве сшивающего агента предлагается использовать алифатический амин – диэтилентриамин (ДЭТА). Получаемая смесь высокопроизводительна и проста в приготовлении.

В работах [17, 48, 49] показано, что в результате модификации асфальтобетона эпоксидной матрицей повышаются физико-механические характеристики, такие как устойчивость к деформации, предел прочности и относительное удлинение при растяжении, ударная вязкость, устойчивость к усталостному растрескиванию, стойкость к истиранию и др. В частности, благодаря модификации эпоксидной композицией исходного асфальтобетона разработчикам удалось повысить модуль упругости при непрямом растяжении с 4500 до 10000 МПа.

Заключения

Ассортимент эпоксидных олигомеров и сшивающих агентов, применяемых при научных разработках эпоксидных асфальтобетонных покрытий, достаточно широк, но чаще всего используют эпоксидные олигомеры на основе бисфенола А. В подавляющем большинстве случаев разработчики применяют компоненты эпоксидной матрицы, произведенные в Китае, поскольку эта страна является мировым лидером по их объему производства, доступности на рынке и приемлемому качеству.

Ведение различных эпоксидных олигомеров и соответствующих им сшивающих агентов в асфальтобетонные смеси позволяет повысить эластические свойства будущего автодорожного покрытия, в результате чего снижается вероятность образования колес, охрупчивание, замедляется скорость роста трещин, а также повышаются пределы прочности при сжатии и растяжении, относительное удлинение при растяжении, ударная вязкость, стойкость к усталостным нагрузкам, окислению, старению, устойчивость к растрескиванию при низких температурах. Кроме того, в результате проведенной

модификации повышается водостойкость и долговечность автомобильных дорог, снижается шум от проезжающего по ним автотранспорта.

Существенная часть опубликованных в данной области работ выполнена учеными из Азии, в первую очередь – из Китая.

Главный результат абсолютного большинства работ – увеличение механических характеристик асфальтобетона после его модификации эпоксидной композицией.

Разработки составов и технологий получения эпоксидных асфальтобетонных покрытий в последние десятилетия активно развиваются. Особенно это заметно в сфере мостостроения. В перспективе во всем мире на смену традиционному асфальту будет приходить эпоксидный асфальтобетон.

Список источников

1. Закиева Р.Р., Гуссамов И.И., Гадельшин Р.М. и др. Влияние модифицирования сополимером этилена с винилацетатом на эксплуатационные свойства вяжущего и асфальтобетона на его основе // *Химия и технология топлив и масел*. 2015. № 5 (591). С. 36–39.
2. Fang C., Zhou S., Zhang M. et al. Optimization of the modification technologies of asphalt by using waste EVA from packaging // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2009. No. 15. P. 199–203. DOI: 10.1002/vnl.20189.
3. Upadhyay S., Mallikarjunan V., Subbaraj V., Varughese S. Swelling and diffusion characteristics of polar and nonpolar polymers in asphalt // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. No. 109. P. 135–143. DOI: 10.1002/app.27764.
4. Хакимуллин Ю.Н., Аюпов Д.А., Сундуков В.И. и др. Нерасслаивающиеся трехкомпонентные полимерно-битумные вяжущие // *Строительные материалы*. 2017. № 10. С. 51–55.
5. Беляев П.С., Полушкин Д.Л., Макеев П.В., Фролов В.А. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2016. № 22. С. 264–271.
6. Yang F., Gong H., Cong L. et al. Investigating on polymerization process and interaction mechanism of thermosetting polyurethane modified asphalt // *Construction and Building Materials*. 2022. No. 335. DOI: 10.2139/ssrn.4008099.
7. Кузнецова П.А., Ткачук А.И., Любимова А.С., Эльдяева Г.Б. Характеристики расплавного эпоксидного связующего ВСЭ-62 для изготовления высоконагруженных деталей конструкционного значения инъекционными методами // *Труды ВИАМ*. 2023. № 5 (123). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-43-53.
8. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2018. № 3–4 (30). Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 08.11.2023).
9. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 7 (101). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
10. Inorganic cement-epoxy resin composition containing animal glue: pat. 3198758 US; appl. 05.12.1961; publ. 03.08.1965.
11. Luo S., Qian Z., Wang H. Condition survey and analysis of epoxy asphalt concrete pavement on Second Nanjing Yangtze River Bridge: A ten-year review // *Journal of Southeast University (English Edition)*. 2011. No. 27 (4). P. 417–422. DOI: 10.3969/j.issn.1003 7985.2011.04.014.
12. Han Y., Zhang Z., Tian J., Ni F. Long-Term In Situ Performance Evaluation of Epoxy Asphalt Concrete for Long-Span Steel Bridge Deck Pavement // *Coatings*. 2023. No. 13 (3). P. 545. DOI: 10.3390/coatings13030545.
13. Ma B., Zhou X., Wei K. Preparation and properties evaluation of shape memory epoxy asphalt composites with high toughness and damping // *Applied Sciences*. 2017. No. 7. P. 523.

14. Покровский А.В. Литой асфальтобетон и системы мостовых покрытий в Китае // Дороги. Инновации в строительстве. 2019. № 77. С. 84–89.
15. Yao B., Chen C., Loh K. Performance characteristics of diluted epoxy asphalt binders and their potential application in chip seal // Journal of Materials in Civil Engineering. 2019. No. 31 (12). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002943.
16. Liu Y., Wang S. Research Progress of Epoxy Asphalt Material for Roads // Journal of World Architecture. 2023. No. 7. DOI: 10.26689/jwa.v7i3.4854.
17. Chen Y., Hossiney N., Yang X. et al. Application of Epoxy-Asphalt Composite in Asphalt Paving Industry: A Review with Emphasis on Physicochemical Properties and Pavement Performances // Advances in Materials Science and Engineering. 2021. No. 1. P. 1–35. DOI: 10.1155/2021/3454029.
18. Kang Y., Wu Q., Jin R. et al. Rubber-like quasi-thermosetting polyetheramine-cured epoxy asphalt composites capable of being opened to traffic immediately // Scientific Reports. 2016. No. 6. DOI: 10.1038/srep18882.
19. Song M., Liang R., Deng J., Kang Y. Sealed accelerants facilitate epoxy asphalt concretes opening to traffic quickly // Construction and Building Materials. 2017. No. 147. P. 1–8.
20. Турончик С.А. Модифицирование асфальтобетона с помощью эпоксидной смолы // Дорожное строительство и его инженерное обеспечение: сб. мат. III Междунар. конф. Минск, 2022. С. 358–362.
21. Аюпов Д.А., Потапова Л.И., Мурафа А.В., Фахрутдинова В.Х., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами // Известия КГАСУ. 2011. № 1 (15). С. 140–146.
22. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексагин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
23. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
24. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. No. 90. P. 225–228.
25. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
26. Su W., Han X., Gong J. et al. Toughening epoxy asphalt binder using core-shell rubber nanoparticles // Construction and Building Materials. 2020. No. 258 (12). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119716.
27. Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А. Перспективы развития эпоксидных смол на растительной основе (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
28. Si J., Li Y., Wang J. et al. Improving the compatibility of cold-mixed epoxy asphalt based on the epoxidized soybean oil // Construction and Building Materials. 2020. No. 243. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118235.
29. Al Fuhaid A.F. Biobased Epoxy Asphalt Binder (BEAB) for Pavement Asphalt Mixtures Mixtures // USF Tampa Graduate Theses and Dissertations. 2018. URL: <https://digitalcommons.usf.edu/etd/7599> (дата обращения: 08.11.2023).
30. Huang M., Wen X., Wang L. Influence of foaming effect, operation time and health preserving properties of foam epoxy asphalt mixtures // Construction and Building Materials. 2017. No. 151. P. 931–938. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.083.
31. Yu X., Dong F., Ding G. et al. Rheological and microstructural properties of foamed epoxy asphalt // Construction and Building Materials. 2016. No. 114. P. 215–222. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.179.

32. Cong P., Liu N., Shang H., Zhao H. Rheological and fatigue properties of epoxy asphalt binder // International Journal of Pavement Research and Technology. 2015. No. 8 (5). P. 370–376. DOI: 10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(5).370.
33. Moraes R. Evaluation of Epoxy Asphalt Binders for Open-Graded Friction Course (OGFC) Application // RILEM. Bituminous Materials: Proceedings of the International Symposium. 2022. P. 787–794. DOI: 10.1007/978-3-030-46455-4_100.
34. Sun Y., Han X., Su W., Gong J. Mechanical and bonding properties of pristine montmorillonite reinforced epoxy asphalt bond coats // Polymer Composites. 2020. No. 41 (8). DOI: 10.1002/pc.25595.
35. Bahmani H., Sanij K.H., Peiravian F. Estimating moisture resistance of asphalt mixture containing epoxy resin using surface free energy method and modified Lottman test // International Journal of Pavement Engineering. 2021. No. 23 (2). P. 1–13. DOI: 10.1080/10298436.2021.1904236.
36. Sun Y., Gong J., Liu Y. et al. Viscous, damping, and mechanical properties of epoxy asphalt adhesives containing different penetration-grade asphalts // Journal of Applied Polymer Science. 2019. No. 136 (5). DOI: 10.1002/app.47027.
37. Jamshidi A., White G., Kurumisawa K. Rheological Characteristics of Epoxy Asphalt Binders and Engineering Properties of Epoxy Asphalt Mixtures- State-of-the-Art // Road Materials and Pavement Design. 2022. No. 23 (9). P. 1957–1980. DOI: 10.1080/14680629.2021.1963814.
38. Cai X., Huang W., Liang J., Wu K. Study of Pavement Performance of Thin-Coat Waterborne Epoxy Emulsified Asphalt Mixture // Frontiers in materials. 2020. No. 7. P. 88. DOI: 10.3389/fmats.2020.00088.
39. Yu D. *Study on Waterborne Epoxy Resin Modified Emulsified Asphalt and the Performance of Mixture*: Master's thesis. Chongqing Jiaotong University, 2018. P. 215–222.
40. Yang G., Wang C., Fu H. et al. Waterborne epoxy resin–polyurethane–emulsified asphalt: preparation and properties // Journal of Materials in Civil Engineering. 2019. No. 31. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002904.
41. Chen R., Gong J., Jiang Y. et al. Halogen-free flame retarded cold-mix epoxy asphalt binders: rheological, thermal and mechanical characterization // Construction and Building Materials. 2018. No. 186. P. 863–870. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.018.
42. Hu C., Zhao J., Leng Z. et al. Laboratory evaluation of waterborne epoxy bitumen emulsion for pavement preventative maintenance application // Construction and Building Materials. 2019. No. 197. P. 220–207. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.223.
43. Liang H., Wang D., Wang G. et al. Numerical simulation and laboratory testing verification on the performance of an asphalt pavement seal coat with superficially permeating and solidifying properties // Journal of Testing and Evaluation. 2019. No. 47. P. 4427–4451. DOI: 10.1520/JTE20170625.
44. Gu Y., Tang B., He L. et al. Compatibility of cured phase-inversion waterborne epoxy resin emulsified asphalt // Construction and Building Materials. 2019. No. 229. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116942.
45. Thermoset modified additive for asphalt mixture, preparation method thereof and asphalt mixture: pat. 10030146B2 US; appl. 23.05.14; publ. 24.07.18.
46. Asphalt composition comprising thermosetting reactive compounds: pat. 11059749B2 US; appl. 04.06.18; publ. 13.07.21.
47. Waterborn polymer-modified emulsified asphalt mixture and process for producing the same: pat. 9982136B2 US, appl. 11.08.15; publ. 29.05.18.
48. Jiang L., Hu K., Liu Z. et al. Aliphatic diamide as novel asphalt-modified epoxy curing agent for enhanced performance // Advances in Polymer Technology. 2018. No. 37. P. 830–836. DOI: 10.1002/adv.21726.
49. Wang X., Wu R., Zhang L. Development and performance evaluation of epoxy asphalt concrete modified with glass fibre // Road Materials and Pavement Design. 2019. No. 20. P. 715–726. DOI: 10.1080/14680629.2017.1413006.

References

1. Zakieva R.R., Gussamov I.I., Gadelshin R.M. et al. The influence of modification with a copolymer of ethylene with vinyl acetate on the performance properties of binders and asphalt concrete based on it. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2015, no. 5 (591), pp. 36–39.
2. Fang C., Zhou S., Zhang M. et al. Optimization of the modification technologies of asphalt by using waste EVA from packaging. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2009, no. 15, pp. 199–203. DOI: 10.1002/vnl.20189.
3. Upadhyay S., Mallikarjunan V., Subbaraj V., Varughese S. Swelling and diffusion characteristics of polar and nonpolar polymers in asphalt. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, no. 109, pp. 135–143. DOI: 10.1002/app.27764.
4. Khakimullin Yu.N., Ayupov D.A., Sundukov V.I. et al. Non-separating three-component polymer-bitumen binders. *Stroitelnye materialy*, 2017, no. 10, pp. 51–55.
5. Belyaev P.S., Polushkin D.L., Makeev P.V., Frolov V.A. Modification of petroleum road bitumen with polymer materials to obtain asphalt concrete pavements with increased performance characteristics. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 22, pp. 264–271.
6. Yang F., Gong H., Cong L. et al. Investigating on polymerization process and interaction mechanism of thermosetting polyurethane modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 2022, no. 335. DOI: 10.2139/ssrn.4008099.
7. Kuznetcova P.A., Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Eldjaeva G.B. Characteristics of the molten epoxy resin system VSE-62, processed by the injection methods, for the manufacture of highly loaded structural polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-43-53.
8. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Properties of epoxy polymer binders and their processing into polymer composite materials. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2018, no. 3–4 (30), art. 06. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: November 08, 2023).
9. Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Methods of chemical modification of epoxy oligomers (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
10. *Inorganic cement-epoxy resin composition containing animal glue*: pat. 3198758 US; appl. 05.12.1961; publ. 03.08.1965.
11. Luo S., Qian Z., Wang H. Condition survey and analysis of epoxy asphalt concrete pavement on Second Nanjing Yangtze River Bridge: A ten-year review. *Journal of Southeast University (English Edition)*, 2011, no. 27 (4), pp. 417–422. DOI: 10.3969/j.issn.1003 7985.2011.04.014.
12. Han Y., Zhang Z., Tian J., Ni F. Long-Term In Situ Performance Evaluation of Epoxy Asphalt Concrete for Long-Span Steel Bridge Deck Pavement. *Coatings*, 2023, no. 13 (3), pp. 545. DOI: 10.3390/coatings13030545.
13. Ma B., Zhou X., Wei K. Preparation and properties evaluation of shape memory epoxy asphalt composites with high toughness and damping. *Applied Sciences*, 2017, no. 7, p. 523.
14. Pokrovsky A.V. Cast asphalt concrete and bridge systems in China. *Dorogi. Innovatsii v stroitelstve*, 2019, no. 77, pp. 84–89.
15. Yao B., Chen C., Loh K. Performance characteristics of diluted epoxy asphalt binders and their potential application in chip seal. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, no. 31 (12). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002943.
16. Liu Y., Wang S. Research Progress of Epoxy Asphalt Material for Roads. *Journal of World Architecture*, 2023, no. 7. DOI: 10.26689/jwa.v7i3.4854.
17. Chen Y., Hossiney N., Yang X. et al. Application of Epoxy-Asphalt Composite in Asphalt Paving Industry: A Review with Emphasis on Physicochemical Properties and Pavement Performances. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, no. 1, pp. 1–35. DOI: 10.1155/2021/3454029.
18. Kang Y., Wu Q., Jin R. et al. Rubber-like quasi-thermosetting polyetheramine-cured epoxy asphalt composites capable of being opened to traffic immediately. *Scientific Reports*, 2016, no. 6. DOI: 10.1038/srep18882.

19. Song M., Liang R., Deng J., Kang Y. Sealed accelerants facilitate epoxy asphalt concretes opening to traffic quickly. *Construction and Building Materials*, 2017, no. 147, pp. 1–8.
20. Turonchik S.A. Modification of asphalt concrete using epoxy resin. *Road construction and its engineering support: III Int. conf. Minsk, 2022*, pp. 358–362.
21. Ayupov D.A., Potapova L.I., Murafa A.V., Fakhrutdinova V.Kh., Khakimullin Yu.N., Khozin V.G. Study of the features of the interaction of bitumen with polymers. *Izvestia KGASU*, 2011, no. 1 (15), pp. 140–146.
22. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
23. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
24. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, no. 90, pp. 225–228.
25. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
26. Su W., Han X., Gong J. et al. Toughening epoxy asphalt binder using core-shell rubber nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 2020, no. 258 (12). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119716.
27. Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetcova P.A. Opportunities of the development of plant-based epoxy resins (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
28. Si J., Li Y., Wang J. et al. Improving the compatibility of cold-mixed epoxy asphalt based on the epoxidized soybean oil. *Construction and Building Materials*, 2020, no. 243. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118235.
29. Al Fuhaid A.F. Biobased Epoxy Asphalt Binder (BEAB) for Pavement Asphalt Mixtures Mixtures // *USF Tampa Graduate Theses and Dissertations*. 2018. Available at: <https://digitalcommons.usf.edu/etd/7599> (accessed: November 08, 2023).
30. Huang M., Wen X., Wang L. Influence of foaming effect, operation time and health preserving properties of foam epoxy asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 2017, no. 151, pp. 931–938. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.083.
31. Yu X., Dong F., Ding G. et al. Rheological and microstructural properties of foamed epoxy asphalt. *Construction and Building Materials*, 2016, no. 114, pp. 215–222. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.179.
32. Cong P., Liu N., Shang H., Zhao H. Rheological and fatigue properties of epoxy asphalt binder. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2015, no. 8 (5), pp. 370–376. DOI: 10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(5).370.
33. Moraes R. Evaluation of Epoxy Asphalt Binders for Open-Graded Friction Course (OGFC) Application. *RILEM. Bituminous Materials: Proceedings of the International Symposium*, 2022, pp. 787–794. DOI: 10.1007/978-3-030-46455-4_100.
34. Sun Y., Han X., Su W., Gong J. Mechanical and bonding properties of pristine montmorillonite reinforced epoxy asphalt bond coats. *Polymer Composites*, 2020, no. 41 (8). DOI: 10.1002/pc.25595.
35. Bahmani H., Sanij K.H., Peiravian F. Estimating moisture resistance of asphalt mixture containing epoxy resin using surface free energy method and modified Lottman test. *International Journal of Pavement Engineering*, 2021, no. 23 (2), pp. 1–13. DOI: 10.1080/10298436.2021.1904236.
36. Sun Y., Gong J., Liu Y. et al. Viscous, damping, and mechanical properties of epoxy asphalt adhesives containing different penetration-grade asphalts. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, no. 136 (5). DOI: 10.1002/app.47027.

37. Jamshidi A., White G., Kurumisawa K. Rheological Characteristics of Epoxy Asphalt Binders and Engineering Properties of Epoxy Asphalt Mixtures-State-of-the-Art. *Road Materials and Pavement Design*, 2022, no. 23 (9), pp. 1957–1980. DOI: 10.1080/14680629.2021.1963814.
38. Cai X., Huang W., Liang J., Wu K. Study of Pavement Performance of Thin-Coat Waterborne Epoxy Emulsified Asphalt Mixture. *Frontiers in materials*, 2020, no. 7, p. 88. DOI: 10.3389/fmats.2020.00088.
39. Yu D. *Study on Waterborne Epoxy Resin Modified Emulsified Asphalt and the Performance of Mixture*: Master's thesis. Chongqing Jiaotong University, 2018, pp. 215–222.
40. Yang G., Wang C., Fu H. et al. Waterborne epoxy resin–polyurethane–emulsified asphalt: preparation and properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, no. 31. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002904.
41. Chen R., Gong J., Jiang Y. et al. Halogen-free flame retarded cold-mix epoxy asphalt binders: rheological, thermal and mechanical characterization. *Construction and Building Materials*, 2018, no. 186, pp. 863–870. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.018.
42. Hu C., Zhao J., Leng Z. et al. Laboratory evaluation of waterborne epoxy bitumen emulsion for pavement preventative maintenance application. *Construction and Building Materials*, 2019, no. 197, pp. 220–207. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.223.
43. Liang H., Wang D., Wang G. et al. Numerical simulation and laboratory testing verification on the performance of an asphalt pavement seal coat with superficially permeating and solidifying properties. *Journal of Testing and Evaluation*, 2019, no. 47, pp. 4427–4451. DOI: 10.1520/JTE20170625.
44. Gu Y., Tang B., He L. et al. Compatibility of cured phase-inversion waterborne epoxy resin emulsified asphalt. *Construction and Building Materials*, 2019, no. 229. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116942.
45. *Thermoset modified additive for asphalt mixture, preparation method thereof and asphalt mixture*: pat. 10030146B2 US; appl. 23.05.14; publ. 24.07.18.
46. *Asphalt composition comprising thermosetting reactive compounds*: pat. 11059749B2 US; appl. 04.06.18; publ. 13.07.21.
47. *Waterborn polymer-modified emulsified asphalt mixture and process for producing the same*: pat. 9982136B2 US, appl. 11.08.15; publ. 29.05.18.
48. Jiang L., Hu K., Liu Z. et al. Aliphatic diamide as novel asphalt-modified epoxy curing agent for enhanced performance. *Advances in Polymer Technology*, 2018, no. 37, pp. 830–836. DOI: 10.1002/adv.21726.
49. Wang X., Wu R., Zhang L. Development and performance evaluation of epoxy asphalt concrete modified with glass fibre. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, no. 20, pp. 715–726. DOI: 10.1080/14680629.2017.1413006.

Информация об авторах

Загора Артем Григорьевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Мухаметов Рамиль Рифович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Artyom G. Zagora, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ramil R. Mukhametov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 28.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.12.2023.

The article was submitted 28.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 29.12.2023.

Научная статья

УДК 66.017:666.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-49-56

О КРИТЕРИЯХ ПРИГОДНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОСНАСТКИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ АЛЮМИНИЯ

Н.М. Варрик¹, В.Г. Максимов¹, А.В. Юдин¹, В.Г. Бабашов¹

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

Аннотация. Керамическая оснастка находит все более широкое применение в металлургической отрасли, в частности в цехах разливки цветных металлов. В настоящее время для тиглей и форм для литья разработаны различные виды термостойкой керамики. За рубежом для изготовления оснастки чаще всего используют керамику из природного минерала волластонита, содержащую также пластификаторы и флюсующие добавки. Для получения подобных изделий в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработана керамика на основе высококремнеземного волокна. Рассмотрены некоторые аспекты долговечности и критерии оценки эксплуатационных свойств керамических изделий для изготовления оснастки непрерывной разливки алюминия.

Ключевые слова: керамическая оснастка, разливка алюминия, кремнеземное волокно, коррозионная стойкость

Для цитирования: Варрик Н.М., Максимов В.Г., Юдин А.В., Бабашов В.Г. О критериях пригодности керамических изделий для изготовления оснастки непрерывной разливки алюминия // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-49-56.

Scientific article

ON THE CRITERIA OF SUITABILITY OF CERAMIC PRODUCTS FOR THE MANUFACTURE OF EQUIPMENT FOR CONTINUOUS CASTING OF ALUMINUM

N.M. Varrik¹, V.G. Maksimov¹, A.V. Yudin¹, V.G. Babashov¹

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

Abstract. Ceramic tooling is increasingly being used in the metallurgical industry, particularly in casting workshops of non-ferrous metals. Currently, various types of heat-resistant ceramics have been developed for injection molds and crucibles. Abroad, ceramics made from the natural mineral wollastonite, which also contains plasticizers and fluxing additives, are most often used for the manufacture of tooling. To obtain such products NRC «Kurchatov Institute» – VIAM has developed ceramics based on high silica fiber. In this paper, some aspects of the durability and criteria for evaluating their operational properties of ceramic products for the manufacture of tooling for continuous casting of aluminum are considered.

Keywords: ceramic tooling, aluminum casting, silica fiber, corrosion resistance

For citation: Varrik N.M., Maksimov V.G., Yudin A.V., Babashov V.G. On the criteria of suitability of ceramic products for the manufacture of equipment for continuous casting of aluminum. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-49-56.

Введение

Материалы из керамики находят все более широкое применение во многих отраслях народного хозяйства благодаря таким свойствам, как долговечность, стойкость к воздействию окружающей среды, доступность сырья, низкая энергоемкость технологий изготовления. Активно используется техническая, конструкционная и функциональная керамика. В частности, огнеупорная керамика востребована в качестве оснастки и футеровки в горячих цехах металлургической промышленности. В последние десятилетия устойчивый рост экономики страны привел к повышенному спросу на продукцию из алюминиевых сплавов, поэтому большое внимание уделяется разработке керамических изделий, функционирующих в контакте с алюминиевыми расплавами, таких как ванные, тигли, щелевые сопла стаканов-кристаллизаторов [1–4].

Используемая ранее для изготовления литейной оснастки асбестовая термосиликатная керамика на основе известково-кремнеземного связующего и антофиллит-асбестового наполнителя не соответствует современным требованиям по термической и химической стойкости к алюминиевому расплаву. Кроме того, различие значений температурного коэффициента линейного расширения наполнителя и связующего вызывает напряжения в изделии и приводит к деструкции материала. В настоящее время для тиглей и форм для литья разработаны различные виды термостойкой керамики [5–9].

За рубежом при изготовлении литейной оснастки для цветных металлов широко используют керамику на основе волластонита. Природный минерал волластонит является низкоосновным гидросиликатом кальция, имеет игольчатый габитус кристаллов и образует частицы удлиненной формы при любой степени помола, что способствует образованию более прочной структуры готового материала. Благодаря метасиликатному составу и цепочечной структуре волластонит в сочетании с известково-кремнеземными связующими имеет высокую термическую и химическую стойкость и не смачивается алюминиевым расплавом.

Для изготовления керамики используют волластонит, обладающий совершенной спайностью по призме, желательна с минимальным содержанием снижающих спайность и огнеупорность примесей. Изделия из волластонитовой керамики формуют методом прессования. Для пластифицирования формируемой массы вводят глинистые и флюсующие добавки, которые не влияют на свойства готовых изделий.

Следует отметить, что технология получения волластонитовой керамики имеет особенности, так как ее спекание происходит в узком температурном интервале, а быстрое увеличение содержания жидкой фазы может приводить к деформации изделий. Добавки глины, карбоната бария и оксида алюминия способствуют расширению температурного интервала спекания. Температура спекания волластонита достаточно высока и в зависимости от состава исходной смеси и условий проведения технологического цикла может находиться в диапазоне 1000–1300 °С. Керамика из чистых разновидностей природного волластонита имеет низкую усадку, что позволяет получить изделия сложной формы и точных размеров. Данная керамика имеет высокую термостойкость, поэтому востребована в цехах разливки цветных металлов.

За последние десятилетия в России разработаны и запущены в производство несколько разновидностей керамики на основе волластонита. Можно отметить разработки Томского политехнического университета и ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина [6–8]. В ОНПП «Технология» разработан способ получения керамики на основе порошков природного волластонита различных марок и налажен выпуск ряда изделий для металлургической промышленности. В частности, из порошков волластонита с высоким содержанием длинноигльчатых частиц методом полусухого прессования получена керамика плотностью $\sim 1 \text{ г/см}^3$ для огнеупорных узлов литейных

столов и ряд других изделий для литейного производства. Содержание волластонита в керамике составляет не менее 70 % (по массе), химическое взаимодействие с расплавом при литье алюминия при температурах до 850 °С отсутствует.

Следует отметить, что в качестве оснастки литейных цехов востребована оксидная керамика, отличающаяся стойкостью к окислению. Из-за предрасположенности к окислению на воздухе при высоких температурах бескислородная керамика, иногда превосходящая по некоторым свойствам оксидную, имеет ограниченные области применения. В литейном производстве помимо окисления в кислородсодержащих средах происходит коррозионное воздействие расплава металла. При плавке металла в тиглях из оксидной керамики возможно восстановление огнеупорного материала тигля. Изучение коррозионной стойкости керамики в конкретных условиях эксплуатации имеет большое практическое значение [10–12].

Ввиду высокой коррозионной стойкости сложно оценить степень коррозионного повреждения оксидной керамики по изменению массы образцов, глубине проникновения коррозии или количеству очагов коррозии на единицу площади поверхности, как это делается для металлических материалов. В Уральском государственном горном университете исследована кинетика восстановления кремния из диоксида расплавленным алюминием [12]. Установлено, что при прохождении расплава алюминия через кварцевую трубку керамика взаимодействует с алюминием. В результате образуется алюмоматричный композиционный материал с микро- и наночастицами кремния, массовая доля которых зависит от продолжительности высокотемпературного контакта компонентов. Влияние коррозии на работоспособность керамики можно оценить по изменению механических характеристик в процессе работы и по долговечности при эксплуатации.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разрабатывают керамические материалы на основе кварцевых и кремнеземных волокон для использования в химических средах при повышенных температурах. В частности, изготавливают керамические изделия для расходных деталей литейных установок непрерывной разливки алюминиевых сплавов из композиционной волокнистой керамики на основе кварцевого или кремнеземного волокна и связующего [13–15].

В данной работе рассмотрены некоторые свойства подобной керамики для изготовления деталей литейной оснастки для производства алюминия, содержащей высококремнеземные волокна и связующее на основе бора. Цель работы – изучение влияния механических и физических свойств на пригодность керамического материала для разливки алюминиевых сплавов.

Материалы и методы

Микроструктуру образцов керамики из кварцевого волокна исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, прочность при изгибе – по ГОСТ 17177–94, плотность – по стандартному для высокопористых материалов методу обмера, теплопроводность – на лабораторной установке одностороннего нагрева на дисковых образцах, долговечность – по числу теплосмен при колебаниях температуры от 20 до 1100 °С.

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

Результаты и обсуждение

Образцы керамического материала получали путем двухстадийного измельчения высококремнеземного волокна в воде с добавлением порошка бора и небольшого количества поливинилового спирта с последующим вакуумным фильтрованием волокнистой

пульпы через бумажный фильтр. После высушивания и обжига сырой заготовки получали керамические образцы с равноплотной изоморфной структурой. Из спеченного блока механическим путем вырезали образцы для определения физико-механических свойств, а также опытные образцы технологической оснастки для разливки алюминиевого сплава – щелевые сопла стаканов-кристаллизаторов, которые испытывали в условиях серийного производства. Средняя плотность образцов полученного материала составила $0,3 \text{ г/см}^3$.

Микроструктуры керамического материала представлены на рис. 1.

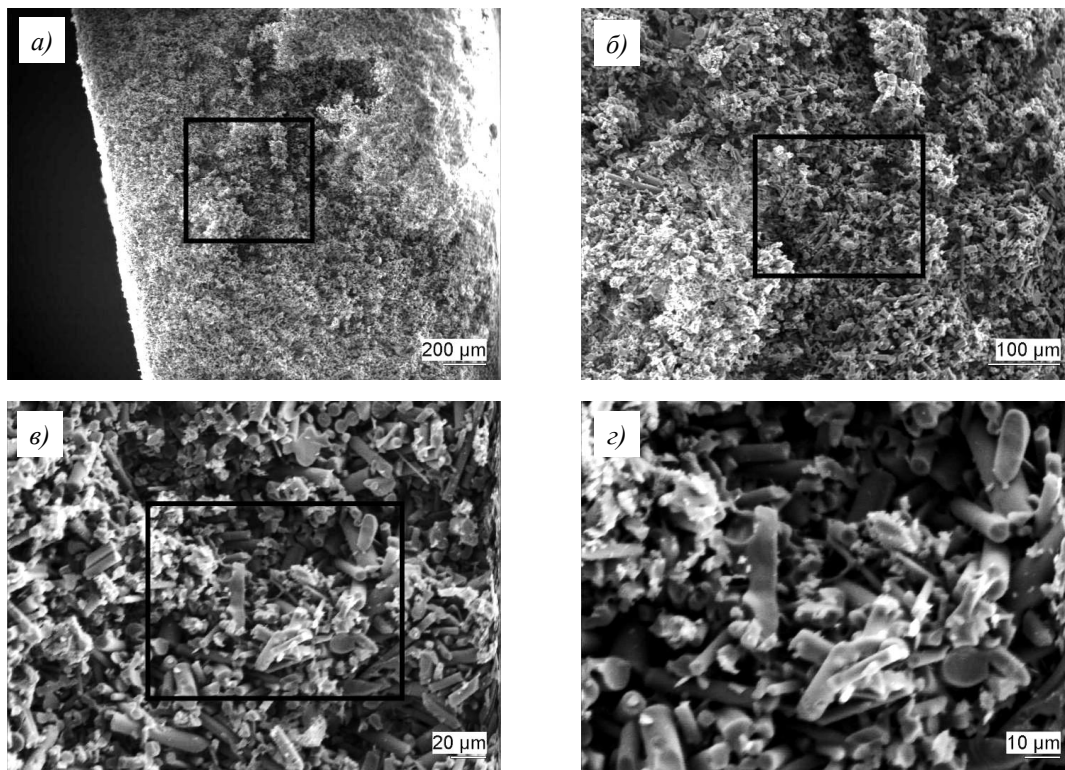


Рис. 1. Микроструктуры керамического материала, содержащего высококремнеземные волокна и связующее на основе бора, при различном увеличении (сканирующая электронная микроскопия)

Образец оснастки для непрерывной разливки алюминия с щелевым соплом из полученного керамического материала представлен на рис. 2.



Рис. 2. Керамический образец с щелевым соплом

Основные свойства полученного материала и наиболее распространенного в данной сфере волластонитового огнеупорного материала согласно данным [5, 8, 9] приведены в таблице. Стойкость к коррозии в расплаве алюминия и другие эксплуатационно-технологические свойства оценивали при работе материала в составе промышленной машины непрерывной разливки алюминиевой ленты из расплава в производственных условиях.

Свойства волластонитовой и высококремнеземной керамики

Керамика	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Допустимая степень деформации, %	Термоудар до 100 циклов, °С
Волластонитовая	1000–1800	5–20	0,15–0,6	Менее 0,1	20–850
Высококремнеземная	300–500	40–100	Менее 0,1	0,5–1,0	20–1100

Физические свойства

Сравнение полученных данных позволяет сделать вывод, что новый материал обладает большей прочностью по сравнению с аналогом, а также значительным преимуществом по допустимому относительному удлинению до разрушения и, как следствие, большей эксплуатационной гибкостью. Это объясняется особенностями микроструктуры материала (рис. 1, 2), состоящего из точно связанных между собой волокон, что обеспечивает значительное снижение модуля упругости при сохранении прочности. Кроме того, вытянутые высококремнеземные волокна аморфной структуры обладают большим отношением длина/диаметр, чем «выколотые по спайности» кристаллические волластонитовые. Разработанный материал имеет существенное преимущество по теплопроводности.

Коррозионная стойкость

Полученный керамический материал является стойким к воздействию алюминиевого расплава. Потери функциональности непосредственно от коррозии материалов для деталей оснастки не наблюдали. Более того, после длительного воздействия алюминиевого расплава на поверхности материала на основе высококремнеземного волокна зафиксировано меньшее количество следов коррозии по сравнению с волластонитовой керамикой. Данный результат является неочевидным, так как ряд силикатных материалов, в том числе большинство стандартных стекол, при подобных условиях реагируют с алюминием интенсивно. Оксид кремния в расплаве алюминия термодинамически неустоек, однако изделие из высокочистого кварцевого волокна оказалось высокостойким к коррозии в алюминии при рабочих температурах. Это можно объяснить подавляющим влиянием кинетического фактора – низкой скорости диффузии кислорода в чистом стеклообразном оксиде кремния в рабочем диапазоне температур.

Работоспособность и причины ее исчерпания

Опыт использования оснастки для заливки алюминиевых сплавов из волластонитовой и высококремнеземной керамики в промышленных условиях показал, что оснастка выходила из строя в основном в результате механического разрушения, возникающего при монтаже и технологических перемещениях элементов при работе установки, а также вследствие образования наружных настылей и замерзших участков расплава во внутренних каналах при колебаниях скорости заливки. Характерный вид механически поврежденного элемента традиционного волластонитового состава представлен на рис. 3.

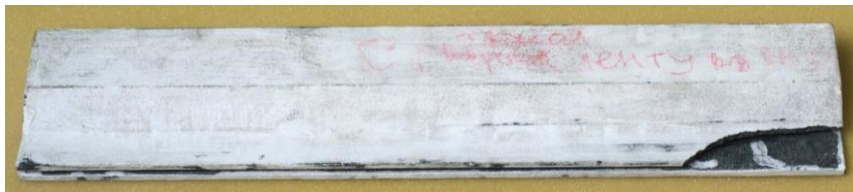


Рис. 3. Механически поврежденный стакан-кристаллизатор из волластонитовой керамики после эксплуатации на разливочной линии

Новый материал, имеющий высокую допустимую степень деформации и низкую тепло- и температуропроводность, показал существенные преимущества при практическом использовании – более высокую технологичность и долговечность. Результаты эксплуатационных испытаний материала показали, что благодаря высокой гибкости, обусловленной специфической структурой и составом, эксплуатационная стойкость материала при работе на литейно-прокатном агрегате оказалась существенно выше, чем волластонитовых аналогов. Кроме того, пониженная теплопроводность сократила вероятность образования настывлей и закупорки металлопровода. Полученный результат позволяет сделать вывод, что гибкость тонкостенных огнеупорных изделий является весьма существенным эксплуатационным свойством. На рис. 4 показано поведение образца материала из высококремнеземного волокна при воздействии изгибающей нагрузки, иллюстрирующее его высокую эксплуатационную гибкость.



Рис. 4. Образец оснастки с щелевым соплом из высококремнеземного волокна при воздействии изгибающей нагрузки

Заключения

Термостойкая керамика востребована для изготовления плоских и фасонных изделий, используемых в горячих металлургических цехах в качестве расходных деталей литевых установок непрерывной разливки алюминиевых сплавов. Волластонитовая керамика, широко применяемая в настоящее время, имеет высокую плотность, а также недостаточные механическую прочность и теплоизоляционные свойства, что при длительной эксплуатации в контакте с расплавом алюминия приводит к разрушению тонкостенных изделий.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны высокопористые и термостойкие керамические материалы на основе кварцевых и кремнеземных волокон на «диффундирующем» боросиликатном связующем для использования в агрессивных химических средах при повышенных температурах. Материалы применяют как в качестве теплоизоляции для печей, так и для промышленной оснастки, в частности в литейном производстве.

Результаты длительной эксплуатации нового материала для изготовления оснастки машин непрерывной разливки алюминия показали, что кроме коррозионной устойчивости к воздействию расплава большое значение имеют теплоизоляционные свойства и устойчивость к неизбежным при монтаже и эксплуатации деформациям. Для сохранения работоспособности деталей допустимая степень деформации является более важным фактором, чем механическая прочность материала. Это связано с тем, что элементы оснастки конструктивно зафиксированы и их взаимные перемещения, неизбежно возникающие при работе литейных машин, могут быть скомпенсированы за счет безопасной упругой деформации материала.

При сравнимой стойкости к коррозионному воздействию алюминиевого расплава высококремнеземная керамика имеет более высокую эксплуатационную долговечность по сравнению с волластонитовой керамикой благодаря высокой прочности, и особенно допустимому удлинению при изгибе, а также низкой теплопроводности. При этом плотность высококремнеземной керамики в 2–3 раза ниже.

Список источников

1. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // *Инновации*. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
2. Оглодков М.С., Романенко В.А., Кожекин А.Е. Направления развития технологий плавки и литья алюминий-литиевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-51-62.
3. Ечин А.Б., Дейнега Г.И., Нарский А.Р. Новые разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области материалов для литейных процессов жаропрочных сплавов // *Труды ВИАМ*. 2023. № 8 (126). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-13-24.
4. Воронов В.А., Чайникова А.С., Ткаленко Д.М. Особенности использования органических или водных связующих на основе оксидов элементов III или IV групп при изготовлении керамических форм для литья отливок из химически активных сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-73-84.
5. Лощинин Ю.В., Шорстов С.Ю., Кузьмина И.Г. Исследование влияния технологических факторов на теплопроводность материалов керамических форм для литья // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-89-94.
6. Антипина С.А., Верещагин В.И. Термостойкий материал для литья алюминия // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. № 3. С. 8–11.
7. Способ изготовления керамических плавильных тиглей: пат. 2713049 Рос. Федерация; заявл. 17.12.18; опубл. 03.02.20.
8. Русанова Л.Н., Русин М.Ю., Горчакова Л.И. и др. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2008. № 5. С. 39–44.
9. Калугин В.Г., Костырев Ю.П., Куксин И.Г. Конструкционно-теплоизоляционные материалы и изделия на основе волластонита для алюминиевой промышленности // *Новые огнеупоры*. 2004. № 9. С. 8–9.
10. 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: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
11. Матренин С.В., Слосман А.И. *Техническая керамика: учеб. пособие*. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
12. Апакашев Р.А., Давыдов С.Я. Исследование взаимодействия расплавленного алюминия с контактной поверхностью кварцевого огнеупора // *Новые огнеупоры*. 2015. № 4. С. 46–48. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-46-48.
13. Максимов В.Г., Варрик Н.М. К вопросу получения химически стойкой кварцевой керамики с открытой пористостью // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2017. № 1. Ст. 01. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 10.10.2023).
14. Способ получения волокнистого керамического материала: пат. 2358954 Рос. Федерация; заявл. 08.11.07; опубл. 20.06.09.
15. Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А., Юдин А.В., Зимичев А.М. Керамический материал для деталей установок непрерывной разливки цветных сплавов // *Труды ВИАМ*. 2014. № 12. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-5-5.

References

1. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
2. Oglodkov M.S., Romanenko V.A., Kozhekin A.E. Directions of development melting and casting technologies of aluminum-lithium alloys (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-51-62.

3. Echin A.B., Deynaga G.I., Narsky A.R. New developments of NRC «Kurchatov Institute» – VIAM in the field of materials for casting processes of superalloys. *Trudy VIAM*, 2023, no. 8 (126), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-13-24.
4. Voronov V.A., Chaynikova A.S., Tkalenko D.M. Aspects of usage of organic or aqueous binders based on III or IV group elements oxides in the production of ceramic molds for chemically active alloys casting (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 20, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-73-84.
5. Loshchinin Yu.V., Shorstov S.Yu., Kuzmina I.G. Research of influence of technology factors on thermal conductivity of ceramic casting molds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-89-94.
6. Antipina S.A., Vereshchagin V.I. Heat-resistant material for aluminum casting. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2009, no. 3, pp. 8–11.
7. *Method of manufacturing ceramic melting crucibles*: pat. 2713049 Rus. Federation; appl. 17.12.18; publ. 03.02.20.
8. Rusanova L.N., Rusin M.Yu., Gorchakova L.I. et al. Ceramics from natural wollastonite for foundry installations of the aluminum industry. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2008, no. 5, pp. 39–44.
9. Kalugin V.G., Kostyrev Yu.P., Kuksin I.G. Structural and thermal insulation materials and products based on wollastonite for the aluminum industry. *Novye ogneupory*, 2004, no. 9, pp. 8–9.
10. 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. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
11. Matrenin S.V., Slosman A.I. *Technical ceramics*: textbook. Tomsk: Publishing House of TPU, 2004, 75 p.
12. Apakashev R.A., Davydov S.Ya. Study of the interaction of molten aluminum with the contact surface of a quartz refractory. *Novye ogneupory*, 2015, no. 4, pp. 46–48. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-46-48.
13. Maksimov V.G., Varrick N.M. On the issue of obtaining chemically resistant quartz ceramics with open porosity. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2017, no. 1, art. 01. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: October 10, 2023).
14. *Method for producing fibrous ceramic material*: pat. 2358954 Rus. Federation; appl. 08.11.07; publ. 20.06.09.
15. Babashov V.G., Ivahnenko Yu.A., Yudin A.V., Zimichev A.M. Ceramic material for parts of continuous casting units intended for production of non-ferrous alloys. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 02, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-5-5.

Информация об авторах

Варрик Наталья Мироновна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Natalia M. Varrick, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey V. Yudin, Head of production area, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir G. Babashov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), 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.

Научная статья

УДК 661.183.4-911.48

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-57-66

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИТРИДА БОРА НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ SiC-ZrB_2

М.В. Турченко¹, Ю.Е. Лебедева¹, В.А. Прокофьев¹, С.В. Житнюк¹

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

Аннотация. Представлено получение керамических материалов системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$ методом искрового плазменного спекания (ИПС) при температуре 1850–1950 °С. Метод ИПС позволил получить керамический материал с однородной структурой и с размером зерна 0,5–3 мкм. Исследовано влияние количества нитрида бора на механическую обрабатываемость и окислительную стойкость керамики. Установлено, что при содержании нитрида бора 20 % (объемн.) керамический материал сохраняет высокий уровень механических свойств и хорошую степень обрабатываемости, однако обладает низкой окислительной стойкостью.

Ключевые слова: механически обрабатываемая керамика, керамический материал, искровое плазменное спекание, борид циркония, карбид кремния, нитрид бора

Для цитирования: Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Прокофьев В.А., Житнюк С.В. Исследование влияния нитрида бора на механическую обрабатываемость керамического материала системы SiC-ZrB_2 // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-57-66.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE BORON NITRIDE EFFECT ON THE MACHINABILITY OF SiC-ZrB_2 SYSTEM CERAMIC MATERIAL

M.V. Turchenko¹, Yu.E. Lebedeva¹, V.A. Prokofiev¹, S.V. Zhitnyuk¹

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 production of $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$ system ceramic materials by spark plasma sintering (SPS) at temperatures of 1850–1950 °C is presented. The SPS method made it possible to obtain a ceramic material with a homogeneous structure and a grain size of 0.5–3 μm . The influence of the amount of boron nitride on the machinability and oxidative resistance of ceramics was studied. It has been established that with a boron nitride content of 20 % (vol.), the ceramic material retains a high level of mechanical properties and a good degree of workability, however, it has low oxidative resistance.

Keywords: machined ceramics, ceramic material, spark plasma sintering, zirconium boride, silicon carbide, boron nitride

For citation: Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Prokofiev V.A., Zhitnyuk S.V. Investigation of the boron nitride effect on the machinability of SiC-ZrB_2 system ceramic material. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-57-66.

Введение

Керамика на основе карбида кремния обладает хорошими физико-механическими свойствами – высокими твердостью, износостойкостью и теплопроводностью [1, 2]. Но при этом плохая механическая обрабатываемость карбида кремния создает сложности для широкого применения данной керамики в различных областях промышленности [3, 4]. Для решения этой проблемы в состав керамики (помимо карбида кремния) для снижения твердости вводят различные добавки – например, нитрид бора. Нитрид бора, обладающий графитоподобной слоистой структурой, имеет низкий модуль упругости и слабые силы Ван-дер-Ваальса между уложенными слоями, а также стабильность при высокой температуре благодаря прочной ковалентной связи бора и азота в плоской гексагональной решетке.

Поскольку карбид кремния обладает высокой температурой спекания ($>1800\text{ }^{\circ}\text{C}$), то для ее снижения вводят спекающие добавки, к которым зачастую относят бориды и нитриды переходных металлов [5, 6]. Хорошо известно, что введение диборида циркония в матрицу карбида кремния приводит к повышению значений физико-механических свойств, таких как прочность и вязкость разрушения, а также улучшает окислительную стойкость карбида кремния. В данном исследовании в качестве спекающей добавки использовали диборид циркония [7].

В настоящее время основными способами получения плотной керамики являются горячее прессование, искровое плазменное спекание (ИПС) и спекание без давления.

Горячее прессование является самым распространенным методом получения керамики на основе карбида кремния (SiC). Это обусловлено прочной ковалентной связью и низкой самодиффузией карбида кремния при воздействии температуры и давления. К недостаткам горячего прессования следует отнести ограниченное удаление некоторых примесей (например, SiO_2), что приводит к росту зерна SiC и снижению за счет этого механических свойств материала [8, 9]. Метод ИПС позволяет в несколько раз сократить температуру и длительность процесса спекания по сравнению с традиционными методами реакционного спекания и горячего прессования. Технология основана на прохождении импульса постоянного тока непосредственно через заготовку. При этом генерируются очень высокие скорости нагрева и охлаждения (до $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Метод ИПС позволяет достичь 100 % уплотнения заготовки при более низких значениях температуры и продолжительности, чем при обычном обжиге или горячем прессовании. Это позволяет исключить нежелательный рост зерен матрицы и деградацию наполнителя во время обжига, а также делает такую технологию экономически более выгодной [10–15]. Свободное спекание без давления позволяет получать заготовку требуемой формы и размеров, но высокие температуры спекания ($1800\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) в сочетании с длительной изотермической выдержкой (3–10 ч) приводят к значительному росту зерен во время спекания, а в результате – к снижению прочности материалов.

Из-за ограниченной склонности к спеканию и низкой твердости нитрида бора (BN) сложно получить керамические материалы на его основе с высокой прочностью методами горячего прессования и свободного спекания. В связи с этим для получения керамических материалов выбирают инновационный метод ИПС, исключаяющий рост зерна.

Полученная тем или иным способом заготовка в последующем должна подвергаться механической обработке, по окончании которой получают полноценную деталь из керамики на основе SiC. Сложность механической обработки обусловлена высокой твердостью полученного материала. В качестве возможного метода повышения его обрабатываемости в состав системы SiC–ZrB₂–BN вводится BN в количестве 5, 10, 20 и 30 % (объемн.).

Таким образом, в данной работе предложен способ получения керамического материала системы SiC–ZrB₂–BN с различным содержанием нитрида бора, который должен обладать высокой степенью механической обрабатываемости за счет добавки нитрида бора. Введение в состав материала диборида циркония в качестве спекающей добавки должно привести к повышению окислительной стойкости, прочности и теплопроводности. В качестве метода получения керамического материала системы SiC–ZrB₂–BN в данной работе выбран метод ИПС.

Материалы и методы

Для изготовления композита системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$ пяти составов с различным содержанием BN: 0, 5, 10, 20 и 30 % (объемн.), использовали коммерчески доступные порошки ZrB_2 , SiC и BN. Контроль размера частиц порошков осуществляли при помощи лазерного анализатора размера частиц. Порошок ZrB_2 предварительно измельчали в планетарной мельнице до среднего размера частиц 0,5–3 мкм. Карбид кремния марки F1200 имел средний размер частиц 3,5 мкм, а исходный порошок гексагонального нитрида бора: 2,37 мкм. Полученные порошки ZrB_2 , SiC и BN сушили в сушильном шкафу до постоянной массы, а затем осуществляли их смешивание на валковой мельнице в течение 16–20 ч. Составы полученных порошковых композиций приведены в табл. 1. Высушенные порошковые смеси спекали в графитовой пресс-форме методом ИПС в вакууме при температуре 1850–1950 °С и давлении 30–40 МПа. Образцы получали в виде дисков диаметром 31,5 мм и высотой 4–5 мм.

Плотность полученных методом ИПС образцов измеряли по ГОСТ 24409–80 (табл. 1). Твердость определяли методом индентирования по Виккерсу с использованием алмазного индентора под нагрузкой 10 кг (100 Н) в течение 15 с. Морфологию фронтальной шлифованной поверхности образца оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для измерения твердости и исследования морфологии поверхности образцы, полученные методом ИПС, шлифовали и полировали до зеркального блеска поверхности, на которой отсутствовали видимые дефекты, например трещины и сколы. Жаростойкость определяли весовым методом при температуре 1550–1650 °С в течение 2 ч. Образцы для определения жаростойкости помещали на подложку из оксида алюминия. Обрабатываемость композита каждого состава определяли, просверливая отверстия твердосплавным сверлом диаметром 1,7 мм. Сверление является одной из самых сложных операций механической обработки керамики, поскольку в процессе сверления сверло не только вращается, но и проходит вглубь материала, что создает на него значительное механическое воздействие. Сверление позволяет оценить эффективность применения нитрида бора в качестве добавки, способной повысить механическую обрабатываемость полученного материала.

Таблица 1

Составы и плотность керамических материалов системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$

Содержание нитрида бора в керамическом материале системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$, % (объемн.)	Теоретическая плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³
0	5,52	5,28
5	5,33	4,98
10	5,13	4,97
15	4,74	4,58
20	4,23	3,71

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

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен внешний вид керамических образцов на основе системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$ с разным содержанием BN: 5, 10, 20 и 30 % (объемн.).



Рис. 1. Внешний вид керамических образцов на основе системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-BN}$ с содержанием нитрида бора 5, 10, 20 и 30 % (объемн.)

Образцы, полученные методом ИПС при температуре 1850–1950 °С, имеют относительную плотность >87 %.

На рис. 2 представлена микроструктура керамических образцов на основе системы SiC–ZrB₂–BN.

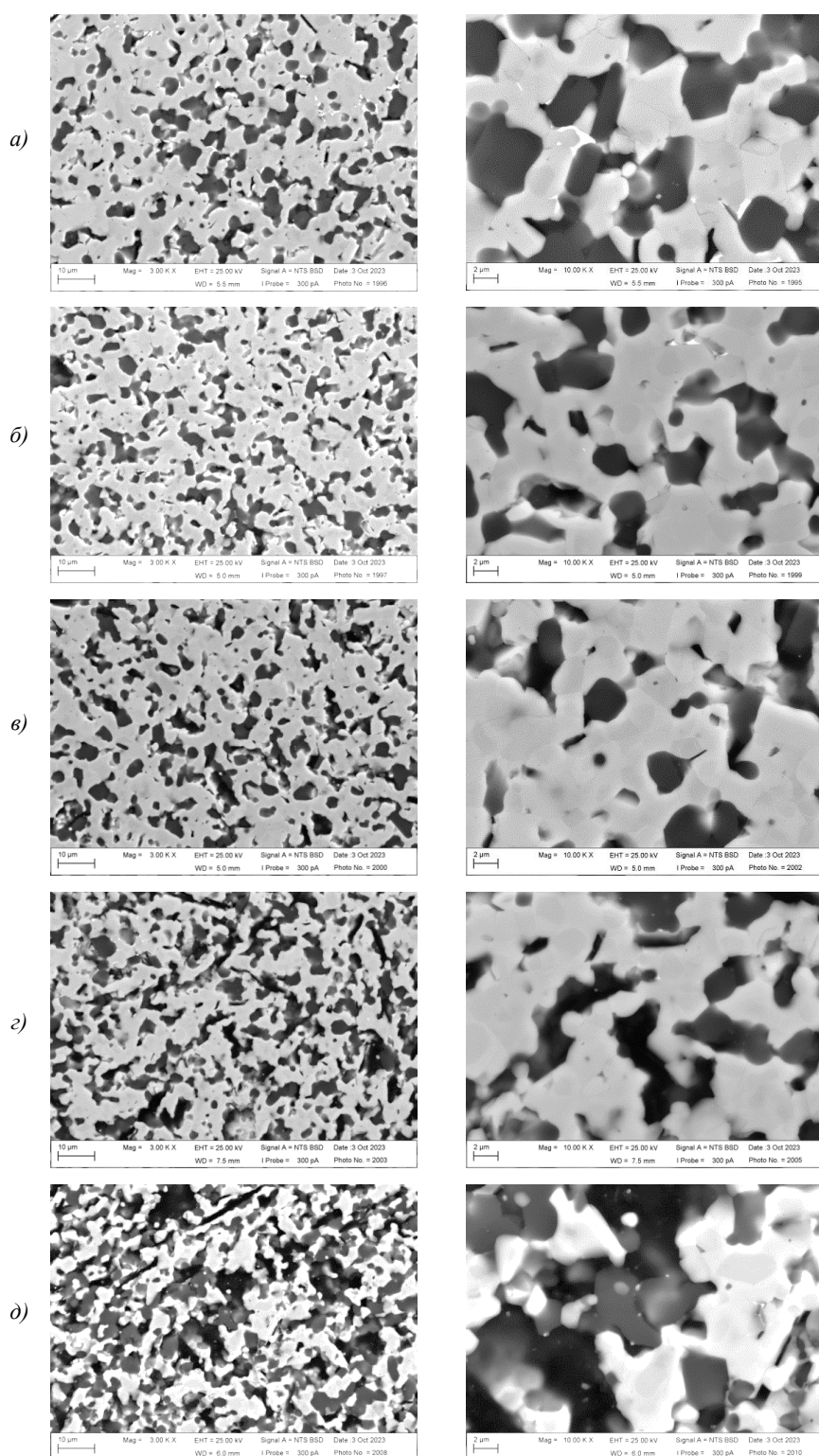


Рис. 2. Микроструктура керамических образцов на основе системы SiC–ZrB₂–BN с содержанием нитрида бора 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г) и 30 % (объемн.) (д)

Все образцы имеют однородную микроструктуру. Размер зерна порошков SiC и ZrB_2 в образце без нитрида бора составил в среднем около 2 и 4 мкм соответственно. Зависимость среднего размера зерен от содержания нитрида бора представлена на рис. 3. На средний размер зерен порошка SiC количество BN существенно не повлияло, тогда как зерна порошка ZrB_2 с увеличением количества BN сначала увеличивались, а затем уменьшались. Ускоренный рост зерна порошка ZrB_2 при добавлении небольшого количества BN (5 % (объемн.)), по-видимому, обусловлен увеличением скорости спекания керамического материала. Введение в состав композита >5 % (объемн.) BN привело к торможению роста зерна ZrB_2 . Это связано в первую очередь с плохой степенью спекания нитрида бора, который обладает сильной ковалентной связью и пластинчатой структурой. Процесс спекания нитрида бора вызывает сложности, поскольку гетеродесмичность химических связей в его структуре – большая проблема из-за анизотропии, которая изначально присутствует в структуре. Это обусловлено тем, что в структуре нитрида бора отсутствуют прочные связи между слоями [16–20]. По этим же причинам на снимках, полученных при помощи СЭМ, выявлен анизотропный рост пластин нитрида бора при его содержании 20 % (объемн.) и более. С увеличением количества фазы нитрида бора в составе образца происходило искажение зерен BN, что привело к уменьшению размера и соотношения сторон зерна BN. Нитрид бора имеет чешуйчатую морфологию, и его зерна располагаются по границам зерен соединений ZrB_2 и SiC.

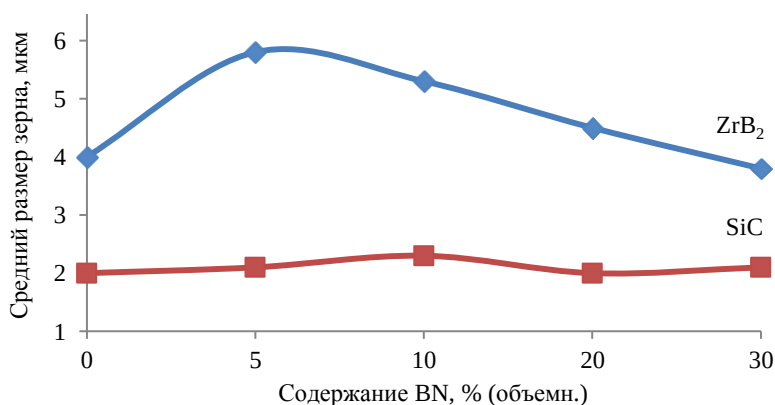


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерна соединений SiC и ZrB_2 от количества нитрида бора (BN) в составе керамики

На рис. 4, а приведена зависимость изменения твердости, определенной методом Виккерса, от количества нитрида бора. Увеличение содержания BN существенно снижает твердость композита системы SiC– ZrB_2 –BN, что обусловлено мягкостью нитрида бора, имеющего гексагональную структуру, как у графита. Снижение твердости при содержании нитрида бора 5 и 10 % (объемн.) не столь значительно по сравнению со снижением твердости при его содержании 20 и 30 % (объемн.). Это обусловлено тем, что при небольшом содержании нитрида бора его фаза не оказывает существенного влияния – твердость снижается на 23 %, а при содержании нитрида бора 20 и 30 % (объемн.) твердость уменьшается в ~3 раза по сравнению с ее величиной у образца, не имеющего нитрида бора в составе.

Помимо исследования зависимости изменения твердости от содержания нитрида бора, исследована трещиностойкость полученного керамического композита системы ZrB_2 –SiC–BN. В результате исследования трещиностойкости получили зависимость ее изменения от содержания нитрида бора (рис. 4, б). При содержании нитрида бора 0–10 % (объемн.) наблюдается существенное повышение трещиностойкости с 3,95 до

8,61 МПа $\sqrt{м}$, при 10–30 % (объемн.) нитрида бора происходит резкое снижение трещиностойкости, что обусловлено введением в состав относительно большого количества материала с более низкой твердостью по сравнению с твердостью частиц порошков SiC и ZrB₂. При содержании нитрида бора в составе до 5 % (объемн.) керамика обладает большим сопротивлением распространению трещины по сравнению с составами, где содержание нитрида бора 5, 10 и 30 % (объемн.). Таким образом, при содержании нитрида бора >10 % (объемн.) в системе SiC–ZrB₂–BN увеличивается вероятность обнаружения трещины в фазе BN, а следовательно, трещиностойкость снижается. Кроме того, крупные агломераты или пластины BN действуют как источники разрушения, вследствие этого снижается прочность материала (в отличие от тонкодисперсных частиц BN, особенно наноразмера).

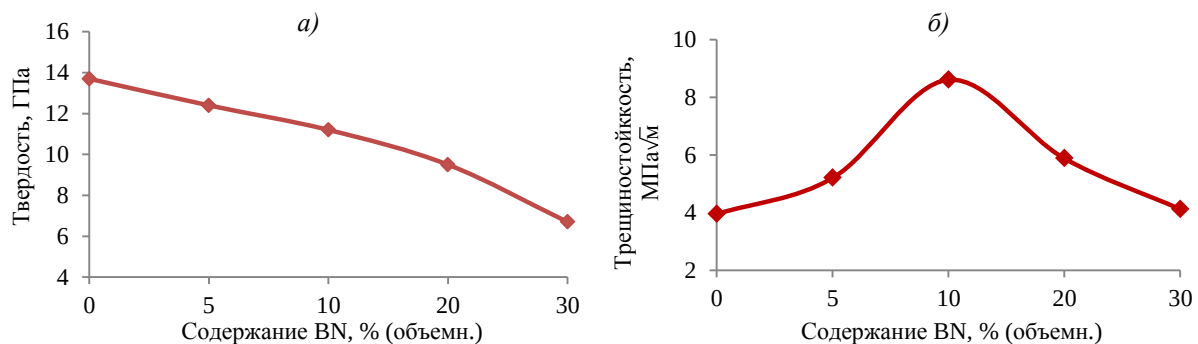


Рис. 4. Зависимость изменения твердости (а) и трещиностойкости (б) от содержания нитрида бора (BN) в составе керамики

Помимо этого, большое количество частиц BN (>10 % (объемн.)) ухудшает степень спекания керамического материала. Так, при введении 10 % (объемн.) нитрида бора в систему ZrB₂–SiC относительная плотность увеличивается, что свидетельствует о положительном влиянии частиц BN на спекание керамики (табл. 2). При содержании нитрида бора >10 % (объемн.) происходит недостаточное спекание и относительная плотность материала снижается на ~2,3 %, при содержании нитрида бора 10–20 % (объемн.) спекание улучшается и относительная плотность материала увеличивается на 1–1,3 %, а при 30 % (объемн.) BN спекание значительно ухудшается и относительная плотность материала снижается на 9 %. Механические свойства полученных керамических материалов, их относительная плотность и окислительная стойкость (изменение массы) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства образцов керамики системы SiC–ZrB₂–BN

Содержание нитрида бора, % (объемн.)	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$	Окислительная стойкость при температуре 1600 °С, 2 ч (изменение массы), %
0	95,6	13,7	3,95	1,13
5	93,4	12,4	5,20	1,81
10	96,9	11,2	8,61	2,32
20	96,6	9,5	5,88	2,78
30	88,0	6,7	4,12	3,02

Окислительную стойкость полученной керамики определяли при температуре 1600 °С в течение 2 ч. Образцы с содержанием нитрида бора ≥ 5 % (объемн.) имеют

меньшую окислительную стойкость (изменение массы 1,81–3,02 %) по сравнению с образцом, в котором нитрид бора отсутствует (изменение массы 1,13 %). Снижение массы образцов с увеличением содержания нитрида бора в составе керамики обусловлено высокой степенью окисления BN при температурах >800 °C. В процессе окисления на поверхности керамики образуется слой боросиликатного стекла. С увеличением количества нитрида бора изменение массы керамики увеличивается – идет более активное окисление.

Исследование механической обрабатываемости полученных композитов показало, что керамический композиционный материал системы SiC–ZrB₂–BN поддается сверлению твердосплавным инструментом только при содержании нитрида бора >20 % (объемн.). На рис. 5 представлен внешний вид образцов керамики с содержанием нитрида бора 0, 5, 10, 20 и 30 % (объемн.) после механической обработки твердосплавным сверлом. При содержании нитрида бора <20 % (объемн.) композит плохо поддается сверлению из-за недостаточного количества соединения BN. Улучшение механической обрабатываемости керамики с повышением количества нитрида бора обусловлено его низкой твердостью и способностью к механической обработке. На рис. 6 показано отверстие для составов с содержанием нитрида бора 10 и 20 % (объемн.).

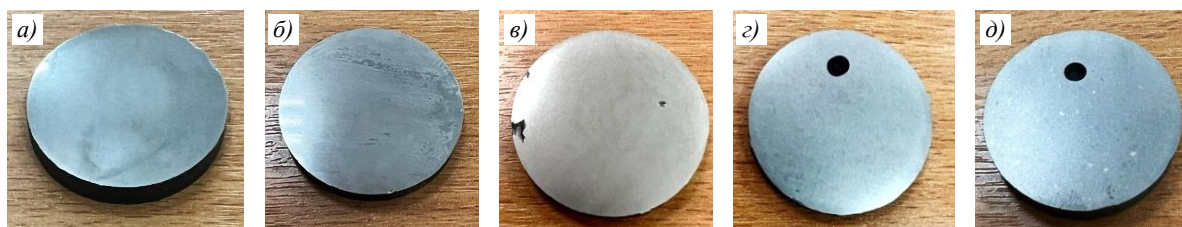


Рис. 5. Внешний вид керамики на основе системы SiC–ZrB₂–BN с содержанием нитрида бора 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г) и 30 % (объемн.) (д) после механической обработки твердосплавным сверлом

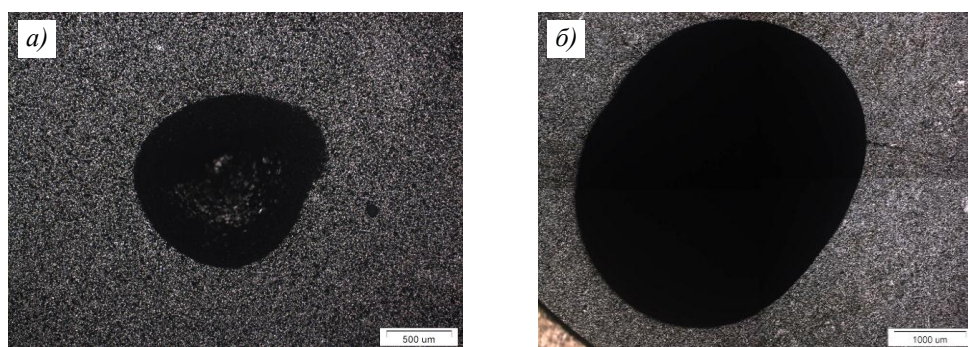


Рис. 6. Внешний вид ($\times 300$) отверстия после механической обработки твердосплавным сверлом керамики на основе системы ZrB₂–SiC–BN с содержанием нитрида бора 10 (а) и 20 % (объемн.) (б)

Заключения

Из порошков соединений SiC, ZrB₂ и BN методом ИПС получены керамические материалы системы SiC–ZrB₂–BN с достаточно однородной структурой. Размер зерен порошка ZrB₂ увеличивался при добавлении небольшого количества нитрида бора в состав композита (<5 % (объемн.)), а при добавлении >5 % (объемн.) средний размер зерна порошка ZrB₂ уменьшался из-за плохой спекаемости нитрида бора. Исследование микроструктуры керамики позволило обнаружить анизотропный рост пластин нитрида бора при его содержании >20 % (объемн.), что плохо повлияло на его твердость

и трещиностойкость. С увеличением содержания нитрида бора с 5 до 30 % (объемн.) твердость полученных керамических материалов уменьшилась с 12,4 до 6,7 ГПа. Трещиностойкость полученного материала с увеличением содержания нитрида бора сначала существенно увеличивается, а затем начинает снижаться при содержании нитрида бора >10 % (объемн.). Окислительная стойкость снижается с увеличением содержания нитрида бора в составе композита за счет более активного окисления под воздействием высокой температуры. Керамический материал, содержащий 20 % (объемн.) BN, поддается механической обработке, имеет хорошие механические свойства (твердость 9,5 ГПа, трещиностойкость 5,88 МПа $\sqrt{\text{м}}$), но низкую окислительную стойкость – изменение массы при температуре 1600 °С в течение 2 ч составляет 2,78 %.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ А.С. Чайниковой, И.В. Осину, Г.Н. Головкину, И.О. Беляченкову за ценные консультации и обсуждение результатов работы.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 27–36.
2. Сорокин О.Ю., Кузнецов Б.Ю., Лунегова Ю.В., Ерасов В.С. Высокотемпературные композиционные материалы с многослойной структурой (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 4–5 (88). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53.
3. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991. 368 с.
4. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective High-Temperature Ceramic Composite Materials // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 986–991.
5. Кулагин Н.Д. Высокотемпературные многокомпонентные керамические материалы на основе карбидов: получение, структура, окислительное поведение: бакалаврская работа. Томск, 2022. 92 с. URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/71841> (дата обращения: 01.12.2023).
6. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
7. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
8. Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Журавлева П.Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.
9. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Качаев А.А. Способы соединения керамических композиционных материалов на основе SiC с керамическими и металлическими материалами (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-75-83.
10. Бурлаченко А.Г., Буякова С.П., Мировой Ю.А., Дедова Е.С. Кинетика самозалечивания в высокотемпературных керамиках ZrB₂–SiC // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. XXI Междунар. симпозиума: в 2 ч. Минск: Издательский дом «Белорусская наука», 2019. Ч. 1. С. 431–435.
11. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С. Статистическая оценка механических характеристик горячепрессованной керамики в системе ZrB₂–SiC // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2023. № 82. С. 150–160.

12. Пушкарев О.И., Уманский А.П. Получение износостойкой композиционной керамики на основе карбида кремния методом горячего прессования // Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы. Шлифабразив–99. Волгоград, 1999. С. 45–47.
13. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
14. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
15. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
16. Баринов В.Ю., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Московских Д.О., Колобов Ю.Р. Искровое плазменное спекание изделий сложной формы с использованием квазиизостатического прессования // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 1–3. С. 312–315.
17. Авраменко В.А., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наноструктурированных керамик нового поколения // Наноматериалы и технологии: сб. VI Междунар. конф. «Наноматериалы и технологии», V Междунар. конф. по материаловедению и II Междунар. конф. по функциональным материалам. Улан-Удэ, 2016. С. 82–90.
18. Перевислов С.Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора // Новые огнеупоры. 2019. № 6. С. 35–40.
19. Способ получения огнеупорной смеси, содержащей нитрид бора: пат. 2021124557 Рос. Федерация; заявл. 19.08.21; опубл. 08.11.21.
20. Дудченко Н.В., Червоний И.Ф. Исследование технологии гексагонального нитрида бора // ScienceRise. 2016. Т. 12. № 2 (29). С. 31–34.

References

1. Kablov E.N. Main directions of development of materials for aerospace technology of the XXI century. *Perspektivnye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
2. Sorokin O.Yu., Kuznetsov B.Yu., Lunegova Yu.V., Erasov V.S. High-temperature composites with a multi-layered structure (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 4–5 (88), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53.
3. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *High temperature borides*. Moscow: Metallurgiya, 1991, 368 p.
4. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective High-Temperature Ceramic Composite Materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, vol. 81, no. 5, pp. 986–991.
5. Kulagin N.D. *High-temperature multicomponent ceramic materials based on carbides: preparation, structure, oxidative behavior*: bachelor's thesis. Tomsk, 2022, 92 p. Available at: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/71841> (accessed: December 01, 2023).
6. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 20–24.
7. Zhitnyuk S.V. Effect of sintering additives on the properties of silicon carbide-based ceramics (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
8. Zhitnyuk S.V., Sorokin O.Yu., Zhuravleva P.L. Silicon carbide ceramics obtained by sintering granular powder. *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.

9. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Kachaev A.A. Methods for joining ceramic composite materials based on SiC with ceramic and metallic materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-75-83.
10. Burlachenko A.G., Buyakova S.P., Mirova Yu.A., Dedova E.S. Kinetics of self-healing in high-temperature ZrB₂-SiC ceramics. *Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding: Sat. report XXI Int. symposium: at 2 parts*. Minsk: Publishing house «Belarusian Science», 2019, part 1, pp. 431–435.
11. Ordanyan S.S., Nesmelov D.D., Novoselov E.S. Statistical assessment of the mechanical characteristics of hot-pressed ceramics in the ZrB₂-SiC system. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika*, 2023, no. 82, pp. 150–160.
12. Pushkarev O.I., Umansky A.P. Preparation of wear-resistant composite ceramics based on silicon carbide by hot pressing. *Processes of abrasive processing, abrasive tools and materials. Sanding abrasive* – 99. Volgograd, 1999, pp. 45–47.
13. Kuznetsov B.Yu., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Osin I.V. Synthesis of model high-temperature ceramic matrices by the method of spark plasma sintering and the study of their properties for the production of composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
14. Vaganova M.L., Sorokin O.Yu., Osin I.V. Joining of ceramic materials by the method of spark plasma sintering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
15. Sorokin O.Yu., Solntsev S.St., Evdokimov S.A., Osin I.V. Hybrid spark plasma sintering method: principle, possibilities, future prospects. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S6, pp. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
16. Barinov V.Yu., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Kolobov Yu.R. Spark plasma sintering of complex-shaped products using quasi-isostatic pressing. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*, 2016, no. 1–3, pp. 312–315.
17. Avramenko V.A., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al. Spark plasma sintering as an innovative approach to the creation of new generation nanostructured ceramics. *Nanomaterials and technologies: VI Int. conf. «Nanomaterials and technologies», V Int. conf. in materials science and II Int. conf. on functional materials*. Ulan-Ude, 2016. pp. 82–90.
18. Perevislov S.N. Structure, properties and areas of application of graphite-like hexagonal boron nitride. *Novye ognepory*, 2019, no. 6, pp. 35–40.
19. Way of receiving the fire-resistant mix containing boron nitride: pat. 2021124557 Rus. Federation; appl. 19.08.21; publ. 08.11.21.
20. Dudchenok N.V., Chervoniy I.F. Research on hexagonal boron nitride technology. *ScienceRise*, 2016, vol. 12, no. 2 (29), pp. 31–34.

Информация об авторах

Турченко Максим Витальевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лебедева Юлия Евгеньевна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Житнюк Сергей Викторович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Maksim V. Turchenko, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yulia E. Lebedeva, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 21.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.01.2024.
The article was submitted 21.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 12.01.2024.

Научная статья

УДК 666.3.019

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-67-75

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АРМИРОВАННОГО РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

О.Ю. Сорокин¹, И.О. Беляченков¹, И.В. Осин¹, А.Н. Головков¹

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

Аннотация. Приведены результаты неразрушающего контроля изделий из армированного реакционно-спеченного карбида кремния после механической обработки карбонизованной и силицированной заготовок. Показано, что визуально-оптический и капиллярный методы позволяют обнаружить на поверхности заготовок дефекты в виде пор и трещин. Наиболее часто дефекты появляются на заготовках типов 1 и 2 после проведения фрезерных работ. Протяженные линейные индикации, характерные для трещин, не обнаружены на заготовках типа 3, подвергшихся только пескоструйной обработке и шлифованию.

Ключевые слова: реакционно-спеченный карбид кремния, армирование, механическая обработка, капиллярный и визуально-оптический неразрушающий контроль

Для цитирования: Сорокин О.Ю., Беляченков И.О., Осин И.В., Головков А.Н. Неразрушающий контроль изделий из армированного реакционно-спеченного карбида кремния на различных стадиях механической обработки // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-67-75.

Scientific article

NONDESTRUCTIVE CONTROL OF REACTION-BONDED SILICON CARBIDE COMPONENTS AT VARIOUS MACHINING STAGES

O.Yu. Sorokin¹, I.O. Belyachenkov¹, I.V. Osin¹, 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 results obtained via the nondestructive evaluation of reaction-bonded silicon carbide components after the machining of carbonized and siliconized bodies are presented. It was shown that visual-optical and capillary tests are capable to detect the surface defects such as pores and cracks. More often the defects appear on type 1 and 2 components after milling. Extended linear indications, which are common for cracks, were not detected on type 3 components after having been sandblasted and grinded.

Keywords: reaction-bonded silicon carbide, reinforcement, mechanical processing, capillary and visual-optical nondestructive control

For citation: Sorokin O.Yu., Belyachenkov I.O., Osin I.V., Golovkov A.N. Nondestructive control of reaction-bonded silicon carbide components at various machining stages. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-67-75.

Введение

Изделия на основе карбида кремния находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря высоким значениям таких характеристик, как коррозионная и эрозионная стойкость, твердость, модуль упругости, жаропрочность, жаростойкость, а также низкому уровню плотности и коэффициента трения. При этом карбид кремния характеризуется низким значением критического коэффициента интенсивности напряжений ($K_{Ic} = 3\text{--}5 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$), что ограничивает применение изделий на его основе в условиях воздействия значительных динамических нагрузок. Повысить трещиностойкость (ударную вязкость) материала можно за счет армирования карбидокремниевой матрицы порошками тугоплавких соединений, непрерывными/рублеными волокнами (например, углеродными, карбидокремниевыми), нитевидными кристаллами и др. [1, 2]. Однако применение армирующего наполнителя, как правило, приводит к значительному увеличению продолжительности технологического процесса и, как следствие, конечной стоимости изделий.

В ряде случаев при выборе подходящего материала из SiC, например, для изготовления карбидокремниевых изделий антифрикционного назначения особое внимание уделяют возможности изготовления крупногабаритных/сложнопрофильных деталей, механической обрабатываемости материала, конечной стоимости.

В этой связи представляет интерес метод реакционного спекания. Суть метода заключается в предварительном формовании «зеленой» заготовки из порошков карбида кремния, углеродного наполнителя и полимерного связующего с последующим проведением процессов карбонизации и пропитки (жидкофазного силицирования) пористой углеродкарбидокремниевой заготовки расплавом кремния.

Изделия, полученные из реакционно-спеченного карбида кремния (РСКК), имеют ряд преимуществ перед другими видами карбидокремниевой керамики, а именно:

- возможность изготовления крупногабаритных изделий, размеры которых ограничены только габаритами рабочей камеры печи силицирования. В ряде случаев крупногабаритные/сложнопрофильные изделия также можно изготовить с помощью реакционной пайки элементов более простых форм [3]. Широкие возможности предоставляют аддитивные технологии, позволяющие получить изделия из РСКК, которые невозможно изготовить другими методами формования «зеленой» заготовки. В качестве примеров крупногабаритных/сложнопрофильных изделий из РСКК можно привести пеналы для хранения (захоронения) отходов ядерного топлива, облегченные зеркала для космических телескопов, подшипники скольжения главного циркуляционного насоса перспективных реакторных установок, теплообменники и др. [4–8];

- отсутствие значительной усадки при карбонизации и минимальное изменение габаритов «зеленой» заготовки при жидкофазном силицировании позволяют проводить формование с минимальным припуском на механическую обработку, что в значительной степени снижает расход алмазного инструмента;

- возможность организации серийного выпуска изделий из РСКК значительно снижает их стоимость. В качестве наглядного примера успешной организации такого производства можно привести изготовление компанией General Electric деталей газотурбинного двигателя из керамического композиционного материала класса SiC/SiC, в котором карбидокремниевая матрица формируется именно при жидкофазном силицировании [9].

Накопленный авторами данной статьи опыт по изготовлению изделий из РСКК подтверждает, что вероятность появления дефектов и, как следствие, формирование стоимости готового изделия зависят от качества механической обработки на стадии

получения как карбонизованной, так и силицированной заготовок. Ранее отмечено, что некоторые виды дефектов в виде трещин, отдельных пор или их скоплений необходимо тщательно отслеживать на отдельных стадиях технологического процесса изготовления изделий на основе карбида кремния [10–14].

Качество продукции можно эффективно контролировать, используя различные методы неразрушающего контроля, позволяющие выявлять несплошности материала как находящиеся внутри заготовки, так и имеющие выход на ее поверхность.

Наибольшее влияние на качество готовой продукции оказывают несплошности материала, имеющие выход на поверхность контролируемой продукции. Такие дефекты, как правило, относятся к критическим и требуют максимальной чувствительности при выявлении. Одним из высокочувствительных методов диагностики дефектов является капиллярный метод неразрушающего контроля с использованием люминесцентных проникающих жидкостей, позволяющих выявлять несплошности шириной раскрытия ≤ 1 мкм.

Цель данной работы – определение влияния параметров технологического процесса изготовления заготовок и готовых изделий из армированного РСКК, в том числе механической обработки, на качество конечной продукции и разработка комплекса мер по снижению вероятности появления дефектов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Для изготовления изделий из армированного РСКК применяли порошковую многокомпонентную смесь, содержащую порошки SiC (ГОСТ 26327–84), углеродного наполнителя (ГОСТ 7885–86) и синтетического связующего (ГОСТ 18694–2017). Средний размер зерна порошковой многокомпонентной смеси не превышал 100 мкм.

Порошковую многокомпонентную смесь прессовали на гидравлическом прессе при температуре ≥ 150 °С и усилии, обеспечивающем максимальное уплотнение заготовок. Пиролиз полученных заготовок проводили при режимах, позволяющих предотвратить растрескивание. Кусковой кремний измельчали на щековой дробилке до размеров не более 20×20 мм. Силицирование пористых углеродкарбидокремниевых заготовок проводили в вакуумной печи методом дождевания при температуре >1410 °С. Данный способ силицирования предусматривает отдельный нагрев кускового кремния и заготовок, прошедших стадию карбонизации.

Наличие внутренних и внешних дефектов оценивали визуально-оптическим и капиллярным методами неразрушающего контроля на заготовках типов 1–3. Заготовка типа 2 отличается от заготовки типа 1 наличием отверстия. Всего изготовлено 36 изделий различных типов.

Неразрушающий контроль капиллярным методом проводили с использованием набора дефектоскопических материалов ЛЮМ 33-ОВ. Метод позволяет выявлять несплошности, которые имеют выход на контролируемую поверхность, с шириной раскрытия, соответствующей I классу чувствительности по ГОСТ 18442–80 (≤ 1 мкм). Данный набор рекомендован к использованию в соответствии с ОСТ 1 90282–79 и обладает пониженной токсичностью и пожароопасностью.

В состав набора дефектоскопических материалов ЛЮМ 33-ОВ входят индикаторный пенетрант ЛЖ-18НВ (ТУ 2662-010-73057924), очищающая жидкость ОЖ-7А (ТУ 2662-009-73057924) и проявитель ПР-15А (ТУ 2662-011-73057924).

Работоспособность набора дефектоскопических материалов ЛЮМ 34-В проверяли на контрольном образце с искусственными дефектами с шириной раскрытия, соответствующей заявленному классу чувствительности набора дефектоскопических материалов (II класс чувствительности по ГОСТ 18442–80). При проверке на контрольном образце выявлены все дефекты. Индикация выражена ярким желто-зеленым свечением. Фон, мешающий разбраковке, отсутствует. Полученный результат подтверждает, что набор дефектоскопических материалов соответствует требованиям технической документации и пригоден для контроля.

Технологические режимы контроля соответствовали приведенным в ОСТ 1 90282–79.

Результаты и обсуждение

Одной из наиболее ответственных стадий технологического процесса получения изделий из армированного РСКК является механическая обработка заготовки. Традиционно для снижения объема работ по механической обработке и снижению расхода алмазного инструмента профиль «зеленой» заготовки получают максимально приближенным к конечному изделию, при этом припуск определяется усадкой при карбонизации. На численное значение усадки влияют несколько параметров, основными из которых являются количество и тип связующего, гранулометрический состав шихты для прессования, технологические параметры процесса карбонизации и др.

Длина и ширина «зеленой» заготовки типа 1 превышала соответствующие размеры заготовок, прошедших стадии карбонизации и силицирования (рис. 1). Среднее значение усадки заготовки после карбонизации по длине и ширине составило $2,8 \pm 0,2$ %, по высоте $1,8 \pm 0,3$ %. Следует отметить, что габаритные размеры силицированной и карбонизованной заготовок отличаются не более чем на $\pm 0,2$ %, поэтому механическая обработка карбонизованной заготовки включает выточку «под размер» пазов, ступенек, отверстий, канавок и т. д.



Рис. 1. Внешний вид заготовки типа 1 после прессования (а), карбонизации (б) и силицирования (в)

Визуально-оптический анализ внешней поверхности механически обработанных «под размер» карбонизованных заготовок всех типов видимых дефектов не выявил. При этом на одной из заготовок типа 2 (заготовка № 36) в области сквозного отверстия отмечены четыре радиальные трещины длиной от 5 до 11 мм, образовавшиеся в процессе сверления. Для документирования процесса эволюции трещин в результате проведения последующих технологических операций данную заготовку не отбраковали, а вместе с остальными подвергли силицированию.

Пропитанные расплавом кремния заготовки типа 1 и 2 подвергали механической обработке алмазным инструментом на пятиосевом фрезерном станке с числовым

программным управлением, заготовки типа 3 – только пескоструйной обработке для удаления наплывов кремния. Рабочие поверхности заготовок всех типов шлифовали алмазным кругом на плоскошлифовальном станке до получения степени чистоты поверхности не ниже $R_a = 0,4$ мкм.

Далее изделия проходили неразрушающий контроль капиллярным методом. Внешний вид изделий под УФ-излучением представлен на рис. 2. Установлено, что на контролируемых рабочих поверхностях присутствуют множественные индикаторные следы округлой формы с ярким свечением желто-зеленого цвета.

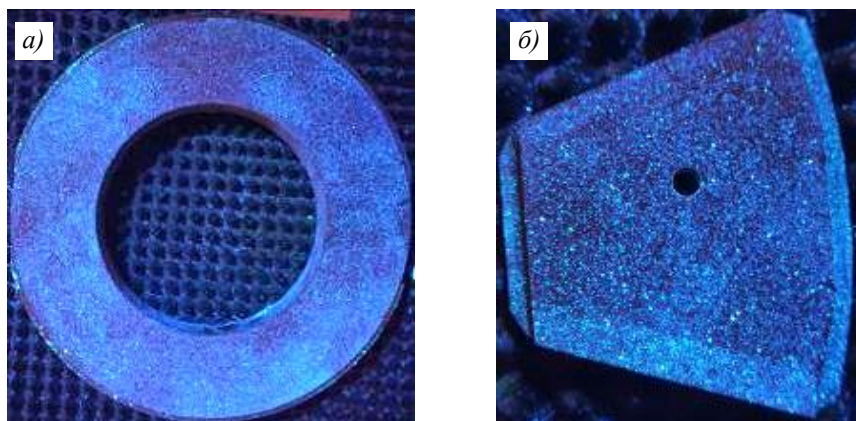


Рис. 2. Внешний вид силицированных изделий типа 3 (а) и 2 (б) под УФ-излучением

Индикаторные следы на поверхности силицированных изделий указывают на наличие пористых углеродных включений, выполняющих роль твердой смазки, а также формирующих специальную гетеромодульную микроструктуру РСКК.

В отличие от микроструктуры мелкозернистого силицированного графита и РСКК, содержащего равномерно распределенные по всему объему материала микрочастицы искусственного графита, в армированном РСКК углеродные включения расположены в определенном порядке, образующем области с резко отличающимися значениями модуля упругости [11–13]. Данная микроструктура материала способствует повышению ударной вязкости за счет реализации механизма Кука–Гордона до значения $K_{1c} \geq 6 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, а также увеличению стойкости к циклическим воздействиям и резким теплосменам, что хорошо согласуется с работами других авторов на примере керамических композиционных материалов составов $\text{ZrB}_2\text{--SiC--hBN}$, SiC/C , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ и др. [14–18].

Анализ результатов неразрушающего контроля также показал наличие на некоторых изделиях протяженных линейных индикаций, характерных для трещин (рис. 3, а).

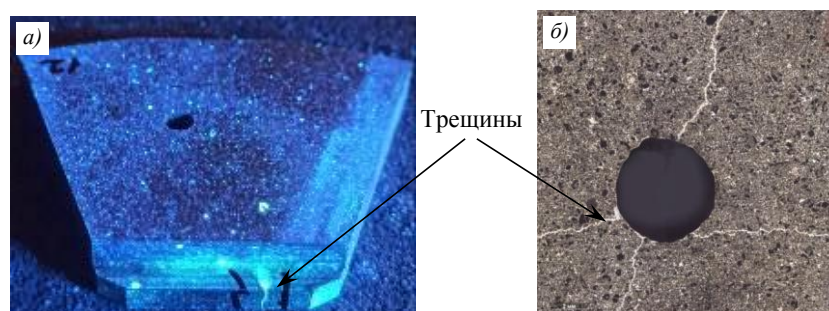


Рис. 3. Внешний вид силицированного изделия типа 2 с трещиной под УФ-излучением (а) и оптическое изображение трещин, заполненных кремнием, у отверстия в заготовке № 36 (б)

Установлено, что частота появления трещин на внешней поверхности изделий типа 1 и 2 практически одинаковая. В ряде случаев обнаружены трещины, не заполненные кремнием. Это указывает на то, что с наибольшей вероятностью они появились после кристаллизации расплава кремния в процессе силицирования (при остывании печи силицирования), а также при фрезеровании силицированных заготовок. Наличие кремния в трещинах (рис. 3, б) подтверждает, что возможной причиной их появления является механическая обработка карбонизованной заготовки, с меньшей вероятностью – нагрев в печи силицирования (до плавления кремния при температуре 1410 °С).

Следует отметить, что длина трещин в заготовке № 36 увеличилась на ~(10–30) % после силицирования, что, по-видимому, связано с распирающим эффектом, обусловленным увеличением объема Si при кристаллизации на ~10 % [19].

Внешний вид готовых силицированных изделий всех типов после финишной механической обработки представлен на рис. 4.



Рис. 4. Внешний вид механически обработанных силицированных изделий типа 3 (а), 1 и 2 (б)

Наибольшая частота появления внешних дефектов зафиксирована на силицированных заготовках типа 1 и 2 с максимальным объемом фрезерных работ. Протяженные линейные индикации, характерные для дефектов в виде трещин, не обнаружены на силицированных заготовках типа 3, подвергшихся только пескоструйной обработке и шлифованию, несмотря на их значительно больший размер.

Заключения

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- визуально-оптический и капиллярный методы неразрушающего контроля позволяют гарантированно обнаружить несплошности в виде трещин и пор на поверхности изделий из армированного РСКК и могут быть рекомендованы к внедрению в производственные процессы;
- для снижения вероятности появления дефектов в виде трещин на силицированных изделиях необходимо минимизировать объем фрезерных работ за счет, например, формования изделия с минимальным припуском на усадку.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ А.Ю. Беляеву, Е.А. Белоцерковскому, С.А. Евдокимову, Г.М. Прокопченко, С.В. Житнюку за помощь в подготовке и изготовлении изделий, проведении исследований, обсуждении результатов и ценные замечания.

Список источников

1. Румянцев В.И., Генусова Т.Н., Сапронов Р.Л., Кожевников А.В. Керамоматричные композиционные материалы для использования в антифрикционных парах трения: современное состояние и перспективы развития // Компрессорная техника и пневматика. 2010. № 8. С. 35–39.
2. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
3. Вашарин С.А., Федоров А.Е., Кочерга Л.Н. Состояние и перспективы применения подшипников скольжения из керамических материалов и твердых сплавов в насосном оборудовании // Материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. «СИНТ-13». Воронеж, 2013. С. 184–191.
4. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Качаев А.А. Способы соединения керамических композиционных материалов на основе SiC с керамическими и металлическими материалами (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-75-83.
5. Кулик В.Н., Нилов А.С., Богачев Е.А. Высокотемпературные неразъемные соединения керамоматричных композиционных материалов, армированных углеродными волокнами, с аналогичными и другими углеродсодержащими материалами // Новые огнеупоры. 2022. № 2. С. 32–44.
6. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
7. Бабаянц Г.И. Пеналы из карбида кремния для изоляции высокоактивных отходов (ВЯО) и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в геологических формациях // Материалы Междунар. форума «Атомэкспо 2014». М., 2014. С. 1–29.
8. Ильющенко А.Ф., Дьячкова Л.Н., Осипов В.А. Сложнопрофильные элементы аэрокосмической техники из реакционноспеченной карбидокремниевой керамики // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2020. Т. 64. № 6. С. 730–738.
9. Corman G.S., Luthra K.L. Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and applications // Comprehensive composite materials II. 2017. Vol. 5. P. 325–338.
10. 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: 24.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
11. Бабушкин С.В., Африкантов Г.Г., Новиков С.В., Скулкин Н.Г., Бугреев А.В., Сальников В.Г., Луканов А.В., Порфирьев М.С. Испытания полномасштабного макета осевого подшипника для герметичного ГЦН-2 РУ БН-1200М на воде // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2022. № 3. С. 252–257.
12. Агафонов С.В., Михайлов С.В., Ковеленов Н.Ю. Прогнозирование и управление качеством поверхностного слоя неспеченных керамических заготовок при обработке резанием // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2017. Т. 19. № 1 (2). С. 207–210.
13. Кузин В.В., Федоров С.Ю., Григорьев С.Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC керамики // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 179–185.
14. Чайникова А.С., Сорокин О.Ю., Кузнецов Б.Ю., Житнюк С.В., Суворов П.В. Исследование образцов из реакционно-спеченного карбида кремния визуальным, оптическим и радиографическим методами неразрушающего контроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 6. С. 46–51.

15. Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 6. С. 12–16.
16. Сорокин О.Ю., Беяченков И.О., Чайникова А.С., Житнюк С.В., Медведев П.Н. Структура и фазовый состав реакционно-спеченного карбида кремния, содержащего искусственный графит // Вопросы материаловедения. 2022. № 3 (111). С. 49–58.
17. Шабалин И.Л. Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 4. С. 73–81.
18. Севостьянова И.Н., Лян Х., Буякова С.П. Формирование структуры и свойств гетеромодульных многокомпонентных керамических композиционных материалов на основе диборида циркония // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные технологии: сб. докл. Междунар. конф. Томск, 2023. С. 580–581.
19. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 4. С. 559–564.

References

1. Rumyantsev V.I., Genusova T.N., Sapronov R.L., Kozhevnikov A.V. Ceramic matrix composite materials for use in antifriction friction pairs: current state and development prospects. *Kompressornaya tekhnika i pnevmatika*, 2010, no. 8, pp. 35–39.
2. Zhitnyuk S.V. Effect of sintering additives on the properties of silicon carbide-based ceramics (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
3. Vasharin S.A., Fedorov A.E., Kocherga L.N. State and prospects for the use of sliding bearings made of ceramic materials and hard alloys in pumping equipment. *Materials of the VII Int. Sc. and Tech. Conf. «SINT-13»*. Voronezh, 2013, pp. 184–191.
4. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Kachaev A.A. Methods for joining ceramic composite materials based on SiC with ceramic and metallic materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-75-83.
5. Kulik V.N., Nilov A.S., Bogachev E.A. High-temperature permanent connections of ceramic-matrix composite materials reinforced with carbon fibers with similar and other carbon-containing materials. *Novye ognepory*, 2022, no. 2, pp. 32–44.
6. Kablov E.N., Kutyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 24, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
7. Babayants G.I. Silicon carbide canisters for isolating high-level waste (HLW) and spent nuclear fuel (SNF) in geological formations. *Materials of the Int. forum «Atomexpo 2014»*. Moscow, 2014, pp. 1–29.
8. Ilyushchenko A.F., Dyachkova L.N., Osipov V.A. Complex-profile elements of aerospace technology made of reaction-sintered silicon carbide ceramics. *Doklady Natsionalnoy akademii nauk Belarusi*, 2020, vol. 64, no. 6, pp. 730–738.
9. Corman G.S., Luthra K.L. Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and applications. *Comprehensive composite materials II*, 2017, vol. 5, pp. 325–338.
10. 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: December 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.

11. Babushkin S.V., Afrikantov G.G., Novikov S.V., Skulkin N.G., Bugreev A.V., Salnikov V.G., Lukanov A.V., Porfiryev M.S. Testing of a full-scale mock-up of an axial bearing for the sealed MCP-2 reactor BN-1200M on water. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser.: Yaderno-reaktornyye konstanty*, 2022, no. 3, pp. 252–257.
12. Agafonov S.V., Mikhailov S.V., Kovelonov N.Yu. Prediction and quality control of the surface layer of unsintered ceramic workpieces during cutting. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2017, vol. 19, no. 1 (2), pp. 207–210.
13. Kuzin V.V., Fedorov S.Yu., Grigoriev S.N. Relationship between diamond grinding modes and the state of the surface of SiSiC ceramics. *Novye ognepory*, 2017, no. 3, pp. 179–185.
14. Chainikova A.S., Sorokin O.Yu., Kuznetsov B.Yu., Zhitnyuk S.V., Suvorov P.V. Study of samples from reaction-sintered silicon carbide by visual-optical and radiographic methods of non-destructive testing. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2022, vol. 88, no. 6, pp. 46–51.
15. Sorokin O.Yu., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Orekhov T.V. Development of fine-grained siliconized graphite with improved properties. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2012, vol. 55, no. 6, pp. 12–16.
16. Sorokin O.Yu., Belyachenkov I.O., Chainikova A.S., Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N. Structure and phase composition of reaction-sintered silicon carbide containing artificial graphite. *Voprosy materialovedeniya*, 2022, no. 3 (111), pp. 49–58.
17. Shabalin I.L. Prospects for nanotechnology and design of materials based on refractory compounds. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2018, no. 4, pp. 73–81.
18. Sevostyanova I.N., Liang H., Buyakova S.P. Formation of the structure and properties of heteromodule multicomponent ceramic composite materials based on zirconium diboride. *Physical mesomechanics. Materials with a multi-level hierarchically organized structure and intelligent technologies: reports Int. conf. Tomsk*, 2023, pp. 580–581.
19. Stankus S.V., Khairulin R.A., Tyagelsky P.V. Thermal properties of germanium and silicon in a condensed state. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 1999, vol. 37, no. 4, pp. 559–564.

Информация об авторах

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

Беляченков Иван Олегович, начальник участка, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Осин Иван Валентинович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Ivan O. Belyachenkov, Head of production area, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 25.01.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.02.2024.

The article was submitted 25.01.2024; approved and accepted for publication after reviewing 01.02.2024.

Научная статья

УДК 539.612

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-76-83

ЗАВИСИМОСТЬ АДГЕЗИИ ЛЬДА ОТ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ СПОСОБОМ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.А. Марченко¹, В.Г. Железняк¹, В.А. Кузнецова¹, Е.А. Тимошина¹

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

Аннотация. Определены зависимости противообледенительных свойств полимерных покрытий от гидрофобных характеристик. Покрытия, нанесенные способом пневматического распыления, не имели четко выстроенной структуры шероховатости. Для исследования выбраны полимерные покрытия различной химической природы на основе: кремнийорганического сополимера, сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена, фторполиуретана, эпоксидного лака, акрилового сополимера, полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука. Получены зависимости адгезии льда от краевого угла смачивания, шероховатости и времени замерзания воды.

Ключевые слова: гидрофобные полимерные покрытия, адгезия льда, краевой угол смачивания, время замерзания воды, противообледенительные покрытия, пневматическое распыление

Для цитирования: Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А., Тимошина Е.А. Зависимость адгезии льда от гидрофобных свойств полимерных покрытий, нанесенных способом пневматического распыления // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-76-83.

Scientific article

DEPENDENCE OF ICE ADHESION ON THE HYDROPHOBIC PROPERTIES OF POLYMER COATINGS, APPLIED OF PNEUMATIC SPRAYING METHOD

S.A. Marchenko¹, V.G. Zheleznyak¹, V.A. Kuznetsova¹, E.A. Timoshina¹

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

Abstract. The work focused on determining the dependence of the anti-icing properties of coatings on hydrophobic properties. The coatings were applied by pneumatic spraying and did not have a clearly structured roughness structure. For the study, polymer coatings of various chemical natures were selected based on: organosilicon copolymer, copolymer of vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene, fluoropolyurethane, epoxy varnish, acrylic copolymer, poly-dieneurethane with epoxy end groups and fluorosiloxane rubber. The dependences of ice adhesion on the contact angle of wetting, roughness and freezing time of water were determined.

Keywords: hydrophobic polymer coatings, ice adhesion, contact angle, water freezing time, anti-icing coatings, pneumatic spraying

For citation: Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A., Timoshina E.A. Dependence of ice adhesion on the hydrophobic properties of polymer coatings, applied of pneumatic spraying method. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-76-83.

Введение

Разработка прочной гидрофобной противообледенительной поверхности всегда вызывала большой интерес, так как обледенение оказывает пагубное воздействие на различные виды жилой и промышленной деятельности, включая транспортные системы, энергетическое оборудование, телекоммуникационные установки, авиационный транспорт и т. д. [1–4]. Например, современные самолеты оснащены системой защиты от обледенения с использованием методов нагрева, которые увеличивают массу и расход топлива, усложняют систему электропитания [5]. Таким образом, прочное противообледенительное покрытие на передней кромке крыльев является идеальным решением для уменьшения налипания льда на поверхности самолета и повышения энергоэффективности в процессе борьбы с обледенением [6–8].

Гидрофобная поверхность представляет собой водоотталкивающую поверхность с углом контакта с водой >90 градусов (для супергидрофобных >150 градусов). Это позволяет каплям воды скатываться с поверхности, задерживая образование и снижая прочность сцепления льда [9–11].

Результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований подтверждают, что супергидрофобные покрытия способны противостоять обледенению при следующих условиях:

- угол скатывания <10 градусов, краевого угла смачивания (КУС) >150 градусов. Капли воды, взаимодействующие с поверхностью покрытия, должны легко отскакивать, скатываться или удаляться с поверхности перед обледенением [12–14];
- предотвращение или задержка образования льда за счет снижения интенсивности теплообмена между сталкивающимися переохлажденными каплями и подложкой, что замедляет кристаллизацию льда [15, 16];
- прочность сцепления льда с поверхностью <100 кПа, что позволяет минимизировать энергию/силу, необходимую для устранения обледенения (высказано предположение, что для покрытия в пассивной системе требуется сила сцепления льда <20 кПа [17]);
- определенная геометрическая морфология шероховатой структуры, которая влияет на фазовые превращения при образовании зародышей и кристаллизации льда [18]. Экспериментальные результаты показали, что шероховатая поверхность с микро- или наноструктурой по противообледенительным характеристикам имеет преимущества перед поверхностью с индивидуальной нано- или микроструктурой и намного эффективнее по сравнению с гладкой поверхностью [19];
- поверхностная механическая прочность чрезвычайно ограничивает возможности использования покрытий в реальных условиях [20]. Механическая прочность структуры шероховатости на покрытиях имеет решающее значение для противообледенительного эффекта.

Противообледенительные свойства покрытий также зависят от химической природы полимеров. При разработке противообледенительных покрытий наиболее часто используют фторполимеры (например, на основе политетрафторэтилена или поливинилиденфторида), а также вязкоупругие силиконы [21–23]. Низкая поверхностная энергия связи функциональной группы (метил, фенил или трифторпропил) с силоксановой цепью в сочетании с низким модулем упругости обеспечивает противообледенительные свойства [17].

В данной работе исследована зависимость адгезии льда от гидрофобных свойств (краевого угла смачивания, шероховатости, времени замерзания воды) покрытий различной химической природы, имеющих хаотичную шероховатость поверхности и не обладающих супергидрофобными свойствами. Исследования относятся к полимерным покрытиям, нанесенным с помощью пневматического распыления.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации стратегического направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7.

«Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Для определения зависимости адгезии льда от КУС, шероховатости и времени замерзания воды исследованы полимерные покрытия на основе: кремнийорганического сополимера, сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена, фторполиуретана, эпоксидного лака, акрилового сополимера, полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука. С точки зрения поверхностных свойств, наиболее эффективны фторопластовые составы, виниловые составы на основе сополимера винилхлорида, кремнийорганические составы, а также составы, модифицированные фтором и/или кремнийорганическими компонентами.

Подложка – образцы алюминиевого сплава Д16 с нанесенным покрытием Ан.Окс.нхр. Давление сжатого воздуха при нанесении покрытий составляло 0,6 МПа. После отверждения образцы с покрытиями выдерживали в течение 5 сут при температуре 20 ± 2 °С.

Значения адгезии льда к покрытиям определяли путем измерения силы, необходимой для разрушения связи между поверхностью полимерного покрытия и примороженного с помощью ленты из батистовой ткани льда, с использованием разрывной машины с термокамерой. Усилие при испытании действует вдоль поверхности соединения. Температура внутри камеры во время испытаний составляла -10 °С, скорость отрыва ленты от образца 5 мм/мин, площадь сечения примораживаемой к образцу ленты 20×20 мм. Перед началом испытаний образцы выдерживали в камере холода в течение 24 ч. Метод используется для сравнительной оценки адгезии льда к поверхности полимерных покрытий и не коррелируется с другими методами [24, 25].

Для получения более точных результатов при подготовке к испытаниям по определению адгезии льда учитывали следующие факторы:

- толщины испытываемых поверхностей должны находиться в одном диапазоне;
- замораживание и испытания следует проводить в морозильной камере, при одинаковой температуре, не перенося образцы к установке во избежание таяния льда или сократив время этого действия до минимальных значений;
- необходимо использовать дистиллированную воду, так как применение водопроводной воды приводит к образованию хрупкого льда и получению некорректных данных;
- следует избегать быстрого замораживания льда [26].

Шероховатость поверхности образцов с полимерными покрытиями определяли с помощью профилометра TR200 в соответствии с ГОСТ 2789–73, толщину покрытий – с помощью прибора «Константа К6Ц» в соответствии с ГОСТ 31993–2013.

Измерения КУС проводили на универсальном оптическом приборе при температурах столика $+20$ и -20 °С методом лежащей капли в воздушной среде в соответствии с ISO 19403–6. Среднее значение КУС определяли по трем каплям. В качестве смачивающей жидкости применяли дистиллированную воду.

Время замерзания капли измеряли с помощью тепловизора. Время полного замерзания определяли как время с момента помещения капли на охлажденный столик до замерзания верхней точки капли. Перед испытанием образец охлаждали на столике в течение 5 мин. Температура столика составила -20 °С, объем капли 8 мкл.

Результаты и обсуждение

Определена толщина полимерных покрытий для исключения влияния данного параметра на результаты испытаний. Средние значения толщины для всех покрытий находятся в пределах 60–80 мкм.

Результаты исследования свойств полимерных покрытий представлены в таблице.

Свойства полимерных покрытий

Полимерное покрытие	Адгезия льда, кПа	КУС, градус	Шероховатость R_a , мкм	Время замерзания капли, с	КУС замерзшей капли, градус	Изменение КУС при охлаждении, градус
Кремнийорганический сополимер	19,1	85,3	0,069	23,54	61,2	24,1
Сополимер винилиденфторида и хлортрифторэтилена	147,1	91,0	4,407	15,40	58,3	32,7
Фторполиуретан	48,5	88,2	0,321	19,35	48,5	39,7
Эпоксидный лак	45,3	85,1	0,073	22,01	32,9	52,4
Акриловый сополимер	83,2	79,0	1,274	19,56	53,4	25,6
Полидиенуретан с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксановый каучук	42,5	108,4	0,179	29,60	62,8	45,6
Примечание. КУС – краевой угол смачивания. Приведены средние значения по трем измерениям.						

Наименьшее значение адгезии льда (19,1 кПа) имело покрытие на основе кремнийорганического сополимера. Низкие значения данного показателя также имеют покрытия на основе эпоксидного лака, смеси полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука, фторполиуретана. Наибольшая величина адгезии льда отмечена для покрытия на основе раствора синтетического фторсодержащего сополимера.

Четыре из шести исследуемых покрытий имеют КУС <90 градусов, т. е. не обладают гидрофобными свойствами. Наименьшее значение КУС имеет покрытие на основе акрилового сополимера (рис. 1, а), наибольшее – на основе смеси полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука (рис. 1, б).

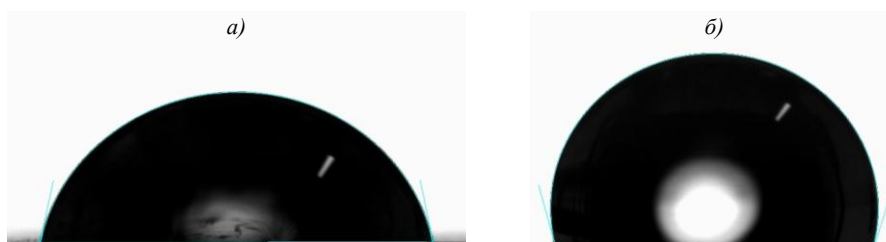


Рис. 1. Капли воды на поверхности покрытий на основе акрилового сополимера (а) и на основе полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука (б)

На рис. 2, а показана зависимость адгезии льда полимерных покрытий от КУС.

Величина угла смачивания отражает степень межмолекулярного взаимодействия частиц жидкости и поверхности твердого тела. Однако результаты испытаний показывают, что зависимость адгезии льда от КУС для покрытий со слабыми гидрофобными свойствами практически не прослеживается. Влияние этого показателя наиболее явно прослеживается для покрытий с наибольшим уровнем КУС (>100 градусов).

Исследована способность покрытий к стеканию капель воды. При наклоне столика на угол 15 градусов капля не стекала с поверхности всех исследуемых покрытий из-за недостаточного уровня их гидрофобных свойств.

Шероховатость покрытия в значительной степени влияет на адгезию льда. Даже для эпоксидного лака, который не обладает высоким уровнем гидрофобных свойств за счет низкой шероховатости, значение адгезии льда составляет 45,3 кПа. Наиболее высокое значение адгезии льда (147,1 кПа) при шероховатости 4,407 мкм отмечено для сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена, который обладает высокой природной гидрофобностью. Следует упомянуть, что существенное влияние на адгезию льда оказывает морфология шероховатости. Покрытия с равными значениями шероховатости R_a могут значительно отличаться по адгезионной прочности льда за счет более упорядоченной структуры поверхности.

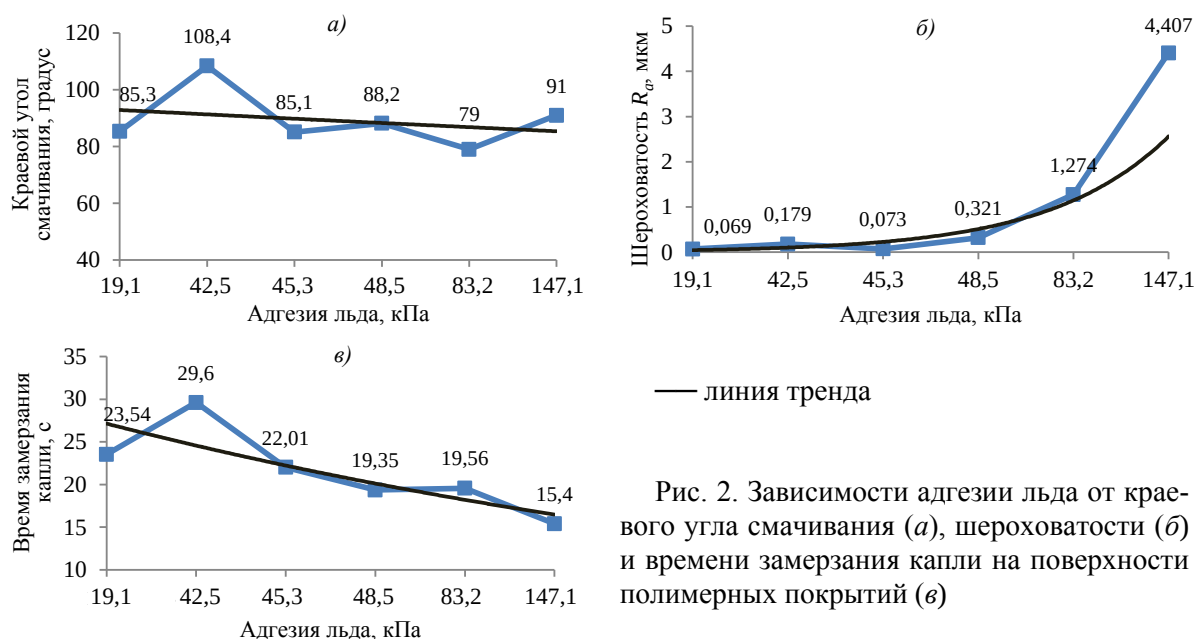


Рис. 2. Зависимости адгезии льда от краевого угла смачивания (а), шероховатости (б) и времени замерзания капли на поверхности полимерных покрытий (в)

Для негидрофобных покрытий зависимость адгезии льда от шероховатости прослеживается более четко (рис. 2, б), чем зависимость от КУС. Из данных таблицы следует, что КУС для покрытий, не обладающих гидрофобностью (определенной морфологией шероховатости), не зависит от шероховатости.

Для большинства покрытий с наименьшей адгезией льда время замерзания капли на поверхности превышает 20 с, наибольшее значение данного показателя зафиксировано для покрытия на основе полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука.

На рис. 2, в можно проследить зависимость адгезии льда от времени замерзания капли для покрытий со слабыми гидрофобными свойствами.

При воздействии отрицательной температуры капля воды при замерзании принимает форму с заостренной вершиной, что объясняется вертикальным расширением льда в сочетании с напряжением поверхности на оставшейся жидкости (рис. 3).



Рис. 3. Капли воды на поверхности покрытий на основе эпоксидного лака (а) и на основе полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука (б) после замерзания

Наибольшие значения КУС замерзшей капли имели покрытия на основе полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука, а также кремнийорганического сополимера. Адгезия льда для покрытий, не обладающих гидрофобными свойствами, не зависит от КУС замерзшей капли, а также от изменения КУС при охлаждении капли.

Заключения

Исследованы зависимости противообледенительных свойств от гидрофобности полимерных покрытий различной химической природы на основе: кремнийорганического сополимера, сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена, фторполиуретана, эпоксидного лака, акрилового сополимера, полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука. Покрытия наносили способом пневматического распыления, они не имели четко выстроенной структуры шероховатости. Определены зависимости адгезии льда от КУС, шероховатости и времени замерзания воды.

Наименьшее значение адгезии льда зафиксировано для покрытия на основе кремнийорганического сополимера (19,1 кПа). Наибольшее значение КУС имело покрытие на основе смеси полидиенуретана с эпоксидными концевыми группами и фторсилоксанового каучука. Для покрытий со слабыми гидрофобными свойствами зависимость адгезии льда от КУС практически не прослеживается.

На адгезию льда в значительной степени влияет шероховатость покрытия. Так, эпоксидный лак, который не обладает высокими гидрофобными свойствами за счет низкой шероховатости, имеет одно из самых низких значений адгезии льда (45,3 кПа).

Для негидрофобных покрытий зависимости адгезии льда от шероховатости и времени замерзания капли прослеживаются более четко, чем зависимость от КУС. Таким образом, противообледенительные свойства покрытий, не обладающих гидрофобностью, в большей степени зависят от шероховатости и времени замерзания капли, чем от КУС.

Список источников

1. Frohboese P., Anders A. Effects of icing on wind turbine fatigue loads // *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. Vol. 75. P. 012061.
2. Parent O., Ilinca A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: critical review // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65. P. 88–96.
3. Каблов Е.Н. *Авиационное материаловедение: итоги и перспективы* // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. № 1. С. 3–12.
4. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. № 1. С. 64–67.
5. Gent R., Dart N., Cansdale J. Aircraft icing // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2000. Vol. 358 (1776). P. 2873–2911.
6. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. *Материалы для сложных технических устройств арктического применения* // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
7. Каблов Е.Н. *Материалы нового поколения* // *Защита и безопасность*. 2014. № 4. С. 28–29.
8. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
9. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-uorocarbon coating on icing // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258:18. P. 7219–7224.
10. Shen Y., Tao J., Tao H. et al. Anti-icing potential of superhydrophobic $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ surfaces: ice nucleation and growth // *Langmuir*. 2015. Vol. 31. P. 10799–10806.
11. Liu J., Janjua Z.A., Roe M. et al. Super-hydrophobic/icephobic coatings based on silica nanoparticles modified with self-assembled monolayers // *Nanomaterials*. 2016. Vol. 6. P. 232.
12. Tourkine P., Le Merrer M., Quere D. Delayed freezing of water-repellent material // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 7214–7216.
13. Varanasi K., Deng T., Smith J.D. et al. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97. Art. 234102.
14. Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.

15. Antonini C., Innocenti C., Horn T. et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 67. P. 58–67.
16. Li J., Zhou Y., Wang W. et al. Superhydrophobic copper surface textured by laser for delayed icing phenomenon // *Langmuir*. 2020. Vol. 36 (5). P. 1075–1082.
17. Golovin K., Kobaku S., Lee D. et al. Designing durable icephobic surfaces // *Science advances*. 2016. Vol. 2. P. 1–12.
18. Diao Y., Harada T., Myerson A. et al. The role of nanopore shape in surface-induced crystallization // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. P. 867–871.
19. Guo P., Zheng Y., Wen M. et al. Icephobic/Anti-Icing properties of Micro/Nanostructured surfaces // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24. P. 2642–2648.
20. Tian X., Verho T., Ras R. Surface wear. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications // *Science*. 2016. Vol. 352. P. 142.
21. Yang S., Xia Q., Zhu L. et al. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 4956–4962.
22. Peng C., Xing S., Yuan Z., Jiayu X. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 259. P. 764–768.
23. Тарасова П.Н., Слепцова С.А., Лаукканен С., Дьяконов А.А. Уплотнительные материалы на основе политетрафторэтилена для авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-51-64.
24. Bragg M., Broeren A., Blumenthal L. Iced-airfoil aerodynamics // *Progress in Aerospace sciences*. 2005. Vol. 41 (5). P. 323–362.
25. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Соловьянчик Л.В., Большаков В.А., Павлюк Б.Ф., Бадамшина Э.Р., Джалмуханова А.С., Карпов С.В. Исследование зависимости адгезии льда к полиуретановым покрытиям от их физико-механических свойств // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-87-95.
26. Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А. Адгезия льда. Методы определения (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 9 (115). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-143-160.

References

1. Frohboese P., Anders A. Effects of icing on wind turbine fatigue loads. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 75, p. 012061.
2. Parent O., Ilincă A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: critical review. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, vol. 65, pp. 88–96.
3. Kablov E.N. Aviation materials science: results and prospects. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 3–12.
4. Kablov E.N. Structural and functional materials are the basis of economic, scientific and technical development of Russia. *Voprosy materialovedeniya*, 2006, no. 1, pp. 64–67.
5. Gent R., Dart N., Cansdale J. Aircraft icing. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, vol. 358 (1776), pp. 2873–2911.
6. Buznik V.M., Kablov E.N., Koshurina A.A. Materials for complex technical devices for Arctic applications. *Scientific and technical problems of Arctic development*. Moscow: Nauka, 2015, pp. 275–285.
7. Kablov E.N. New generation materials. *Zashchita i bezopasnost*, 2014, no. 4, pp. 28–29.
8. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
9. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-uorocarbon coating on icing. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258:18, pp. 7219–7224.
10. Shen Y., Tao J., Tao H. et al. Anti-icing potential of superhydrophobic Ti₆Al₄V surfaces: ice nucleation and growth. *Langmuir*, 2015, vol. 31, pp. 10799–10806.
11. Liu J., Janjua Z.A., Roe M. et al. Super-hydrophobic/icephobic coatings based on silica nanoparticles modified with self-assembled monolayers. *Nanomaterials*, 2016, vol. 6, p. 232.
12. Tourkine P., Le Merrer M., Quere D. Delayed freezing of water-repellent material. *Langmuir*, 2009, vol. 25, pp. 7214–7216.

13. Varanasi K., Deng T., Smith J.D. et al. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, art. 234102.
14. Kablov E.N., Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V. et al. Electrically conductive hydrophobic polymer composite materials based on oxidized carbon nanotubes modified with tetrafluoroethylene telomers. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 11–12, pp. 91–97.
15. Antonini C., Innocenti C., Horn T. et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, vol. 67, pp. 58–67.
16. Li J., Zhou Y., Wang W. et al. Superhydrophobic copper surface textured by laser for delayed icing phenomenon. *Langmuir*, 2020, vol. 36 (5), pp. 1075–1082.
17. Golovin K., Kobaku S., Lee D. et al. Designing durable icephobic surfaces. *Science advances*, 2016, vol. 2, pp. 1–12.
18. Diao Y., Harada T., Myerson A. et al. The role of nanopore shape in surface-induced crystallization. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, pp. 867–871.
19. Guo P., Zheng Y., Wen M. et al. Icephobic/Anti-Icing properties of Micro/Nanostructured surfaces. *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 2642–2648.
20. Tian X., Verho T., Ras R. Surface wear. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. *Science*, 2016, vol. 352, p. 142.
21. Yang S., Xia Q., Zhu L. et al. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 4956–4962.
22. Peng C., Xing S., Yuan Z., Jiayu X. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp. 764–768.
23. Tarasova P.N., Sleptsova S.A., Laukkanen S., Dyakonov A.A. Sealing materials based on polytetrafluoroethylene for aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-51-64.
24. Bragg M., Broeren A., Blumenthal L. Iced-airfoil aerodynamics. *Progress in Aerospace sciences*, 2005, vol. 41 (5), pp. 323–362.
25. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Solovyanchik L.V., Bolshakov V.A., Pavlyuk B.Ph., Badamshina E.R., Dzhalumukhanova A.S., Karpov S.V. Research of dependence of adhesion of ice to polyurethane coatings from their physicommechanical properties. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-87-95.
26. Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kuznetsova V.A. Ice adhesion. Methods of determination (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-143-160.

Информация об авторах

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

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

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

Тимошина Екатерина Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Ekaterina A. Timoshina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.01.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.01.2024.
The article was submitted 29.01.2024; approved and accepted for publication after reviewing 30.01.2024.

Научная статья

УДК 665.939.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-84-91

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМОЛ МАРОК ФЕНОТАМ Н210, ФЕНОТАМ Н210М, КМФ-С, СФЖ-3024 НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И.Э. Салимов¹, А.С. Беспалов¹, В.Г. Бабашов¹, В.Г. Максимов¹

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

Аннотация. Исследованы физико-химические свойства смол марок Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024. Определены влажность и сорбционная влажность (влагопоглощение) образцов отвержденных смол в соответствии с ГОСТ 17177–94. Методами оптической микроскопии в поляризованном свете и рентгеновской дифракции изучены особенности структуры данных смол. Получены зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла от продолжительности исследования для жидких смол марок Фенотам Н210М и КМФ-С методом лежащей капли.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, модифицированная карбамидофенолформальдегидная смола, карбамидомеламиноформальдегидная смола, оптическая микроскопия, рентгеновская дифракция, краевой угол смачивания, влажность, сорбционная влажность

Для цитирования: Салимов И.Э., Беспалов А.С., Бабашов В.Г., Максимов В.Г. Исследование влияния химического состава смол марок Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С, СФЖ-3024 на их физико-химические свойства // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-84-91.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF FENOTAM N210, FENOTAM N210M, KMF-S, SFZH-3024 RESINS ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

I.E. Salimov¹, A.S. Bespalov¹, V.G. Babashov¹, V.G. Maksimov¹

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

Abstract. In this paper, the physicochemical properties of resins of the Fenotam N210, Fenotam N210M, KMF-S, SFZh-3024 brands were studied. The samples of cured resins were tested for humidity and sorption moisture (moisture absorption) in accordance with the methods from GOST 17177–94. Optical microscopy in polarized light and X-ray diffraction have been used to determine the features of the structure of these resins. The dependences of the contact angle of the glass surface on duration of the study for liquid resins of the Fenotam N210M and KMF-S grades were obtained by the sessile drop method.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, urea-modified phenol-formaldehyde resin, urea-melamine-formaldehyde resin, optical microscopy, X-ray diffraction, contact angle, humidity, sorption moisture

For citation: Salimov I.E., Bespalov A.S., Babashov V.G., Maksimov V.G. Investigation of the influence of the chemical composition of Fenotam N210, Fenotam N210M, KMF-S, SFZh-3024 resins on their physico-chemical properties. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-84-91.

Введение

Во многих отраслях промышленности используются различные термореактивные клеи и смолы. Благодаря относительной простоте изготовления широкое распространение получили термореактивные смолы, синтез которых основан на реакции поликонденсации формальдегида. На долю данных смол приходится >50 % от объема производства всех смол и клеев.

Смолы на основе формальдегида, такие как карбамидоформальдегидные, фенолформальдегидные, меламиноформальдегидные, карбамидомеламиноформальдегидные и др., являются на сегодняшний день, за некоторым исключением, низкомаржинальным товаром, производимым в больших количествах.

Данные смолы преимущественно выпускаются в виде жидкостей и состоят из линейных или разветвленных олигомерных и полимерных молекул в водном растворе. При отверждении они превращаются в нерастворимые и неплавящиеся твердые полимеры с разветвленной трехмерной структурой.

Помимо основного применения в деревообрабатывающей промышленности, смолы на основе формальдегида применяются в качестве литейных стержней и форм, для пропитки и склеивания бумаги, получения стойких ламинатов, в качестве связующих для стеклопластиков, теплоизоляционных материалов и других композиционных материалов [1–7].

К важнейшим свойствам отвержденных фенолформальдегидных смол следует отнести низкий уровень горючести и дымообразования при горении. Благодаря этим свойствам фенолформальдегидные смолы широко используются как компонент для изготовления пожаробезопасных элементов интерьера [8].

Следует отметить широкое применение фенольных смол в качестве связующего для фрикционных материалов. Данные материалы в первую очередь используются в автомобильной, авиационной и железнодорожной промышленности для изготовления тормозных колодок и накладок для сцепления, а также востребованы в нефтедобывающей промышленности для использования в буровых установках. Фенолформальдегидные смолы являются одним из основных компонентов для изготовления абразивных материалов: отрезных и шлифовальных дисков, наждачной бумаги и др. [9, 10].

Перспективным является применение модифицированных карбамидофенолформальдегидных смол для получения двумерных нанолистов карбона, легированных азотом. Изменяя содержание мочевины в смоле, можно регулировать структуру пор и содержание легирующего элемента – азота. Эксперименты показывают, что полученные таким образом нанолисты карбона могут использоваться для производства суперконденсаторов и широко применяться в электрокатализе [11].

Полимерные соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, π -связи и фенильные кольца, проявляют склонность к адсорбции и образуют координационные связи на поверхности металлов [12]. Полимерные соединения с большим количеством элементов, способных образовывать координационные связи, обеспечивают дополнительное преимущество и помогают эффективнее защитить металл от коррозии [13]. Кроме того, полимерные соединения экологичны и относительно безвредны для окружающей среды. Таким образом, фенолформальдегидные смолы имеют большое практическое и экологическое значение, поскольку способны прочно связываться с железным субстратом и действуют как потенциальные ингибиторы коррозии в кислой среде [14].

Благодаря способности к комплексообразованию фенолформальдегидные смолы могут эффективно адсорбировать ионы тяжелых металлов и молекулы органических красителей, что открывает возможности их использования для эффективной очистки сточных вод [15].

Несмотря на широкое применение и продолжающиеся исследования фенольных смол различных составов, особый интерес представляет изучение процессов частичной кристаллизации и образования в них упорядоченных структур при отверждении. Предметом исследования данной работы является изучение особенностей кристаллизации отечественных смол марок Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024, а также определение влажности и влагопоглощения (сорбционной влажности) образцов отвержденных смол и исследование краевого угла смачивания.

Материалы и методы

Объектами исследования являются фенолформальдегидная смола Фенотам Н210 (с динамической вязкостью $46 \cdot 10^{-3}$ Па·с), модифицированная карбамидофенолформальдегидная смола Фенотам Н210М ($26 \cdot 10^{-3}$ Па·с), карбамидомеламиноформальдегидная смола КМФ-С ($24 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и фенолформальдегидная смола СФЖ-3024 ($104 \cdot 10^{-3}$ Па·с).

Влажность и влагопоглощение образцов смол Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024, отвержденных при температурах 90 и 150 °С, испытывали согласно ГОСТ 17177–94. Наличие дефектов, адгезионные и структурные свойства экспериментальных образцов отвержденных смол исследовали методами оптической микроскопии в поляризованном свете и рентгеновской дифракции.

Результаты оптической микроскопии получены в проходящем свете со скрещенными под углом 90 градусов поляризаторами.

Дифрактограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Дифрактограммы расшифровывали с помощью структурной базы данных PDF-2. Рентгеновскую съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 2\text{--}100$ градусов.

Зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла от продолжительности исследования для жидких смол марок Фенотам Н210М и КМФ-С определяли при комнатной температуре методом лежащей капли.

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

Результаты и обсуждение

Наибольшее значение влажности (3,6 %) имеют образцы смолы СФЖ-3024, наименьшее (0,6 %) – Фенотам Н210М. Образцам отвержденных смол КМФ-С и Фенотам Н210 соответствует значение влажности 1,9 %.

Влагопоглощение экспериментальных образцов отвержденных смол при температуре 23 °С и относительной влажности воздуха 98 % в течение 24 и 72 ч представлено в таблице.

Влагопоглощение экспериментальных образцов смол при температуре 23 °С и относительной влажности воздуха 98 % в течение 24 и 72 ч

Смола	Среднее значение влагопоглощения, %	
	В течение 24 ч	В течение 72 ч
СФЖ-3024	15,7	36,4
КМФ-С	8,5	21,7
Фенотам Н210М	6,5	15,4
Фенотам Н210	21,1	40,5

Наименьшим влагопоглощением обладает смола Фенотам Н210М: 6,5 и 15,4 % при экспозиции образцов в течение 24 и 72 ч соответственно. Смола КМФ-С также характеризуется довольно низкими значениями данного показателя: 8,5 и 21,7 %. Наибольшим уровнем влагопоглощения обладают смолы марок СФЖ-3024 (15,7 и 36,4 %) и Фенотам Н210 (21,1 и 40,5 %).

Таким образом, наименьшие влажность и влагопоглощение зафиксированы для образцов отвержденной смолы марки Фенотам Н210М.

Образцы смол Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024 после отверждения при температуре 90 °С в течение 6,5 ч исследованы методом оптической микроскопии в поляризованном свете с целью выявления дефектов и внутренних напряжений, а также для определения адгезионных и структурных свойств. Результаты представлены на рис. 1.

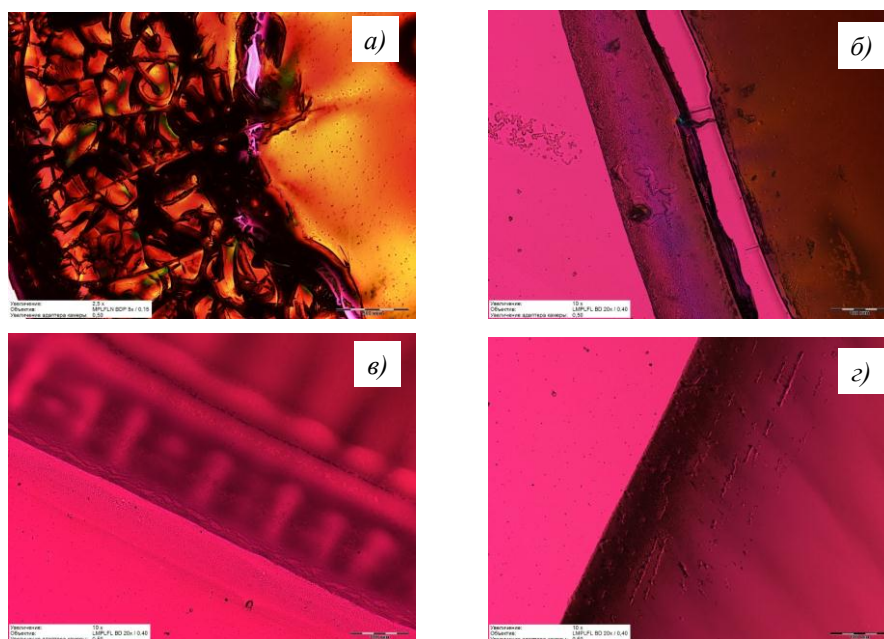


Рис. 1. Образцы смол СФЖ-3024 (а), Фенотам Н210 (б), Фенотам Н210М (в) и КМФ-С (з), отвержденные при температуре 90 °С в течение 6,5 ч

Смола СФЖ-3024 подвержена растрескиванию. Кроме того, окраска изображения подтверждает наличие в образце большого количества внутренних напряжений (рис. 1, а). Смола СФЖ-3024 обладает низкой адгезией к стеклу. На рис. 1, б можно наблюдать растрескивание смолы Фенотам Н210 на границе «смола–стекло», что свидетельствует о низких адгезии к стеклу и уровне механических свойств. Следует отметить, что в смоле Фенотам Н210 не зафиксировано внутренних напряжений, изображение не имеет разноцветной окраски. В смоле Фенотам Н210М (рис. 1, в) наблюдается однородная мелкозернистая структура. Смола КМФ-С (рис. 1, з) также обладает однородной структурой, но без мелкозернистых включений. В смолах Фенотам Н210 и КМФ-С растрескиваний не обнаружено. Смолы Фенотам Н210М и КМФ-С формируют более однородный слой на стекле и обладают лучшей адгезией. Внутренние напряжения в смолах Фенотам Н210М и КМФ-С отсутствуют.

Образцы смол Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024, отвержденных при температуре 150 °С, также исследованы методом рентгеновской дифракции (рис. 2).

Анализ дифракционных спектров показал, что во всех образцах преобладает аморфная составляющая, однако у каждого образца есть особенности. Образец смолы Фенотам Н210М аморфный с относительно высоким и узким рефлексом (рис. 2, а), что может свидетельствовать о возникновении упорядоченной структуры. Образец смолы Фенотам Н210 является аморфным (рис. 2, б), на дифрактограмме присутствуют пики крайне низкой интенсивности. Можно сделать вывод, что в смоле марки Фенотам Н210 упорядоченные структуры практически не образуются. Образец смолы КМФ-С полностью аморфный (рис. 2, в). Образец смолы СФЖ-3024 аморфный с рядом рефлексов (рис. 2, г), также присутствует второе гало в районе ближних углов.

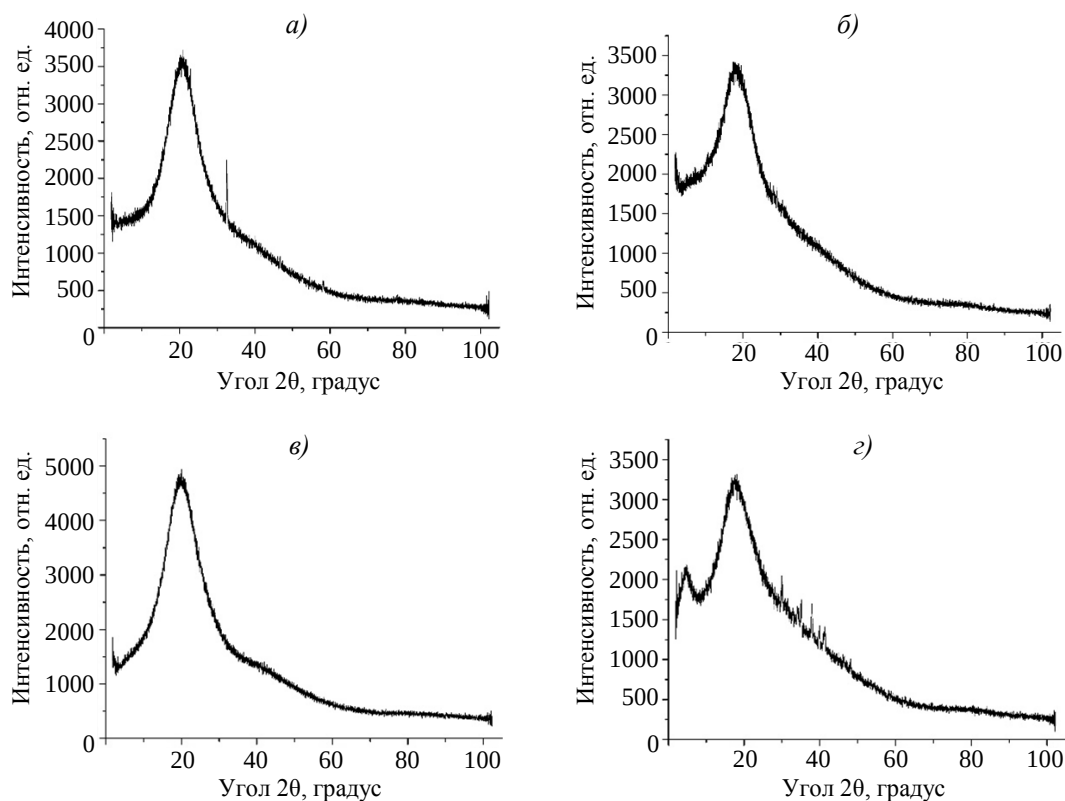


Рис. 2. Дифракционный спектр смол Фенотам Н210М (а), Фенотам Н210 (б), КМФ-С (в) и СФЖ-3024 (г), отвержденных при температуре 150 °С

Данные рентгеноструктурного анализа в совокупности с результатами оптической микроскопии подтверждают, что при отверждении смолы СФЖ-3024 происходит частичная кристаллизация, которая совместно с усадочными процессами приводит к появлению внутренних напряжений и растрескиванию смолы. В смоле Фенотам Н210М при отверждении образуются мелкие зерна кристаллической фазы, которые равномерно распределены в аморфной матрице [16], что с высокой вероятностью может привести к улучшению механических свойств. Согласно результатам оптической микроскопии, в смолах КМФ-С и Фенотам Н210 не наблюдается анизотропии, что также подтверждается наличием только аморфной фазы на дифрактограммах.

Получены зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла жидкими смолами Фенотам Н210М и КМФ-С от продолжительности смачивания (рис. 3).

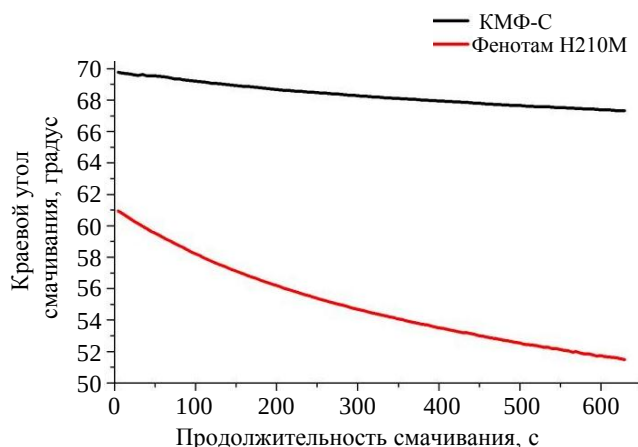


Рис. 3. Зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла от продолжительности исследований для образцов жидких смол марок Фенотам Н210М и КМФ-С

В течение 10,5 мин значения краевого угла смачивания поверхности стекла смолой марки КМФ-С уменьшаются с 70 до 67 градусов, а смолой марки Фенотам Н210М – с 61 до 51,5 градуса. Полученные результаты свидетельствуют о лучшей адгезии смолы Фенотам Н210М к стеклу по сравнению со смолой КМФ-С. Смола Фенотам Н210М растекается по поверхности стекла лучше, чем смола КМФ-С.

Заключения

Определены влажность и влагопоглощение отвержденных смол Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С и СФЖ-3024. Наибольшее значение влажности (3,6 %) имеют образцы смолы СФЖ-3024, наименьшее (0,6 %) – Фенотам Н210М. Наименьшим влагопоглощением характеризуется смола Фенотам Н210М (6,5 и 15,4 % при экспозиции образцов в течение 24 ч и 72 ч соответственно), наибольшим – Фенотам Н210 (21,1 и 40,5 %).

Согласно результатам оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа, смола СФЖ-3024 при отверждении частично кристаллизуется, что в совокупности с усадочными процессами приводит к появлению внутренних напряжений и растрескиванию. В смоле Фенотам Н210М образуются мелкие зерна кристаллической фазы, равномерно распределенные в аморфной матрице. С большой вероятностью это будет способствовать улучшению механических свойств отвержденной смолы. В смолах КМФ-С и Фенотам Н210 анизотропии не наблюдается. Смола Фенотам Н210М обладает лучшей адгезией к стеклу, чем смолы КМФ-С, Фенотам Н210 и СФЖ-3024.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–9.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. № 3. С. 8–13.
4. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозвукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 74–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.

5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
6. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
7. 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: 17.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
8. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Серкова Е.А., Вешкин Е.А. Пожаробезопасные материалы на основе фенолформальдегидных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 7. С. 22–27.
9. Knopf A., Sheib W. *Chemistry and applications of phenolic resins*. New York: Springer-Verlag, 1979. 32 p.
10. Pizzi A., Ibeh C.C. *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier, 2014. 13 p. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6.
11. Liu H., Zhai D.D., Wang M. et al. Design of urea-modified phenol-formaldehyde as well as the derived N-carbon nanosheets for supercapacitors with elevated rate capability and cycling stability // *ChemElectroChem*. 2019. P. 12. DOI: 10.1002/celec.201801855.
12. Solomon M.M., Umoren S.A., Udosoro I.I., Udoh A.P. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 1317–1325.
13. Shukla S.K., Quraishi M.A. Effect of some substituted anilines-formaldehyde polymers on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium // *Journal Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 12. P. 45130–45137.
14. Chugh B., Thakur S., Pani B. et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 330. Art. 115649.
15. Si Y., Li J., Cui B. et al. Janus phenol-formaldehyde resin and periodic mesoporous organic silica nano-adsorbent for the removal of heavy metal ions and organic dyes from polluted water // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2022. Vol. 5. P. 1180–1195.
16. Wibowo E.S., Park B.-D., Causin V. Hydrogen-Bond-Induced Crystallization in Low-Molar-Ratio Urea-Formaldehyde Resins during Synthesis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59. P. 13095–13104.

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». *Авиационные материалы и технологии*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Materials for «Buran» spaceship – innovative solutions of formation of the sixth technological mode. *Авиационные материалы и технологии*, 2013, no. S1, pp. 3–9.
3. Kablov E.N. Russia needs new generation materials. *Redkie zemli*, 2014, no. 3, pp. 8–13.
4. Istomin A.V., Bepalov A.S., Babashov V.G. Adding increased resistance to heat and sound insulation of material based on mixture of inorganic and plant fibers. *Авиационные материалы и технологии*, 2018, no. 4 (53), pp. 74–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.
5. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Авиационные материалы и технологии*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
6. Kablov E.N., Shuldeshov E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Авиационные материалы и технологии*, 2020, no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.

7. 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: February 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
8. Zastrogina O.B., Shvets N.I., Serkova E.A., Veshkin E.A. Fireproof materials based on phenol-formaldehyde binders. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 7, pp. 22–27.
9. Knopf A., Sheib W. *Chemistry and applications of phenolic resins*. New York: Springer-Verlag, 1979, 32 p.
10. Pizzi A., Ibeh C.C. *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier, 2014, 13 p. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6.
11. Liu H., Zhai D.D., Wang M. et al. Design of urea-modified phenol-formaldehyde as well as the derived N-carbon nanosheets for supercapacitors with elevated rate capability and cycling stability. *ChemElectroChem*, 2019, p. 12. DOI: 10.1002/celec.201801855.
12. Solomon M.M., Umoren S.A., Udoso I.I., Udoh A.P. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 1317–1325.
13. Shukla S.K., Quraishi M.A. Effect of some substituted anilines-formaldehyde polymers on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium. *Journal Applied Polymer Science*, 2012, vol. 12, pp. 45130–45137.
14. Chugh B., Thakur S., Pani B. et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 330, art. 115649.
15. Si Y., Li J., Cui B. et al. Janus phenol-formaldehyde resin and periodic mesoporous organic silica nano-adsorbent for the removal of heavy metal ions and organic dyes from polluted water. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, vol. 5, pp. 1180–1195.
16. Wibowo E.S., Park B.-D., Causin V. Hydrogen-Bond-Induced Crystallization in Low-Molar-Ratio Urea-Formaldehyde Resins during Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, pp. 13095–13104.

Информация об авторах

Салимов Илья Эркинович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ilya E. Salimov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.07.2023; получена после доработки 07.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.12.2023.
The article was submitted 14.07.2023; received in revised form 07.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.12.2023.

Научная статья

УДК 543.51:669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-92-101

АНАЛИЗ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹

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

Аннотация. Определены примеси 43 элементов в молибдене методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом. Описана подготовка пробы к анализу. Для достижения максимальных аналитических сигналов от всех искомых элементов выбраны соответствующие параметры настройки оборудования. Спектральные интерференции устранены благодаря применению высокого разрешения. Рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности для всех определяемых элементов с использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом, молибден, молибденовые сплавы, определение вредных примесей

Для цитирования: Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ молибдена методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-92-101.

Scientific article

ANALYSIS OF MOLYBDENUM BY HIGH RESOLUTION GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETRY

A.V. Alekseev¹, P.V. Yakimovich¹

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

Abstract. In this work, we determined the impurities of 43 elements in molybdenum using high-resolution glow discharge mass spectrometry. Sample preparation for analysis is described. To achieve maximum analytical signals from all the required elements, the appropriate equipment settings have been selected. Spectral interferences are eliminated due to the use of high resolution. The relative sensitivity coefficients were calculated for all determined elements using the X-ray fluorescence spectroscopy method.

Keywords: high resolution glow discharge mass spectrometry, molybdenum, molybdenum alloys, determination of harmful impurities

For citation: Alekseev A.V., Yakimovich P.V. Analysis of molybdenum by high resolution glow discharge mass spectrometry. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-92-101.

Введение

Молибден как тугоплавкий конструкционный материал, применяемый в качестве основы жаропрочных сплавов, характеризуется высокой температурой плавления, низким уровнем температурного коэффициента линейного расширения, прочностью, вдвое меньшей плотностью ($10,2 \text{ г/см}^3$) по сравнению с вольфрамом и технологичностью получения сварных соединений [1–3]. Молибден также используют в качестве легирующей добавки при производстве жаропрочных никелевых сплавов и сталей, нержавеющей и композиционных материалов [4, 5].

Для производства качественных сплавов и композиционных материалов необходимо контролировать чистоту первичного молибдена в части содержания примесей множества различных элементов. Данная задача усложняется для молибдена высокой чистоты (ТУ 48-19-69–80), предельное содержание большей части элементов в котором составляет 0,0001 % (по массе) [6].

Методом классической спектрофотометрии можно определить содержание мышьяка в молибдене в диапазоне 0,005–0,05 % (по массе). Навеску пробы растворяют в смеси азотной и серной кислот, выпаривают до появления паров серной кислоты. Далее к раствору приливают соляную кислоту, добавляют бромистый калий и серноокислый гидразин, проводят дистилляцию с отгонкой хлористого мышьяка. К дистилляту хлористого мышьяка добавляют хлорномолибдатную смесь и серноокислый гидразин, получая комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют при длине волны 840 нм на спектрофотометре или в области светопропускания 590–670 нм на фотоэлектроколориметре [7].

С помощью спектрофотометрии также определяют содержание фосфора в диапазоне 0,01–0,12 % (по массе). Анализируемый образец растворяют в смеси азотной, фтористоводородной и хлорной кислот. Далее гидроксиды осаждают с помощью раствора аммиака, осадок отфильтровывают и снова растворяют в соляной кислоте. Полученную фосфорно-молибденовую гетерополикислоту восстанавливают тиомочевинной в присутствии серноокислой меди, при этом образуется комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Оптическую плотность измеряют при длине волны 830 нм на спектрофотометре или в области светопропускания 680–880 нм на фотоэлектроколориметре [8].

Описанные методики имеют высокую точность, однако характеризуются недостаточными пределами определения, а также чрезвычайно длительны и трудоемки.

Атомно-абсорбционная спектроскопия позволяет определить содержание меди в молибдене в диапазоне 0,1–3 % (по массе). Пробу растворяют в азотной кислоте, упаривают, разбавляют водой и измеряют абсорбцию (поглощение) растворов при длине волны 324,75 нм в пламени ацетилена и воздуха [9]. К недостаткам метода относится невозможность одновременного определения нескольких элементов и узкий диапазон измеряемых концентраций.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) позволяет анализировать различные материалы, одновременно определяя сразу несколько элементов. Метод основан на возбуждении спектра атомов определяемых элементов индуктивно связанной плазмой с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом. Для анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий от массовых долей элементов в пробе. В работе [10] определены примеси 25 элементов в триоксиде молибдена с низкими значениями концентраций. Так, концентрация стронция составила $4 \cdot 10^{-9}$ % (по массе).

Однако данный результат достигнут с помощью предварительного отделения основы пробы отгонкой в виде диоксиддихлорида молибдена (MoO_2Cl_2), что требует наличия необходимых реактивов и специального оборудования. Отгоняемый диоксиддихлорид молибдена образуется в проточном реакторе при взаимодействии оксида молибдена с хлором при температуре 350 °С. Без применения данной трудоемкой процедуры удалось определить только 13 элементов. К недостаткам метода ИСП-АЭС также можно отнести наличие большого количества спектральных интерференций (наложений), что не позволяет определить примеси некоторых элементов.

В настоящее время одним из наиболее популярных методов определения примесей в материалах различного состава является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [11]. Метод позволяет определить одновременно большое количество элементов и отличается низкими пределами обнаружения, простотой пробоподготовки с использованием микроволнового разложения пробы в смеси кислот. Однако ИСП-МС имеет и ряд недостатков, основным из которых является наличие спектральных интерференций сигналов (массовых пиков) от разных элементов друг на друга, что затрудняет анализ объектов сложного состава [12]. Для решения данной проблемы используют: реакционно-столкновительные ячейки, математическую коррекцию, уменьшение выходной мощности генератора плазмы и другие методы. В работе [13] описано определение 39 примесных элементов в оксиде молибдена методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Для устранения спектральных интерференций применяли предварительную экстракцию молибдена из солянокислых растворов 5-п-пентилтио-8-гидроксифинолином, органическую и водную фазы разделяли, анализ проводили в водной фазе. При этом часть элементов (W, Ta, Nb, Pd), как и молибден, полностью переходят в органическую фазу, их определение методом ИСП-МС становится невозможным.

Наиболее подходящим методом анализа материалов высокой чистоты является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР), позволяющая проводить полный элементный анализ в широком диапазоне концентраций непосредственно из твердого образца без длительной пробоподготовки и разбавления. Наличие масс-анализатора с двойной фокусировкой ионов высокого разрешения позволяет преодолевать подавляющее большинство спектральных интерференций [14]. Содержание искомых элементов можно рассчитать с применением минимального количества (в большинстве случаев достаточно одного) стандартных образцов состава анализируемого материала благодаря широкому диапазону линейности и стабильности работы источника ионизации. При таком способе пробоотбора матричные эффекты меньше, чем при искровом и в индуктивно связанной плазме [15].

Цель данной работы – исследование возможности анализа (определение 43 элементов) молибдена высокой чистоты марки МШЧ-1 (ТУ 48-19-69–80) методом МСТР путем выбора условий анализа и расчета коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) определяемых элементов с использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

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

Материалы и методы

Для исследования использовали масс-спектрометр высокого разрешения с тлеющим разрядом. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов рабочие параметры прибора настраивали автоматически в соответствии

со стандартной процедурой подготовки, заданной производителем (табл. 1). Прибор имеет три фиксированных разрешения: 300 (низкое – LR), 4000 (среднее – MR) и 10000 (высокое – HR), что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции; обладает более высокой чувствительностью по сравнению с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения (метод ИСП-МС).

Таблица 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре высокого разрешения

Параметр	Значение параметра
Источник тлеющего разряда (источник GD)	Типа Гримма (с плоским катодом), работающий в режиме «fast flow» (расход аргона составляет 100–1000 мл/мин)
Материал анода и трубки потока (позволяет определить содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит с пиролитическим покрытием, внутренний диаметр анода составляет 8 мм
Материал конуса интерфейса (позволяет определить содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мбар (0,1 МПа)
Расход разрядного газа ($Ar \geq 99,998 \%$)	425 мл/мин
Ток разряда	50 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	≤ 1400 В
Разрешение масс-анализатора	300; 4000; 10000
Напряжение на фокусной линзе	–1200 В
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений и стабилизации сигналов основы	≥ 2 мин

Первичную обработку поверхности образцов проводили на плоскошлифовальном станке с применением алмазных абразивов (абразивы на других основах применять нельзя из-за возможного загрязнения поверхности образца сторонними элементами). Поскольку размеры образца были недостаточными для проведения анализа, он запрессован в токопроводящую смолу.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра высокого разрешения.

Для коррекции КОЧ использовали результаты, полученные с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра. Для сравнительных испытаний использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (анализ выполняли из раствора) и газо-анализатор для одновременного определения углерода и серы.

Результаты и обсуждение*Выбор изотопов определяемых элементов*

Перед началом анализа необходимо выбрать изотопы определяемых элементов (Li, Be, B, C, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi) с учетом их распространенности для достижения максимального аналитического сигнала с минимальным числом возможных интерференций (табл. 2) [12].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, их основные интерференции и разрешение прибора

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
7Li	72,36	—	—	LR
9Be	100	—	—	LR
11B	80,18	—	—	LR
12C	98,89	—	—	LR
23Na	85,69	—	—	LR
24Mg	78,99	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1604	LR, MR
27Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	1453, 1085	LR, MR
28Si	92,2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1557, 958	MR
31P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$	1457, 967	MR
32S	95,02	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1802	MR
39K	87,87	—	—	LR
44Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2687, 1281, 965	MR
45Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2901, 1207, 1078, 1066	MR
47Ti	7,44	—	—	LR
51V	99,75	—	—	LR
52Cr	83,79	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2375, 2367	LR, MR
55Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2248	LR, MR
56Fe	91,75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2503	MR
59Co	100	$^{58}\text{NiH}^+$	5906	LR
60Ni	26,22	$^{59}\text{CoH}^+$	5853	LR
63Cu	69,17	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3687	MR
66Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	4827, 4419	MR
71Ga	39,89	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Ti}^{++}$, $^{142}\text{Ce}^{++}$	8587, 2432, 2371	MR, HR
73Ge	7,72	$^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$, $^{146}\text{Nd}^{++}$	10646, 2203	MR, HR
75As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{OH}^+$, $^{150}\text{Nd}^{++}$	11509, 4544, 1929	MR, HR
82Se	8,73	^{82}Kr , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^1\text{H}$	25361 (82Se справа), 4577, 4276, 3455	MR
85Rb	87,41	—	—	LR
88Sr	78,92	—	—	LR
89Y	100	—	—	LR
91Zr	11,22	$^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$	129866	LR
93Nb	100	—	—	LR
107Ag	51,84	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	23494	LR
115In	95,71	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, ^{115}Sn	37921, 212783	LR
119Sn	8,585	—	—	LR
121Sb	57,21	—	—	LR
126Te	18,95	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	14987	LR
178Hf	27,28	—	—	LR
181Ta	99,99	—	—	LR
182W	26,50	—	—	LR
185Re	37,43	—	—	LR
205Tl	70,48	—	—	LR
207Pb	22,08	—	—	LR
209Bi	100	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	4413	LR, MR

Разрешение прибора для каждого элемента выбирали таким образом, чтобы устранить все возможные интерференции. При этом аналитические сигналы должны быть максимальными, так как при увеличении разрешения чувствительность прибора уменьшается.

Расчет коэффициентов относительной чувствительности

Для количественной оценки результатов анализа, полученных методом МСТР, используют КОЧ, значения которых определяют, анализируя стандартный образец, идентичный или близкий по составу определяемой матрице. Если стандартный образец отсутствует, первоначально используют имеющиеся («вшитые» в программное обеспечение масс-спектрометра) КОЧ для железной матрицы. Пробы молибдена анализируют с использованием «вшитых» значений КОЧ, полученные данные сравнивают с результатами безэталонного анализа этой же пробы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Данные рентгенофлуоресцентной спектроскопии загружают в программное обеспечение масс-спектрометра, КОЧ всех искомых элементов для молибдена рассчитывают автоматически (табл. 3).

Таблица 3

**Коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ),
рассчитанные для анализа молибдена методом МСТР**

Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ
Li	0,99	Mn	0,63	Ag	2,41
Be	3,83	Fe	0,74	Sn	0,81
B	4,06	Co	0,65	Ga	1,46
C	7,69	Ni	0,94	Te	2,77
Na	1,54	Cu	1,53	Hf	0,49
Mg	0,94	Zn	2,39	Ta	0,78
Si	1,90	Ge	0,83	W	1,01
P	2,29	As	3,21	Re	0,61
S	2,14	Se	2,36	Tl	2,55
Ca	0,28	Rb	1,16	Pb	0,85
Sc	0,37	Sr	1,29	Bi	1,84
Ti	0,31	Y	0,34	In	0,91
V	0,34	Zr	0,35	Sb	3,06
Cr	0,80	Nb	0,58	K	2,09

Полученные значения КОЧ использовали для расчета концентраций определяемых элементов. Для этого определяли относительную интенсивность изотопов – значение IBR (Ion Beam Ratio), рассчитываемое для элемента x [14]:

$$IBR_x = \frac{I_x / A_x}{\sum (I_i / A_i)},$$

где I_x – интенсивность изотопа определяемого элемента x , имп./с; A_x – распространенность изотопа определяемого элемента x , %.

В знаменателе данного уравнения указана сумма значений интенсивности всех определяемых элементов пробы, а не только интенсивность матричного элемента (или внутреннего стандарта). Далее вычисляли концентрацию определяемого элемента:

$$C_x = \frac{RSF_x}{IBR_x},$$

где RSF_x – коэффициент относительной чувствительности элемента x .

Выбор времени абляции

Для получения достоверных результатов анализа необходимо подобрать время абляции (прожига) образца тлеющим разрядом. При этом важно полностью удалить загрязнения с поверхности пробы и достичь постоянства (выхода на плато) содержания определяемых элементов. Проанализированы пробы исследуемого образца и рассчитаны концентрации элементов, полученные в разное время абляции.

На рис. 1 представлены зависимости относительной концентрации некоторых элементов от времени абляции, которые определяются по формуле

$$C_{\text{отн}} = C_{\text{абс}}/C_{\text{мин}},$$

где $C_{\text{абс}}$ – абсолютная концентрация элементов; $C_{\text{мин}}$ – минимальная определяемая концентрация элементов.

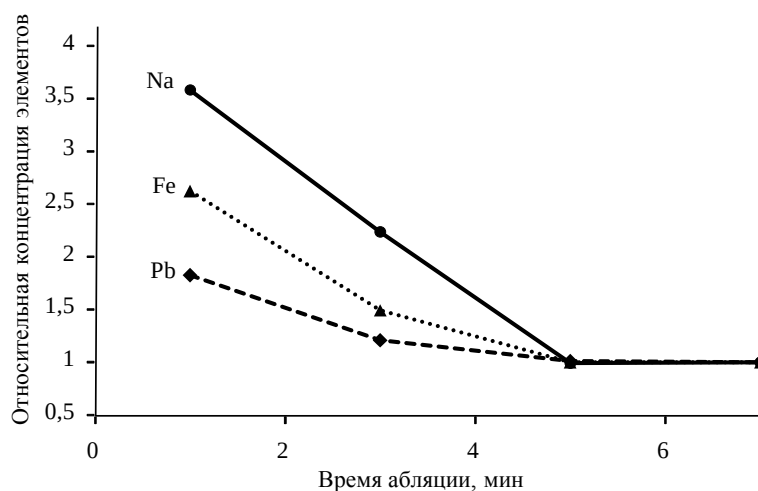


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации элементов от времени абляции

Полное удаление загрязнений с поверхности пробы и выход на плато концентраций определяемых элементов достигаются через 5 мин прожига. Таким образом, для анализа молибдена методом МСТР необходимо выполнять предварительную абляцию в течение 5 мин.

На рис. 2 представлен образец молибдена в токопроводящей смоле после анализа методом МСТР.

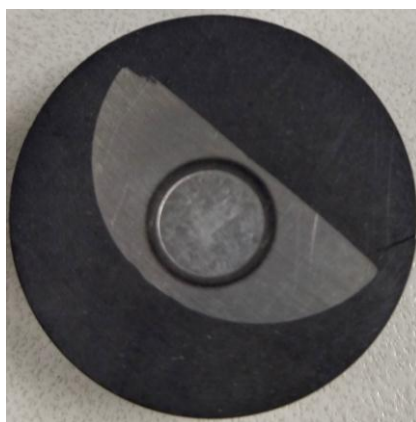


Рис. 2. Образец молибдена в токопроводящей смоле после анализа методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом

Результаты и обсуждение

В табл. 4 представлены результаты анализа молибдена методом МСТР. В качестве аттестованного значения представлены результаты анализа методами ИСП-МС и газового анализа (для углерода и серы).

Таблица 4

Массовая доля примесей в образце молибдена, определенная методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом ($n = 4$, $P = 0,95$)

Элемент	Массовая доля элемента, мкг/кг		Элемент	Массовая доля элемента, мкг/кг	
	Полученное значение	Аттестованное значение		Полученное значение	Аттестованное значение
Li	<0,2	<1	Se	3±1	<4
Be	<0,03	<1	Rb	0,5±0,1	<1
B	0,12±0,03	<1	Sr	0,3±0,1	0,3±0,1
C	21±2	20±3	Y	<0,05	<0,1
Na	18±2	17±2	Zr	0,12±0,03	<1
Mg	0,2±0,1	<1	Nb	0,9±0,3	<1
Si	11±2	13±3	Ag	<1	<1
P	3±1	4±1	In	<1	<1
S	0,21±0,05	<1	Sn	1,2±0,2	1,3±0,3
K	0,35±0,08	<1	Sb	0,4±0,1	0,3±0,1
Ca	6±1	5±2	Te	<2	<2
Sc	<0,05	<1	Hf	0,2±0,1	<1
V	2,5±0,2	2,4±0,3	Ta	0,14±0,05	<1
Cr	63±8	60±9	W	810±10	810±10
Mn	0,16±0,03	<1	Re	2,2±0,2	2,3±0,3
Fe	160±10	165±10	Tl	<0,1	<0,1
Co	0,8±0,2	<1	Pb	<0,1	<0,1
Ni	46±7	45±8	Bi	<0,1	<0,1
Zn	0,14±0,02	<1	Al	7±2	6±2
Ga	<0,2	<1	Ti	2,4±0,2	<3
Ge	<0,4	<1	Cu	0,6±0,1	<1
As	0,7±0,2	<3			

Для всех аттестованных элементов подтверждается точность полученных результатов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). При этом чистота молибдена, рассчитанная как разница суммы концентраций примесей и 100 %, составила 99,98 % (по массе).

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- методом МСТР можно проводить анализ молибдена (определять примеси 43 элементов);
- для расчета КОЧ можно использовать результаты метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
- время предварительной абляции должно составлять ≥ 5 мин;
- достоверность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом данных, полученных методами ИСП-МС и газового анализа.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7–17.
2. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-11-18.
3. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
4. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 1 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
5. Громов В.И., Якушева Н.А., Востриков А.В., Черкашнев Н.Н. Высокопрочные конструкционные стали для валов газотурбинных двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-3-12.
6. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. № 2. С. 40–46.
7. ГОСТ 13151.11–77. Ферромолибден. Метод определения содержания мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 1–4.
8. ГОСТ 13151.6–94. Ферромолибден. Метод определения фосфора. М.: Изд-во стандартов, 1994. С. 1–6.
9. ГОСТ 13151.7–82. Ферромолибден. Методы определения меди. М.: Изд-во стандартов, 1982. С. 3–4.
10. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ триоксида молибдена методом ИСП-АЭС // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 2. С. 182–186.
11. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
12. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.
13. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Носенко С.В. Анализ оксида молибдена методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 1. С. 40–46.
14. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26. P. 693–726.
15. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2012. № 4. С. 1–15.

References

1. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
2. Min P.G., Vadeev V.E., Kramer V.V. The development of the new VZhM200 superalloy and the technology of its production for casting of the advanced engines' blades by the directional crystallization. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.

3. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
4. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Kara-shaew M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
5. Gromov V.I., Yakusheva N.A., Vostrikov A.V., Cherkashneva N.N. High strength structural steels for gas-turbine engine shafts (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-3-12.
6. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Assessing the conformity of new materials using high-level RM and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
7. State Standart 13151.11–77. *Ferromolybdenum. Method for determining arsenic content*. Moscow: Standards Publishing House, 1977, pp. 1–4.
8. State Standart 13151.6–94. *Ferromolybdenum. Phosphorus determination method*. Moscow: Publishing house of standards, 1994, pp. 1–6.
9. State Standart 13151.7–82. *Ferromolybdenum. Methods for determining copper*. Moscow: Publishing house of standards, 1982, pp. 3–4.
10. Tsygankova A.R., Makashova G.V., Shelpakova I.R., Saprykin A.I. Analysis of molybdenum trioxide by ICP-AES. *Analitika i kontrol*, 2011, vol. 15, no. 2, pp. 182–186.
11. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS. *Mikrochimica Acta*, 2001, vol. 137, pp. 149–155.
12. Pupyshv A.A., Epova E.N. Spectral interference of polyatomic ions in the inductively coupled plasma mass spectrometry method. *Analitika i kontrol*, 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335–369.
13. Karandashev V.K., Turanov A.N., Nosenko S.V. Analysis of molybdenum oxide by atomic emission and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2011, vol. 66, no. 1, pp. 40–46.
14. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, vol. 26, pp. 693–726.
15. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analytical mass spectrometry with glow discharge. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2012, no. 4, pp. 1–15.

Информация об авторах

Алексеев Андрей Владимирович, научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Якимович Павел Витальевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 29.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.01.2024.

The article was submitted 29.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 10.01.2024.

Научная статья

УДК 620.79

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-102-115

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Леднев¹, Е.А. Ходакова¹

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

Аннотация. Представлен обзор одного из перспективных методов неразрушающего контроля деталей из ферромагнитных материалов – метода магнитной памяти металла. Рассмотрены физические основы, возможности применения, преимущества и недостатки метода магнитной памяти металла. Приведены примеры математического моделирования сигналов метода магнитной памяти металла, оценки остаточных напряжений и сравнения результатов, полученных в реальных условиях и при моделировании сигналов от возможных дефектов.

Ключевые слова: магнитный неразрушающий контроль, ферромагнитный материал, дефект, моделирование, авиационное производство, оборудование для контроля

Для цитирования: Леднев И.С., Ходакова Е.А. Неразрушающий контроль деталей из ферромагнитных материалов // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-102-115.

Scientific article

NONDESTRUCTIVE TESTING OF PARTS MADE OF FERROMAGNETIC MATERIALS

I.S. Lednev¹, E.A. Khodakova¹

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 provides a review one of the promising methods of non-destructive testing of parts made of ferromagnetic materials – the method of magnetic memory of metal. The physical foundations application possibilities, advantages and disadvantages of the metal magnetic memory method are considered. Examples of mathematical modeling of signals of the metal magnetic memory method, evaluation of residual stresses and comparison of the results obtained by modeling signals from possible defects with the results obtained in practice are given.

Keywords: magnetic non-destructive testing, ferromagnetic material, defect, modeling, aviation production, testing equipment

For citation: Lednev I.S., Khodakova E.A. Nondestructive testing of parts made of ferromagnetic materials. Trudy VIAM, 2024, no. 2 (132), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-102-115.

Введение

Неразрушающий контроль – это широкая междисциплинарная область знаний, имеющая решающее значение при проверке структурных компонентов и систем, которые должны надежно выполнять свои функции в течение длительного времени. В авиастроительной промышленности надежность применяемых материалов имеет существенное влияние на общую безопасность производимых изделий [1–3]. Для того чтобы повысить надежность проводимого контроля, необходимо внедрение актуализированных стандартов и методик для неразрушающих испытаний и предотвращения ошибок измерений, вызванных неисправностью используемого оборудования, неправильным применением методов измерений, отсутствием навыков и знаний у специалистов по неразрушающему контролю. Успешные неразрушающие испытания позволяют охарактеризовать состояние материалов и выявить дефекты, которые в некоторых случаях могли бы привести к аварийным ситуациям и множеству поломок ответственных деталей авиационной техники. Однако эти методы, как правило, требуют универсальных навыков при работе оператора, а точная интерпретация результатов тестирования может быть затруднена, поскольку они оказываются субъективными. В данной статье рассмотрен один из магнитных методов неразрушающего контроля, с помощью которого специалисты смогут минимизировать общую стоимость закупаемого оборудования, свести к минимуму ущерб и максимально повысить безопасность машин, конструкций и материалов в авиационной технике. Представлены также примеры математического моделирования метода магнитной памяти металла (МПМ).

Ферромагнитные материалы (в данном случае – сталь) обладают хорошими механическими свойствами, и изготовленные из них инженерные конструкции широко используются в аэрокосмической промышленности, а также на железных дорогах, в трубопроводах, сосудах высокого давления и нефтехимической промышленности. Однако либо из-за невысокого уровня подготовки специалистов, либо из-за усталостных повреждений, возникающих во время эксплуатации, образующиеся в ферромагнитных материалах дефекты оказывают существенное влияние на безопасность эксплуатации авиационной техники и могут даже привести к авариям. В изделиях авиационной отрасли местоположение и степень повреждения конструкций должны быть определены своевременно, после чего необходимо провести ремонт или замену поврежденных деталей и узлов, чтобы избежать несчастного случая из-за повреждения материала. С помощью неразрушающего контроля можно обнаружить повреждения без влияния на эксплуатационные характеристики конструкции или материала, а для многих отраслей промышленности неразрушающий контроль материалов очень важен как с теоретической, так и практической точки зрения [4–9].

Материалы и методы

Установлено, что существует взаимосвязь между напряженным состоянием и повреждениями изделия, выполненного из ферромагнитных материалов, и его магнитными свойствами. Так, в статье [10] приведено описание экспериментальных исследований и показано, что остаточная намагниченность сварных швов в ферромагнитных материалах тесно связана с величиной остаточного напряжения. Авторы работ [11, 12] утверждают, что изменения в магнитном поле вокруг заглубленного трубопровода могут отражать изменения в его напряженном состоянии. Это означает, что распределение магнитного сигнала связано с напряженным состоянием материала, что позволяет оценить напряженное состояние ферромагнитного материала по его магнитному сигналу [13]. В более ранних исследованиях [11, 12], упомянутых ранее, магнитный сигнал измеряли с относительно большого расстояния: 10 см и более от поверхности объекта.

Метод оценки напряжений и повреждений материала, основанный на измерении поля самонамагничивания вблизи поверхности, называется методом магнитной памяти металла (МПМ) [14]. Если магнитный сигнал измеряется вблизи поверхности материала на небольшом расстоянии в геомагнитной среде, то измеренный сигнал может быть использован для оценки состояния концентрации напряжений и степени повреждения образца вблизи места измерения. Например, магнитная область в зоне концентрации напряжений может быть правильно ориентирована из-за высокой нагрузки и геомагнитного поля (собственного магнитного поля Земли), а поле самонамагничивания, измеренное вблизи поверхности, может быть сохранено, даже если нагрузка снята. Самонамагничивание деталей и узлов может возникать благодаря магнитоупругому эффекту в ферромагнитных материалах. Сигнал МПМ вблизи дефекта или концентрации напряжений очевидно носит нелинейный характер (рис. 1) [15]. Тангенциальная составляющая магнитного поля дефекта H_x имеет максимальное значение вблизи положения концентрации напряжений или зоны дефекта, где нормальная составляющая магнитного поля дефекта H_y обычно равна 0. Следовательно, местоположение концентрации напряжений или зоны дефекта может быть идентифицировано с использованием положения максимального значения тангенциальной составляющей H_x и характеристики нулевого значения нормальной составляющей H_y . Кроме того, характеристики сигнала, такие как интервал от пика до впадины нормальной составляющей H_y и пиковое значение тангенциальной составляющей H_x , связаны с размером дефекта или концентрацией напряжений. Это означает, что измерение характеристик сигнала теоретически может количественно определить размер возможных повреждений.

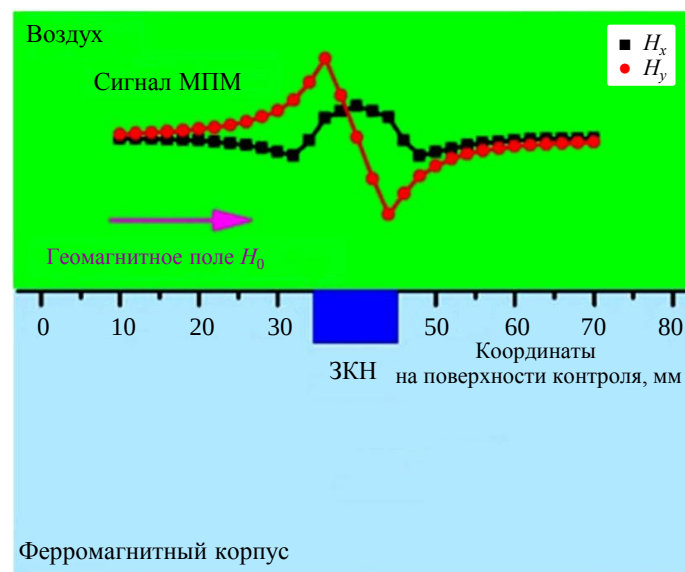


Рис. 1. Принципиальная схема сигнала магнитной памяти металла (МПМ), вызванного зоной концентрации напряжений (ЗКН)

Метод МПМ рассматривается как перспективная технология неразрушающего контроля и может считаться эффективным методом для обнаружения ранних повреждений ферромагнитных материалов. Проведенные исследования механизма и теории метода МПМ включали эффект магнитомеханической (магнитомеханические эффекты связывают магнитные, механические и электрические явления в твердых материалах) связи ферромагнитных материалов [15, 16], основные характеристики сигналов МПМ, индуцируемых концентрацией напряжений и дефектами, и другие вопросы, связанные

со слабым магнитным полем и внешними силами. Эти исследования помогли прояснить магнитомеханическое поведение ферромагнитных материалов и позволили на основе метода МПМ провести количественную оценку напряжений и повреждений в материале. Таким образом, можно эффективно отслеживать развитие усталостных повреждений в ферромагнитных материалах или конструкциях авиационной техники. Исследования, связанные с методом МПМ, важны как с научной точки зрения, так и в практике неразрушающего контроля. Такие исследования способствуют пониманию законов физики ферромагнетизма и вносят вклад в научное определение обнаружения повреждений материала. Связанные с этим исследования также помогут решить общие научные проблемы в смежных дисциплинах.

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

Результаты и обсуждения

В работах [17–20] предложен метод неразрушающего контроля, известный как метод магнитной памяти металла (МПМ), для обнаружения концентраций напряжений и дефектов в ферромагнитных конструкциях – например, в трубах. Метод МПМ в основном применим к магнитомягким ферромагнитным материалам, таким как среднеуглеродистая сталь, широко используемая в машиностроении. Основным принципом заключается в том, что ферромагнитный материал проявляет эффект силовой магнитной связи, при котором механическая и магнитная энергии взаимно преобразуются, как показано на рис. 2 [21]. Основная теория ферромагнетизма предполагает, что длина ферромагнитных материалов, помещенных во внешнее магнитное поле, меняется из-за колебаний состояния их намагниченности (рис. 2, а), т. е. ферромагнитные материалы обладают магнитострикционными свойствами, которые также известны как эффект Джоуля [22]. Как показано на рис. 2, б, приложенное напряжение изменяет ориентацию магнитных доменов внутри ферромагнитного материала, что изменяет его магнитные свойства. Таким образом, ферромагнитные материалы обладают обратным магнитострикционным эффектом, также известным как эффект Виллаи [23] или магнитомеханический эффект [16]. Магнитострикционный и обратный магнитострикционный эффекты отражают взаимное преобразование между напряжением и магнетизмом в ферромагнитных материалах [24].

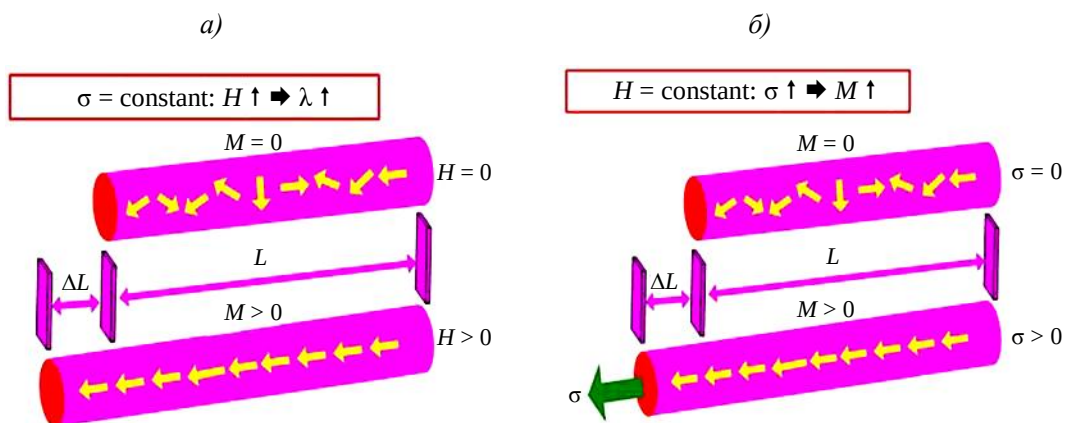


Рис. 2. Принципиальная схема явления силовой магнитной связи для ферромагнитных материалов: а – магнитострикционный эффект; б – обратный магнитострикционный эффект. M – магнитный момент; H – напряженность магнитного поля; λ – относительная деформация; σ – механическое напряжение

Принцип метода МПМ схематично показан на рис. 3 [25]. Этот метод позволяет оценить состояние остаточных напряжений внутри ферромагнитного образца. Когда ферромагнитный материал в геомагнитной среде подвергается воздействию внешней силы, его магнитные свойства изменяются из-за магнитомеханического эффекта материала. Любой дефект или концентрация напряжений влияют на магнитомеханический эффект, который, в свою очередь, генерирует сигнал МПМ, измеряемый вблизи поверхности. Измеряя сигнал МПМ вблизи поверхности образца, можно определить местоположение и степень зоны концентрации напряжений или дефекта, что позволяет проводить раннюю диагностику ферромагнитного материала и его структурных повреждений [26].

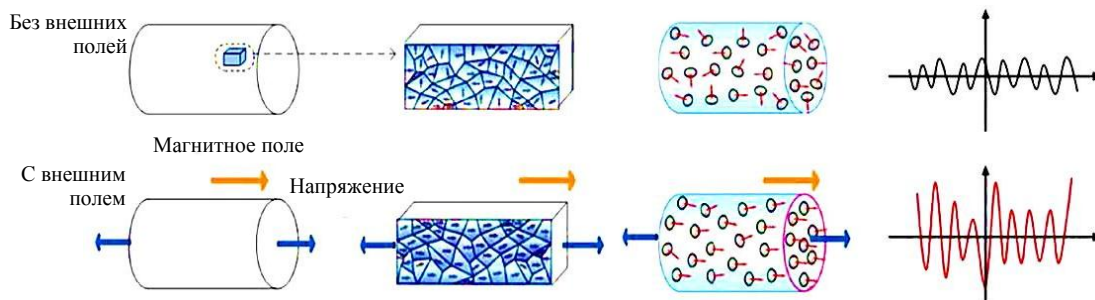


Рис. 3. Принципиальная схема метода магнитной памяти металла

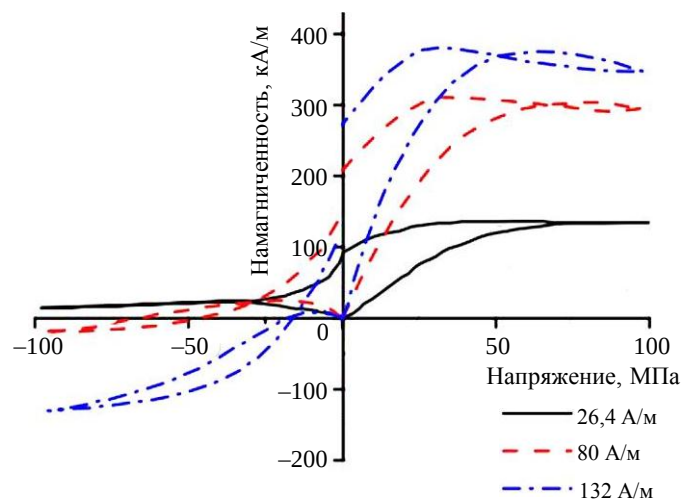


Рис. 4. Экспериментальные результаты магнитомеханического воздействия в условиях постоянных слабых внешних магнитных полей

В статье [27] приведено экспериментальное измерение магнитомеханических кривых с изменяющимся приложенным напряжением в постоянных слабых магнитных полях, которые для поликристаллических ферромагнитных материалов составляли 26,4; 80 и 132 А/м. На рис. 4 показаны экспериментальные результаты изменения намагниченности при изменении напряжения в условиях слабого постоянного магнитного поля. Из результатов эксперимента можно сделать следующие выводы:

- с увеличением напряжения намагниченность сначала увеличивается, затем снижается, причем гораздо медленнее при растяжении, чем при сжатии;
- при снятии растягивающего напряжения намагниченность первоначально не изменяется — сначала увеличивается, затем снижается;

– в случае сжатия намагниченность всегда увеличивается при снятии напряжения и достигает своего максимального значения при своевременном снятии давления.

Экспериментальные результаты доказывают, что в условиях слабого магнитного поля (такого как геомагнитное поле) изменение напряжения вызывает изменение намагниченности материала. Эффект магнитомеханической связи считается основным принципом формирования сигнала магнитной памяти.

Моделирование

На основе модели магнитного диполя [28] получены аналитические выражения сигналов МПМ, вызванных четырьмя различными поверхностными дефектами. Представлено также обсуждение влияния сложной формы дефектов на силу и распределение сигналов МПМ вблизи поверхности.

В статье [29] со ссылкой на метод обработки магнитного потока рассеяния изучены и проанализированы сигналы МПМ, индуцированные трещинами. Предполагая постоянное распределение плотности магнитного заряда, измеренной вблизи поверхности трещины, сигнал МПМ проанализирован с использованием дипольного метода.

В публикации [30] изучены характеристики сигнала МПМ от V-образной канавки с помощью экспериментов, как показано на рис. 5. Видно, что сигнал МПМ становится нелинейным вблизи канавки, и эта нелинейность возрастает с увеличением нагрузки. Сравнение графиков на рис. 5 показывает, что моделируемые и экспериментальные значения дают сигналы со схожей морфологией.

В работе [31] представлено аналитическое выражение, основанное на теории магнитного диполя, для объяснения резкого изменения сигнала МПМ при разрушении ферромагнитных материалов.

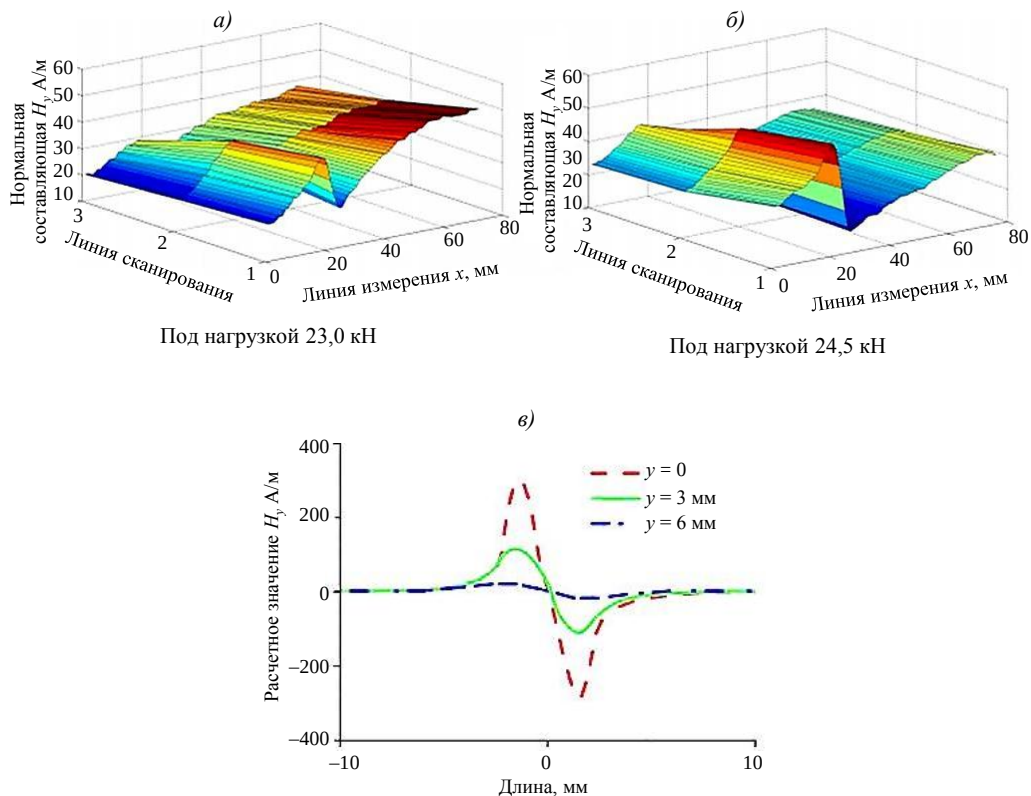


Рис. 5. Характеристики сигнала магнитной памяти металла, вызванного дефектами канавок: а, б – экспериментальные значения; в – моделируемые значения (y – расстояние от поверхности образца до измерительного датчика)

Предполагая линейно распределенную плотность магнитного заряда в области концентрации поверхностных напряжений материала, в публикациях [32, 33] использовали дипольный метод для создания теоретической модели сигнала МПМ вблизи области концентрации напряжений. Сначала, исходя из вышеупомянутого предположения, с использованием дипольного метода создали теоретическую модель одномерной линии концентрации напряжений, а далее расширили одномерную модель до двумерной модели концентрации напряжений, как показано на рис. 6.

На рис. 7 представлены результаты моделирования сигнала МПМ в двумерной зоне концентрации напряжений [33], которые качественно отражают нелинейные характеристики поверхностного сигнала МПМ вблизи области концентрации напряжений.

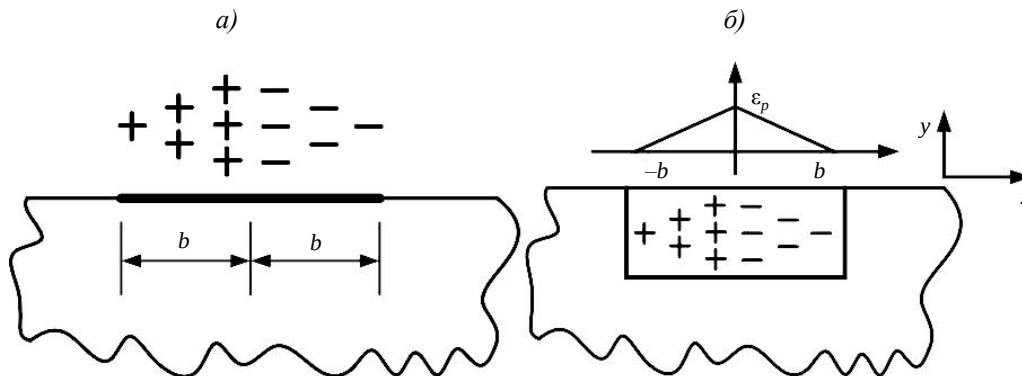


Рис. 6. Схема модели магнитного заряда в области концентрации напряжений по одномерной (а) и двумерной моделям (б); ε_p – пластическая деформация

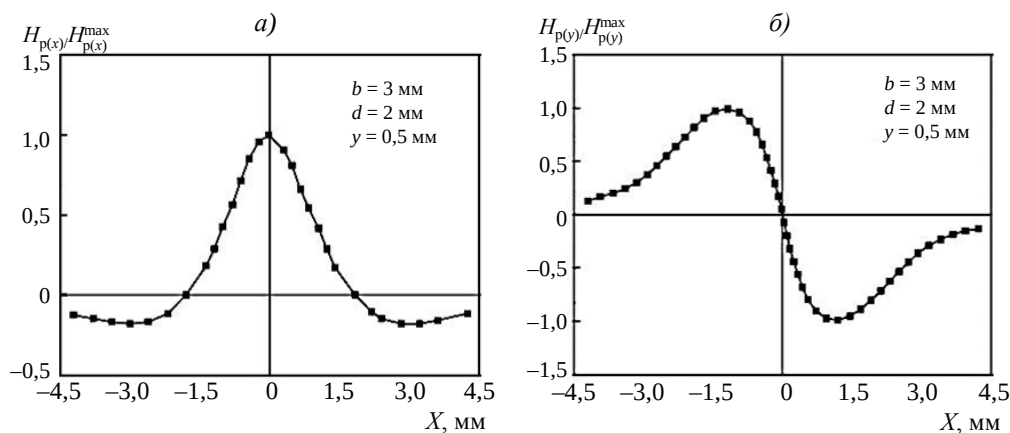


Рис. 7. Результаты моделирования для сигнала магнитной памяти металла на основе модели с двумерной областью концентрации напряжений: а – тангенциальная составляющая; б – нормальная составляющая (b – ширина зоны дефекта; d – глубина дефекта; y – расстояние от поверхности образца до измерительного датчика)

В инженерной практике фактическая геометрическая форма зоны концентрации напряжений обычно имеет ширину. Для того чтобы исправить недостатки существующих двумерных моделей концентрации напряжений, представленных на рис. 8 [15], предложили трехмерную 3D-модель концентрации напряжений магнитного заряда для исправления предыдущих 1D- и 2D-моделей. Предполагается, что пластическая деформация достигает максимума (соответственно, нуля) на оси зоны концентрации напряжений и линейно уменьшается (соответственно, увеличивается) до нуля (соответственно,

максимума). Предполагая линейную зависимость между плотностью магнитного заряда и напряжением или пластической деформацией, трехмерный сигнал МПМ (H_m) может быть выражен как:

$$H_m(r) = \frac{\rho_1}{4\pi} \int_{-a-d-b}^0 \int_{-d-b}^0 \int_{-b}^b \left(\frac{m+a}{a} + \frac{\rho_0}{\rho_1} \right) \frac{r}{|r|^3} dm \cdot dn \cdot dt + \frac{\rho_1}{4\pi} \int_0^a \int_{-d-b}^0 \int_{-b}^b \left(\frac{m+a}{a} - \frac{\rho_0}{\rho_1} \right) \frac{r}{|r|^3} dm \cdot dn \cdot dt,$$

где ρ_1 и ρ_0 – максимальная и минимальная объемная плотность магнитного заряда в области концентрации напряжений; a, d, b – геометрические размеры области концентрации напряжений; r, m, n – значения по осям;

$$\rho = -\Delta M,$$

где ρ – объемная плотность магнитного заряда, а намагниченность M при напряжении и магнитном поле может быть вычислена с помощью различных зависимостей, определяющих намагниченность.

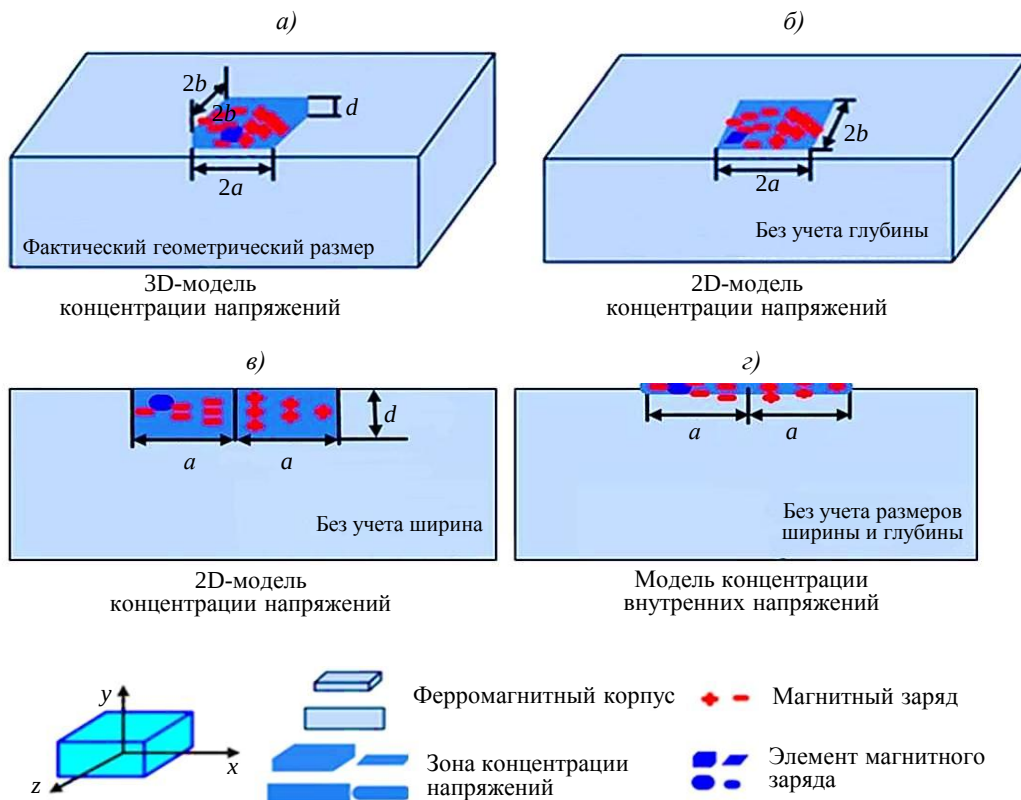


Рис. 8. Схемы моделей магнитного заряда для анализа магнитных сигналов

Как показано на рис. 9, а, модель магнитного заряда в области концентрации напряжений сравнивается с экспериментальными результатами [15]. Результаты моделирования, полученные с использованием модели магнитного заряда, согласуются с экспериментальными данными, тем самым подтверждая эффективность модели магнитного заряда для моделирования концентрации напряжений и других повреждений. На рис. 9, б дано сравнение нового [15] и предыдущего аналитических решений [32] и результаты численного решения для тангенциальной составляющей магнитного поля, что указывает на наличие проблем с аналитическими выражениями в существующей научно-технической литературе [32].

Кроме того, теоретические результаты для сигналов МПМ, измеренных вблизи поверхностей материалов с длинными эллиптическими дефектами, получены с использованием модели магнитного заряда. На рис. 10 показано, что теоретические результаты для сигнала МПМ, полученные с помощью модели магнитного заряда, хорошо согласуются с экспериментальными результатами [34].

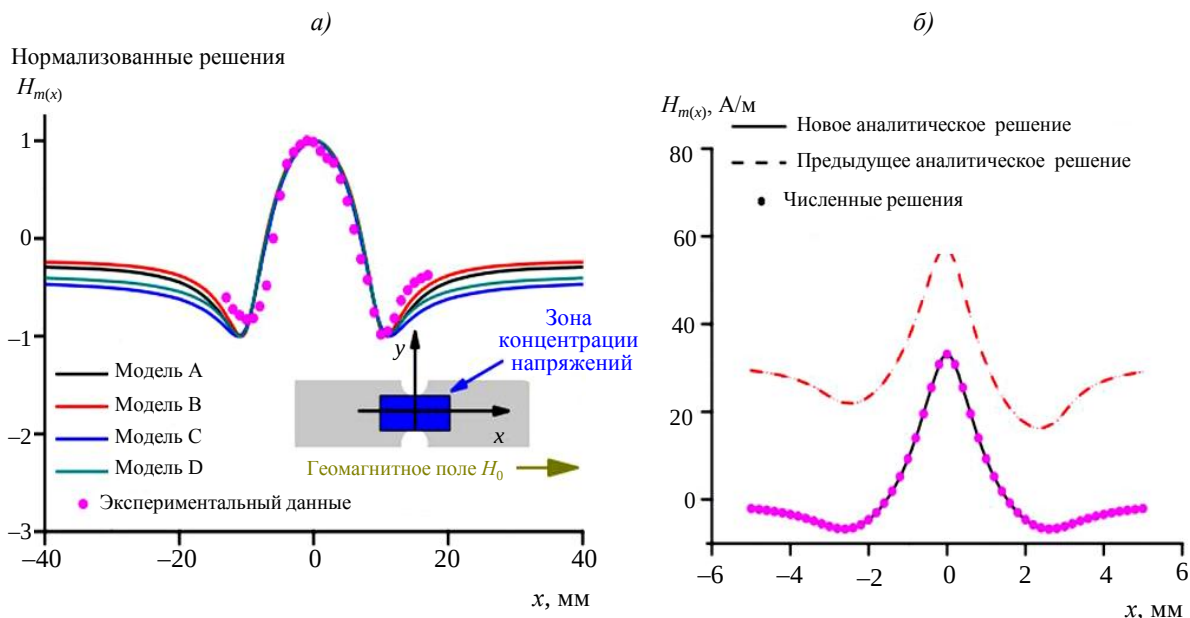


Рис. 9. Сравнение результатов моделирования и эксперимента для сигнала магнитной памяти металла

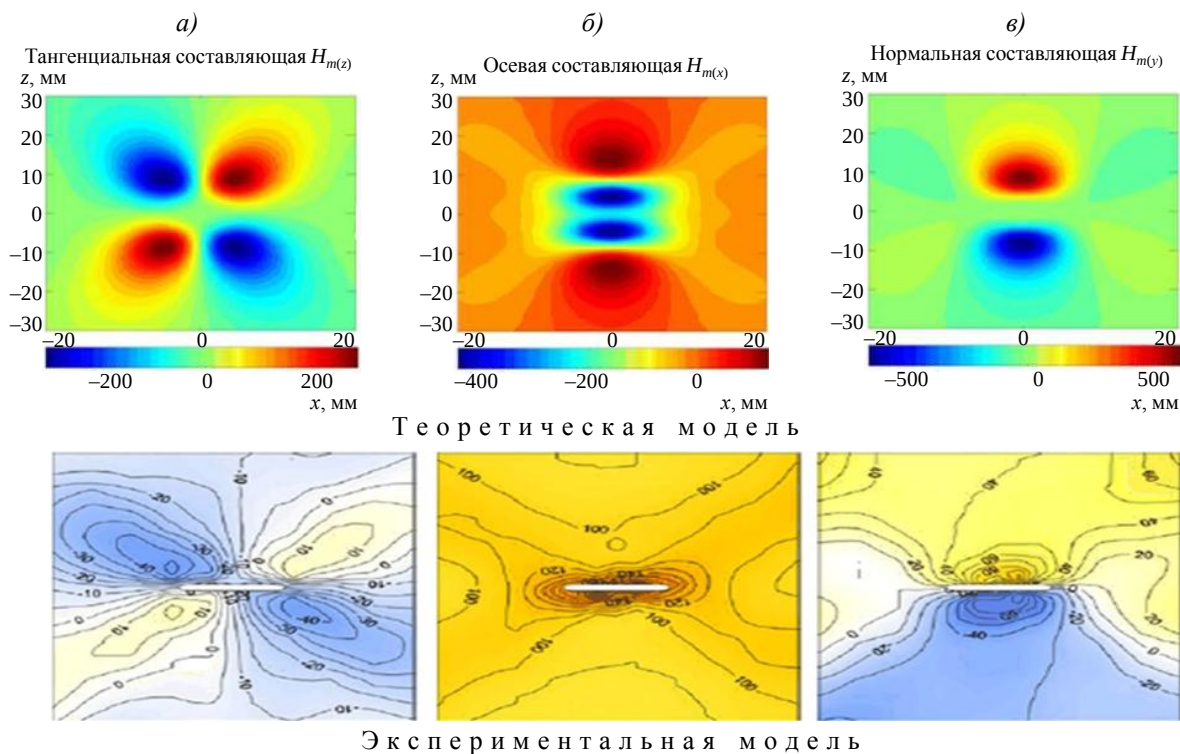


Рис. 10. Результаты моделирования распределения сигнала магнитной памяти металла, вызванного трещиной

В публикации [35] использовали модель магнитного заряда, предложенную в работе [15], чтобы выявить влияние напряжения на сигналы МПМ вокруг дефекта с помощью испытаний стальной проволоки на растяжение.

Заключения

В качестве технологии неразрушающего контроля метод МПМ может быть перспективным инструментом для ранней диагностики и прогнозирования срока службы ферромагнитных компонентов. Продолжаются также теоретические и практические исследования метода. Разработка приборов и оборудования на основе экспериментальных исследований, локализация возможных дефектных зон и инженерный контроль – основные перспективные направления развития для применения метода МПМ.

В отечественной практике метод МПМ получил распространение для контроля оборудования и конструкций, работающих под высоким давлением, а также для контроля сварных соединений [36–38].

Основные проблемы, с которыми сталкиваются на практике, – это внешние и внутренние влияющие факторы, повторяемость результатов и надежность обнаружения возможных дефектов, а также количественная оценка результата. По-прежнему необходимы систематические исследования теоретических моделей метода МПМ, а также соответствующей количественной зависимости между сигналом МПМ и геометрической формой дефекта для использования при детектировании.

Теоретические модели сигналов МПМ при математическом моделировании еще не могут полностью учитывать совокупное влияние температуры, влажности и магнитного поля окружающей среды, формы нагрузки и других факторов на сигнал МПМ. Существующие критерии определения повреждений часто не находят практического применения. Поскольку испытываемая в реальных условиях конструкция часто подвергается длительной циклической нагрузке, то ожидается, что сигнал МПМ и его характерная величина изменятся в процессе исследований. Это приводит к большему прогрессу в области механизма обнаружения дефектов методом МПМ и изучению характеристик сигнала МПМ. Такие достижения позволят при применении метода МПМ в полной мере способствовать предварительной диагностике повреждений ферромагнитных материалов.

Для повышения достоверности получаемых результатов при контроле методом МПМ в последующем необходимы как теоретические, так и практические исследования.

Список источников

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576. DOI: 10.1007/s11029-021-09979-6.
3. Каблов Е.Н. Материалы на все времена // Наука и жизнь. 2010. № 10. С. 12–19.
4. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
5. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Повышение чувствительности и разрешающей способности ультразвукового неразрушающего контроля монолитных образцов из ПКМ с использованием фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 83–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-83-88.

6. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С., Славин А.В. Автоматизированный неразрушающий контроль образцов трехслойных сотовых конструкций ультразвуковым теневым методом // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-74-80.
7. Скоробогатько Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. К вопросу об экотоксичности и эффективности различных классов промышленных неионогенных ПАВ, используемых при очистке металлических поверхностей в процессе капиллярного контроля деталей авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
8. Скоробогатько Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. Оценка эффективности использования водных моющих растворов на основе различных классов ПАВ для очистки металлических поверхностей перед проведением капиллярного люминесцентного контроля // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-137-147.
9. Краснов И.С., Ложкова Д.С., Далин М.А. Оценка дефектности заготовок из титановых сплавов для вероятностного расчета риска разрушения дисков газотурбинных двигателей в эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
10. Suzuki M., Komura I., Takahashi H. Nondestructive estimation of residual stress in welded pressure vessel steel by means of remanent magnetization measurement // *The International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 1978. Vol. 6. No. 2. P. 87–112.
11. Atherton D., Coathup L., Jiles D. et al. Stress induced magnetization changes of steel pipes: laboratory tests // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1983. Vol. 19. No. 4. P. 1564–1568. DOI: 10.1109/TMAG.1983.1062576.
12. Atherton D., Welbourn C., Jiles D. et al. Stress induced magnetization changes of steel pipes: laboratory tests. Part II // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1984. Vol. 20. No. 6. P. 2129–2136. DOI: 10.1109/TMAG.1984.1063572.
13. Atherton D., Jiles D. Effects of stress on magnetization // *NDT International*. 1986. Vol. 19. No. 1. P. 15–19. DOI: 10.1016/0308-9126(86)90135-5.
14. Dubov A. A study of metal properties using the method of magnetic memory // *Metal Science and Heat Treatment*. 1997. Vol. 39. No. 9. P. 401–405. DOI: 10.1007/bf02469065.
15. Shi P., Zheng X. Magnetic charge model for 3D MMM signals // *Nondestructive Testing and Evaluation*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 45–60. DOI: 10.1080/10589759.2015.1064121.
16. Jiles D.C. Theory of the magnetomechanical effect // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995. Vol. 8. No. 8. P. 1537–1546. DOI: 10.1088/0022-3727/28/8/001.
17. Dubov A. Development of a metal magnetic memory method // *Safety, Diagnosis, and Repair*. 2012. Vol. 47. P. 837–839. DOI: 10.1007/s10556-012-9559-6.
18. Tanasienko A.G., Suntsov S.I., Dubov A.A. Monitoring chemical plant by a metal magnetic memory method // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2002. Vol. 38. P. 624–629. DOI: 10.1023/A:1022089310320.
19. Kuleev V.G., Dubov A.A., Lopatin V.V. Zero-level lines of scattered field on surfaces of ferromagnetic steel pipes with flaws // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 343–356. DOI: 10.1023/A:1020965019074.
20. Dubov A.A. Detection of metallurgical and production defects in engineering components using metal magnetic memory // *Metallurgist*. 2015. Vol. 59. P. 164–167. DOI: 10.1007/s11015-015-0078-5.
21. Кузнецов И.С., Ивашов Е.Н., Васин В.А., Баранов А.М. Информационные технологии проектирования в микро- и наноинженерии: учеб. пособие в 3 т. Ивантеевка: Изд-во НИИ предельных технологий, 2014. Т. 3. 234 с.
22. Плетнев С.В. Магнитное поле, свойства, применение: науч. и учеб.-метод. справ. пособие. СПб.: Гуманистика, 2004. 624 с.

23. Боков В.А. Физика магнетиков: учеб. пособие. М.: Невский Диалект; БХВ-Петербург, 2002. 272 с.
24. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы: учебник для студентов вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1986. 352 с.
25. Zhang P., Liu L., Chen W. Analysis of characteristics and key influencing factors in magnetomechanical behavior for cable stress monitoring // *Acta Physica Sinica*. 2013. Vol. 62. No. 17. DOI: 10.7498/aps.62.177501.
26. Shi P., Jin K., Zhang P., Shejuan X. Quantitative inversion of stress and crack in ferromagnetic materials based on metal magnetic memory method // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2018. Vol. 99. P. 1–11. DOI: 10.1109/TMAG.2018.2856894.
27. Craik D., Wood M. Magnetization changes induced by stress in a constant applied field // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002. Vol. 3. No. 7. P. 1009–1016. DOI: 10.1088/0022-3727/3/7/303.
28. Pengpeng S. Analytical solutions of magnetic dipole model for defect leakage magnetic fields // *Nondestructive Testing*. 2015. Vol. 37. P. 1–7.
29. Huang H., Jiang S., Yang C. et al. Stress concentration impact on the magnetic memory signal of ferromagnetic structural steel // *Nondestructive Testing and Evaluation*. 2014. Vol. 29. No. 4. P. 377–390. DOI: 10.1080/10589759.2014.949710.
30. Leng J., Xu M., Li J. et al. Characterization of the elastic-plastic region based on magnetic memory effect // *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2010. Vol. 23. No. 4. P. 532–536. DOI: 10.3901/CJME.2010.04.532.
31. Shi P., Bai P., Chen H. et al. The magneto-elastoplastic coupling effect on the magnetic flux leakage signal // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Art. 166669. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166669.
32. Wang Z., Yao K., Deng B. et al. Theoretical studies of metal magnetic memory technique on magnetic flux leakage signals // *NDT&E International*. 2010. Vol. 43. No. 4. P. 354–359. DOI: 10.1016/j.ndteint.2009.12.006.
33. Wang Z., Yao K., Deng B. et al. Quantitative study of metal magnetic memory signal versus local stress concentration // *NDT&E International*. 2010. Vol. 43. No. 6. P. 513–518. DOI: 10.1016/j.ndteint.2010.05.007.
34. Roskosz M., Rusin A., Bieniek M. Analysis of relationships between residual magnetic field and residual stress // *Meccanica*. 2013. Vol. 48. No. 1. P. 45–55. DOI: 10.1007/s11012-012-9582-x.
35. Su S., Ma X., Wang W., Yang Y. Stress-dependent magnetic charge model for micro-defects of steel wire based on the magnetic memory method // *Research in Nondestructive Evaluation*. 2020. Vol. 31. No. 1. P. 24–47. DOI: 10.1080/09349847.2019.1617914.
36. ГОСТ Р ИСО 24497-1–2009. Контроль неразрушающий. Метод магнитной памяти металла. Часть 1. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2010. 5 с.
37. ГОСТ Р ИСО 24497-2–2009. Контроль неразрушающий. Метод магнитной памяти металла. Часть 2. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2010. 6 с.
38. ГОСТ Р ИСО 24497-3–2009. Контроль неразрушающий. Метод магнитной памяти металла. Часть 3. Контроль сварных соединений. М.: Стандартинформ, 2010. 9 с.

References

1. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576. DOI: 10.1007/s11029-021-09979-6.
3. Kablov E.N. Materials for all times. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 10, pp. 12–19.
4. Kosarina E.I., Krupnina O.A., Demidov A.A., Mikhaylova N.A. Digital optical pattern and its dependence on the radiation image at non-destructive testing by method of digital radiography. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
5. Boychuk A.S., Dikov I.A., Generalov A.S. The increase of sensitivity and resolution of FRP solid samples nondestructive ultrasonic testing using the ultrasonic phased array. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 83–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-83-88.

6. Boychuk A.S., Dikov I.A., Generalov A.S., Slavin A.V. Automated non-destructive inspection of three-layer honeycomb structures' samples by ultrasonic through-transmission technique. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-74-80.
7. Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Revisiting the ecotoxicity and efficiency of different classes of industrial nonionic surfaces used for cleaning metal surfaces in the process of capillary control of details of the aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 29, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
8. Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Evaluation of efficiency of using water washing solutions based on different classes of surfactants for cleaning metal surfaces before carrying out capillary fluorescent penetrant testing. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 29, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-137-147.
9. Krasnov I.S., Lozhkova D.S., Dalin M.A. Evaluation of deficiency of titanium alloy forgings for probabilistic calculation of gas turbine engine disks fracture risk. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 12. Available at: <https://www.journal.viam.ru> (accessed: November 29, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
10. Suzuki M., Komura I., Takahashi H. Nondestructive estimation of residual stress in welded pressure vessel steel by means of remanent magnetization measurement. *The International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 1978, vol. 6, no. 2, pp. 87–112.
11. Atherton D., Coathup L., Jiles D. et al. Stress induced magnetization changes of steel pipes: laboratory tests. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1983, vol. 19, no. 4, pp. 1564–1568. DOI: 10.1109/TMAG.1983.1062576.
12. Atherton D., Welbourn C., Jiles D. et al. Stress induced magnetization changes of steel pipes: laboratory tests. Part II. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1984, vol. 20, no. 6, pp. 2129–2136. DOI: 10.1109/TMAG.1984.1063572.
13. Atherton D., Jiles D. Effects of stress on magnetization. *NDT International*, 1986, vol. 19, no. 1, pp. 15–19. DOI: 10.1016/0308-9126(86)90135-5.
14. Dubov A. A study of metal properties using the method of magnetic memory. *Metal Science and Heat Treatment*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 401–405. DOI: 10.1007/bf02469065.
15. Shi P., Zheng X. Magnetic charge model for 3D MMM signals. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 45–60. DOI: 10.1080/10589759.2015.1064121.
16. Jiles D.C. Theory of the magnetomechanical effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1995, vol. 8, no. 8, pp. 1537–1546. DOI: 10.1088/0022-3727/28/8/001.
17. Dubov A. Development of a metal magnetic memory method. *Safety, Diagnosis, and Repair*, 2012, vol. 47, pp. 837–839. DOI: 10.1007/s10556-012-9559-6.
18. Tanasienko A.G., Suntsov S.I., Dubov A.A. Monitoring chemical plant by a metal magnetic memory method. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2002, vol. 38, pp. 624–629. DOI: 10.1023/A:1022089310320.
19. Kuleev V.G., Dubov A.A., Lopatin V.V. Zero-level lines of scattered field on surfaces of ferromagnetic steel pipes with flaws. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2002, vol. 38, no. 5, pp. 343–356. DOI: 10.1023/A:1020965019074.
20. Dubov A.A. Detection of metallurgical and production defects in engineering components using metal magnetic memory. *Metallurgist*, 2015, vol. 59, pp. 164–167. DOI: 10.1007/s11015-015-0078-5.
21. Kuznetsov I.S., Ivashov E.N., Vasin V.A., Baranov A.M. *Information technology design in micro- and nanoengineering*: textbook in 3 vols. Ivanteevka: Publ. house of the Scientific Research Institute of Limit Technologies, 2014, vol. 3, 234 p.
22. Pletnev S.V. *Magnetic field, properties, application*: scientific and educational reference manual. St. Petersburg: Humanistics, 2004, 624 p.
23. Bokov V.A. *Physics of magnets*: textbook. Moscow: Nevsky Dialect; BHV-Petersburg, 2002. 272 p.

24. Preobrazhensky A.A., Bishard E.G. *Magnetic materials and elements: a textbook for univ.* 3rd ed., rev. and add. Moscow: Vysshaya shkola, 1986, 352 p.
25. Zhang P., Liu L., Chen W. Analysis of characteristics and key influencing factors in magnetomechanical behavior for cable stress monitoring. *Acta Physica Sinica*, 2013, vol. 62, no. 17. DOI: 10.7498/aps.62.177501.
26. Shi P., Jin K., Zhang P., Shejuan X. Quantitative inversion of stress and crack in ferromagnetic materials based on metal magnetic memory method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2018, vol. 99, pp. 1–11. DOI: 10.1109/TMAG.2018.2856894.
27. Craik D., Wood M. Magnetization changes induced by stress in a constant applied field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, vol. 3, no. 7, pp. 1009–1016. DOI: 10.1088/0022-3727/3/7/303.
28. Pengpeng S. Analytical solutions of magnetic dipole model for defect leakage magnetic fields. *Nondestructive Testing*, 2015, vol. 37, pp. 1–7.
29. Huang H., Jiang S., Yang C. et al. Stress concentration impact on the magnetic memory signal of ferromagnetic structural steel. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 2014, vol. 29, no. 4, pp. 377–390. DOI: 10.1080/10589759.2014.949710.
30. Leng J., Xu M., Li J. et al. Characterization of the elastic-plastic region based on magnetic memory effect. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2010, vol. 23, no. 4, pp. 532–536. DOI: 10.3901/CJME.2010.04.532.
31. Shi P., Bai P., Chen H. et al. The magneto-elastoplastic coupling effect on the magnetic flux leakage signal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, art. 166669. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166669.
32. Wang Z., Yao K., Deng B. et al. Theoretical studies of metal magnetic memory technique on magnetic flux leakage signals. *NDT&E International*, 2010, vol. 43, no. 4, pp. 354–359. DOI: 10.1016/j.ndteint.2009.12.006.
33. Wang Z., Yao K., Deng B. et al. Quantitative study of metal magnetic memory signal versus local stress concentration. *NDT&E International*, 2010, vol. 43, no. 6, pp. 513–518. DOI: 10.1016/j.ndteint.2010.05.007.
34. Roskosz M., Rusin A., Bieniek M. Analysis of relationships between residual magnetic field and residual stress. *Meccanica*, 2013, vol. 48, no. 1, pp. 45–55. DOI: 10.1007/s11012-012-9582-x.
35. Su S., Ma X., Wang W., Yang Y. Stress-dependent magnetic charge model for micro-defects of steel wire based on the magnetic memory method. *Research in Nondestructive Evaluation*, 2020, vol. 31, no. 1, pp. 24–47. DOI: 10.1080/09349847.2019.1617914.
36. State Standard R ISO 24497-1–2009. *Non-destructive testing. Metal magnetic memory method. Part 1. Terms and definitions*. Moscow: Standartinform, 2010, 5 p.
37. State Standard R ISO 24497-2–2009. *Non-destructive testing. Metal magnetic memory method. Part 2. General requirements*. Moscow: Standartinform, 2010, 6 p.
38. State Standard R ISO 24497-3–2009. *Non-destructive testing. Metal magnetic memory method. Part 3. Inspection of welded joints*. Moscow: Standartinform, 2010, 9 p.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 23.01.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.01.2024.
The article was submitted 23.01.2024; approved and accepted for publication after reviewing 30.01.2024.

Научная статья

УДК 678.8:538.956

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128

СТАНДАРТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ЧАСТОТАХ КОНТАКТНЫМ И БЕСКОНТАКТНЫМ МЕТОДАМИ

В.А. Акзигитов¹, А.А. Беляев¹, А.О. Курносов¹, С.М. Паярель¹

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

Аннотация. Рассмотрены особенности измерения диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) твердых неметаллических материалов с использованием параллельных пластин (конденсатора) при низких частотах. Описаны основные методики (контактная и бесконтактная), приборы, оснастка и программное обеспечение, применяемые для измерения диэлектрических свойств твердых неметаллических материалов. Приведены соответствующие диапазоны частот, при которых можно измерять диэлектрические свойства твердых неметаллических материалов конденсаторным методом.

Ключевые слова: диэлектрические свойства, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, конденсатор

Для цитирования: Акзигитов В.А., Беляев А.А., Курносов А.О., Паярель С.М. Стандартные измерения диэлектрических свойств твердых композиционных материалов при низких частотах контактным и бесконтактным методами // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128.

Scientific article

STANDARD MEASUREMENTS OF DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID COMPOSITE MATERIALS AT LOW FREQUENCIES BY CONTACT AND NON-CONTACT METHODS

V.A. Akzigitov¹, A.A. Belyaev¹, A.O. Kurnosov¹, S.M. Payarel¹

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

Abstract. The article is devoted to the issues in the field of measuring the dielectric properties (permittivity and the tangent of the dielectric loss angle) of solid non-metallic materials using parallel plates (capacitor) at low frequencies. Two main methods (contact and non-contact), devices, equipment and software for measuring the permittivity and the tangent of the dielectric loss angle of solid non-metallic materials are described. The corresponding frequency ranges in which it is possible to measure the dielectric properties of solid non-metallic materials by the capacitor method are given.

Keywords: dielectric properties, permittivity, dielectric loss angle tangent, capacitor

For citation: Akzigitov V.A., Belyaev A.A., Kurnosov A.O., Payarel S.M. Standard measurements of dielectric properties of solid composite materials at low frequencies by contact and non-contact methods. *Trudy VIAM*, 2024, no. 2 (132), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128.

Введение

Диэлектрическая проницаемость описывает взаимодействие материала с электрическим полем. Диэлектрическая константа (k) является эквивалентом комплексной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r) или комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ) относительно диэлектрической проницаемости свободного пространства (ϵ_0). Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'_r) является мерой энергии внешнего поля, содержащейся в материале. Для большинства твердых тел и жидкостей $\epsilon'_r > 1$. Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ''_r) называется фактором потерь и является мерой того, насколько материал рассеивает или поглощает энергию из внешнего поля. Для любого материала $\epsilon''_r > 0$ и обычно значительно меньше ϵ'_r . Фактор потерь содержит эффекты как диэлектрических потерь, так и проводимости.

Когда комплексная диэлектрическая проницаемость изображается как простая векторная диаграмма, как показано на рис. 1, действительная и мнимая компоненты отличаются по фазе на 90 градусов. Векторная сумма образует угол δ с осью действительной части (ϵ'_r). Тангенс этого угла ($\tan \delta$) обычно используют для выражения относительного уровня диэлектрических потерь материала. В научно-технической литературе термин «диэлектрическая константа» часто используют для обозначения диэлектрической проницаемости. В данной статье (application note) под термином «диэлектрическая проницаемость» подразумеваются диэлектрическая константа и комплексная относительная диэлектрическая проницаемость [1–5].

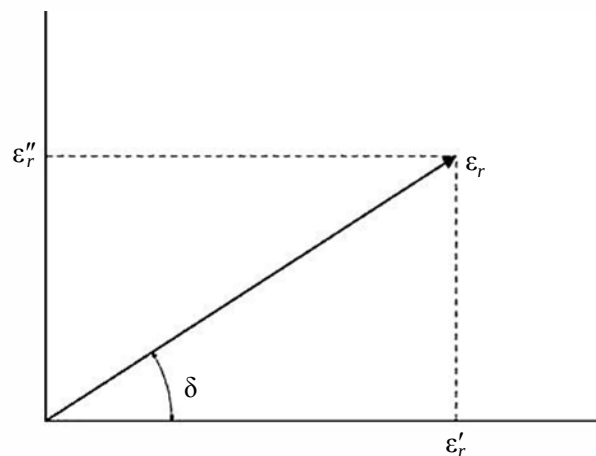


Рис. 1. Определение комплексной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r), исходя из действительной (ϵ'_r) и мнимой (ϵ''_r) компонент

Диэлектрические свойства рассчитывают по формулам

$$k = \epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = \epsilon'_r - j\epsilon''_r = \epsilon'_r / \epsilon_0 - j\epsilon''_r / \epsilon_0 ,$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} ,$$

$$\tan \delta = D ,$$

где k – диэлектрическая константа; ϵ_r – комплексная относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ – комплексная диэлектрическая проницаемость, Ф/м; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ϵ'_r – действительная часть ϵ_r ; ϵ''_r – мнимая часть ϵ_r ; ϵ' – действительная часть ϵ ; ϵ'' – мнимая часть ϵ ; $\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь; j – мнимая единица.

Как правило, изучение диэлектрических свойств композиционных материалов базируется на исследовании распространения электромагнитной волны в материале или на границах раздела «материал–свободное пространство (среда)». Обычно для измерений используют плоские пластины или диски, имеющие две плоскопараллельные границы [6].

В настоящее время применяют следующие основные методы измерения диэлектрических свойств твердых материалов:

- резонаторные, основанные на определении изменения резонансной частоты и добротности резонатора при внесении образца материала [7–12];
- основанные на использовании линий передачи (волноводных или коаксиальных) с образцом материала путем измерения S -параметров [10–22];
- квазиоптические, базирующиеся на измерении коэффициентов отражения и прохождения электромагнитной волны от плоского образца материала в свободном пространстве [10–12, 23];
- метод параллельных пластин, заключающийся в размещении плоского образца материала между двумя проводящими пластинами, в результате чего образуется конденсатор, емкость которого используется для расчета диэлектрических свойств [24–28].

Необходимо отметить, что разработаны также не прямые методы оценки диэлектрической проницаемости, например, по результатам сравнения коэффициентов отражения и/или прохождения исследуемого образца и образца из материалов с известной (или измеренной) диэлектрической проницаемостью [29].

Метод параллельных пластин

Чаще всего диэлектрические свойства неметаллических твердых материалов измеряют методом параллельных пластин при частоте 1 МГц, что вызвано следующими причинами:

- сложность проведения исследований как при очень низких (например, 50 Гц), так и при более высоких (например, 10 ГГц) частотах;
- отсутствие строгих требований к точности изготовления образцов, в отличие от измерений при высоких частотах (>30 МГц);
- высокая точность для практических целей и стабильность измерений;
- наличие действующего ГОСТ 22372–77.

Обычно для определения диэлектрической проницаемости используют приборы, измеряющие импеданс методом параллельных пластин (Е4990А, Е4980А, 4285А и аналогичные), в соответствии с ГОСТ 6433–71, ГОСТ 22372–77 и ASTM D150.

На плоские (круглые, квадратные) и трубчатые образцы твердых электроизоляционных материалов распространяется ГОСТ 6433.4–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц» [30–33]; на круглые,

квадратные пластины и цилиндрические трубки из диэлектрических материалов, кроме пленок толщиной $<0,015$ см, – ГОСТ 22372–77 «Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц». Стандарт ASTM D150 регламентирует методы испытаний диэлектрической проницаемости и потерь при переменном токе (диэлектрической постоянной) твердой электрической изоляции.

Схема, прибор и измерительная ячейка, применяемые для исследований методом параллельных пластин, представлены на рис. 2 и 3.

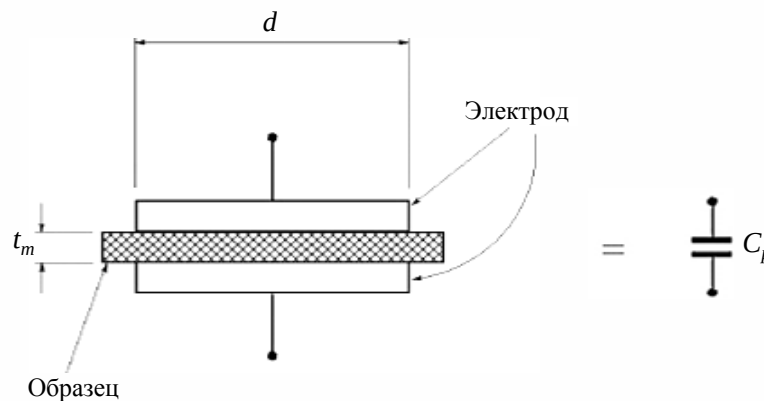


Рис. 2. Схема метода параллельных пластин: d – диаметр электрода; t_m – толщина образца; C_p – емкость образца

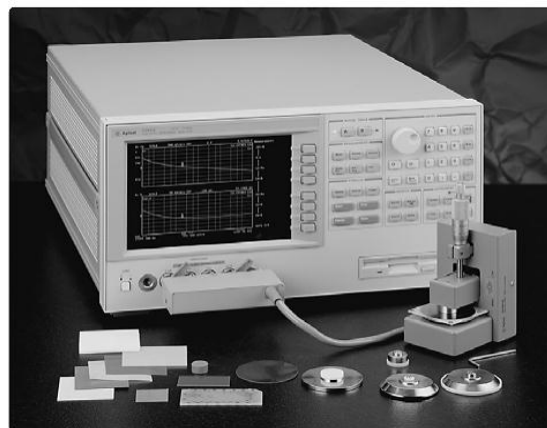


Рис. 3. Анализатор и измерительная ячейка для определения емкости методом параллельных пластин

Метод параллельных пластин (называемый также трехэлектродным методом, согласно ASTM D150) заключается в размещении тонкого листа материала или жидкости между двумя электродами, образующими конденсатор. В реальных испытательных установках два электрода объединены в испытательную ячейку, в которой размещается диэлектрический материал. Анализатор измеряет векторные компоненты емкости и рассеивания, а программа измерительного прибора рассчитывает диэлектрическую проницаемость и фактор потерь.

Поток электрического поля при реальном измерении показан на рис. 4. Если измерять емкость между двумя электродами с диэлектрическим материалом, то на концах электродов образуется дополнительная рассеянная, или краевая, емкость.

Следовательно, измеренное значение емкости будет больше, чем емкость конденсатора, заполненного диэлектрическим материалом. Краевая емкость вызывает ошибку измерения, так как ток течет не только через диэлектрический материал, но и по краям конденсатора.

Для уменьшения измерительной ошибки, вызванной краевой емкостью, используется охранный электрод, который поглощает электрическое поле на конце основных электродов. Благодаря этому емкость между электродами создается в основном током, текущим через диэлектрический материал, что позволяет получить более точные измерения. Основной электрод, применяемый совместно с охранным электродом, называется охраняемым.

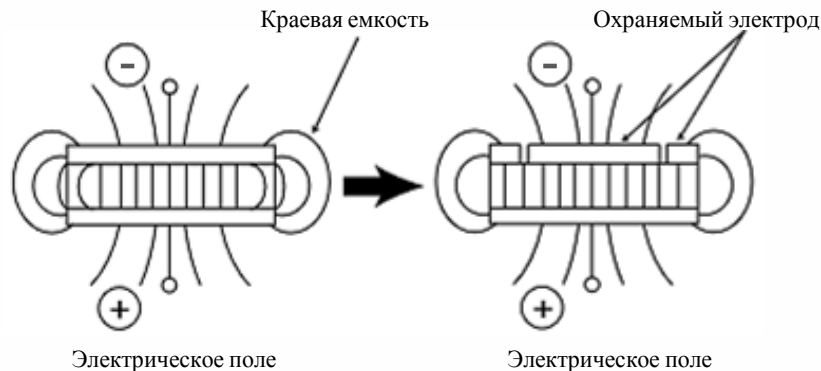


Рис. 4. Поток электрического поля при измерении емкости конденсатора

Для метода параллельных пластин существуют две методики определения емкости конденсатора, заполненного материалом: с использованием контактирующего (тонкопленочного) и бесконтактного (метод воздушного зазора) электродов.

Система измерения диэлектрической проницаемости

Для метода параллельных пластин используют две системы измерений, содержащие ячейки тестирования диэлектриков 16451В (до 30 МГц) и 16453А (до 1 ГГц). В данной статье описана система с использованием ячейки тестирования диэлектриков 16451В, основными преимуществами которой являются:

- точные измерения в диапазоне частот до 30 МГц;
- широкий спектр электродов (от А до D) для обеспечения контактного и бесконтактного методов исследования образцов различных размеров (рис. 5);
- наличие охранного электрода для устранения эффектов краевой емкости;
- возможность использования с любым измеряющим импеданс прибором с конфигурацией четырехвыводных (четырёхтерминальных) пар.

Применяемый диэлектрический материал представляет собой гладкий твердый лист, имеющий одинаковую толщину от одного края до другого. Размеры образца зависят от используемого метода измерения диэлектрических свойств и типа электродов. Для контактного метода применяют электроды А и В без изготовления тонкопленочных электродов, С и D – с их изготовлением. Для бесконтактного метода используются электроды А и В, при этом рекомендуется изготавливать диэлектрический материал толщиной ≤ 10 мм.

Электроды А и С в отличие от электродов В и D приспособлены для образцов больших размеров (табл. 1).

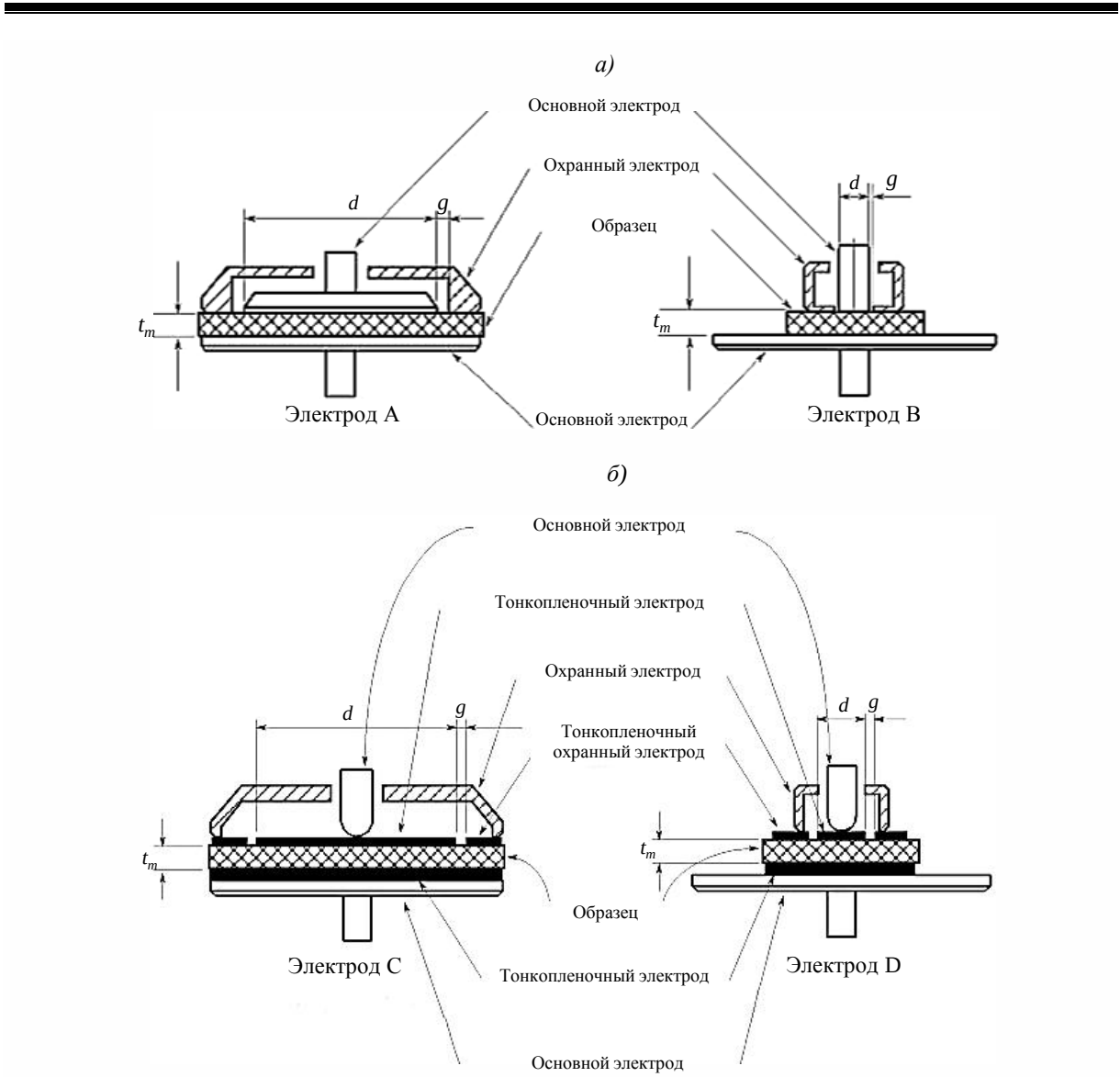


Рис. 5. Схема электродов А и В (а), С и D (б): d – диаметр электрода; t_m – толщина образца; g – зазор между основным и охранным (тонкопленочным) электродом

Таблица 1

**Размеры образцов диэлектрических материалов
в зависимости от типа применяемого электрода**

Тип электрода	Диаметр электрода, мм	Диаметр образца материала, мм
А	38	40–56
В	5	10–56
С	5–50	56
Д	5–14	20–56

Основные параметры измерительной ячейки 16451В согласно спецификации:	
Частота, МГц	≤30
Максимальное напряжение, В	±42
Рабочая температура, °С	0–55
Конфигурация терминалов (выходов)	Четырехтерминальные пары, BNC
Длина кабеля, м	1
Компенсация	Открытая/замкнутая (open/short)

Контактным методом определяют диэлектрическую проницаемость путем измерения емкости непосредственно контактирующих электродов (рис. 6).

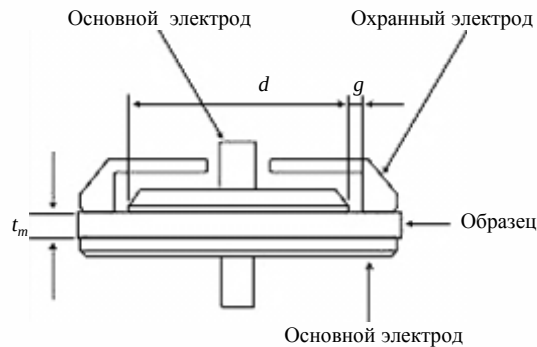


Рис. 6. Схема контактного метода измерения диэлектрических свойств: d – диаметр электрода; t_m – толщина образца; g – зазор между основным и охранным электродом

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь рассчитывают по формулам

$$\varepsilon = \frac{t_m C_p}{A \varepsilon_0} = \frac{t_m C_p}{\pi (d/2)^2 \varepsilon_0},$$

$$\operatorname{tg} \delta = D,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; C_p – измеренная емкость образца, Ф; D – измеренный коэффициент рассеивания; t_m – толщина образца, м; A – площадь поверхности охрannого электрода, м²; d – диаметр охрannого электрода, м; ε_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Контактный метод прост в исполнении и не требует подготовки образца, поэтому наиболее широко распространен. Однако может возникнуть значительная ошибка измерения, если не принять во внимание воздушный зазор и его эффекты.

Какими бы плоскими и параллельными не изготавливали обе стороны образца, при непосредственном контакте с электродами образуется воздушный зазор. Он является причиной ошибки, так как измеренное значение представляет собой емкость последовательно соединенных диэлектрического материала и воздушного зазора (рис. 7).

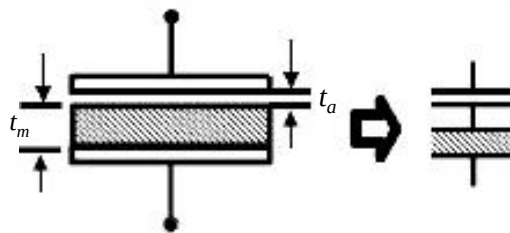


Рис. 7. Эффект воздушного зазора: t_m – толщина образца; t_a – толщина воздушного зазора

Ошибка измерения является функцией действительной части относительной диэлектрической проницаемости (ε'_r) и толщины образца (t_m), а также толщины воздушного зазора (t_a).

Емкость воздушного зазора:

$$C_0 = \varepsilon_0 A / t_a.$$

Емкость диэлектрического материала:

$$C_x = \varepsilon \varepsilon_0 A / t_m,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала.

Измеренная емкость:

$$C = \frac{1}{1/C_0 - 1/C_x} = \varepsilon_a \varepsilon_0 \frac{A}{d + t_m + t_a},$$

где ε_a – диэлектрическая проницаемость воздуха, равная 1,000059.

Ошибка измерения, возникающая вследствие наличия воздушного зазора:

$$1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + d / (t_m + t_a)}.$$

Примеры ошибок измерения диэлектрической проницаемости ε представлены в табл. 2. Следует отметить, что уровень ошибок измерений для тонких материалов и материалов с высоким значением диэлектрической константы k выше.

Таблица 2

Ошибки измерения диэлектрической проницаемости ε при различной толщине материала

Соотношение толщин воздушного зазора и образца t_a/t_m	Ошибка измерения, %, при диэлектрической проницаемости ε					
	2	5	10	20	50	100
0,001	0,1	0,4	1	2	5	9
0,005	0,5	2	4	9	20	33
0,01	1	4	8	16	33	50
0,05	5	16	30	48	70	83
0,1	8	27	45	63	82	90

Эффект воздушного зазора можно устранить путем нанесения тонкопленочных электродов на поверхность диэлектрического материала.

Бесконтактный метод обладает преимуществами контактного метода и исключает его недостатки: эффект воздушного зазора устраняется без использования тонкопленочных электродов. Диэлектрическая проницаемость определяется по результатам двух измерений емкости, полученных с помощью испытываемого образца и без него (рис. 8).

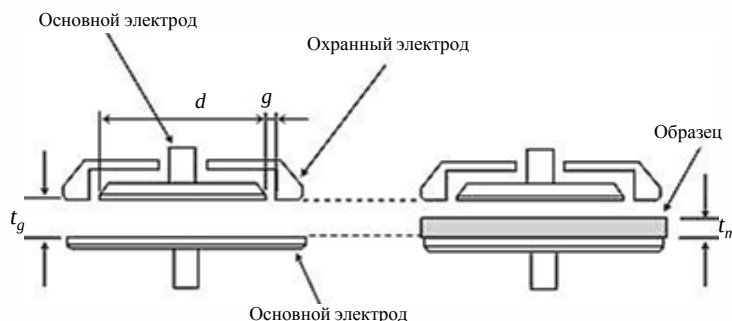


Рис. 8. Схема бесконтактного метода измерения диэлектрических свойств: d – диаметр электрода; t_m – толщина образца; t_g – толщина зазора между электродами; g – зазор между основным и охраняющим электродом

Теоретически толщина зазора между электродами t_g должна быть незначительно больше толщины образца t_m . Другими словами, толщина воздушного зазора ($t_g - t_m$) должна быть чрезвычайно мала по сравнению с толщиной образца t_m , чтобы измерение было выполнено надлежащим образом. Диэлектрические свойства рассчитывают по формулам

$$\varepsilon'_r = \frac{1}{1 - (1 - C_{S1} / C_{S2})(t_g / t_m)},$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= D_2 + \varepsilon'_r (D_2 - D_1)(t_g / t_m - 1), \\ \operatorname{tg} \delta &< 1, \end{aligned}$$

где C_{S1} и C_{S2} – емкости, измеренные без и с использованием образца, Ф; D_1 и D_2 – коэффициенты рассеивания, измеренные без и с использованием образца; t_g – толщина зазора между электродами, м; t_m – толщина образца, м.

В качестве примера определены диэлектрические свойства стеклопластика на основе эпоксидного связующего толщиной ≤ 2 мм контактным и бесконтактным методами (табл. 3). Значения тангенса угла диэлектрических потерь практически совпадают. Разница результатов измерения диэлектрической проницаемости не превышает 4 %, что находится в пределах типичной погрешности 3 % для метода параллельных пластин.

Таблица 3

Диэлектрическая проницаемость ε и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ стеклопластика на основе эпоксидного связующего, измеренные контактным и бесконтактным методами

Образец	Значения диэлектрических свойств, измеренные методом			
	бесконтактным		контактным	
	ε	$\operatorname{tg} \delta$	ε	$\operatorname{tg} \delta$
1	4,6302	0,017	4,5574	0,018
2	4,6231	0,018	4,5787	0,019
3	4,5384	0,017	4,4462	0,018
4	4,5520	0,017	4,4598	0,018
5	4,5167	0,017	4,4183	0,018

Заключения

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ обладает техническим оснащением, необходимым для измерения диэлектрических характеристик материалов.

Описаны преимущества и недостатки методик измерений диэлектрических свойств. При выборе метода следует учитывать требуемую точность измерений, свойства (однородность, изотропность) и форму (жидкость, порошок, твердое вещество) материала, температуру испытания, стоимость и др.

Бесконтактный метод измерения диэлектрических характеристик материалов следует использовать для экспресс-анализа, так как он не требует больших временных затрат. Для более точного измерения диэлектрических характеристик материалов и проведения особо ответственных испытаний необходимо использовать контактный метод с применением токопроводящих электродов, что в свою очередь повышает трудозатраты и стоимость проведения исследований.

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

Список источников

1. Гетьман А.А. Основные направления развития материаловедения для создания новой техники // Арматуростроение. 2021. № 4 (133). С. 48–51.
2. Тарасов Ф.И., Орлова Н.Ю. Полимерные материалы. Современное состояние, применение и перспективы развития // Научная сессия НИЯУ МИФИ–2020 по направлению «Инновационные ядерные технологии»: сб. науч. тр. всероссийской конф. М.: НИЯУ МИФИ, 2020. С. 75–77.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
5. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов: в 10 т. М.: Физматлит, 2005. Т. VIII: Электродинамика сплошных сред. 370 с.
7. Никольский В.В., Никольская Т.И. Электродинамика и распространение радиоволн: учеб. пособие для вузов. Изд. 3-е. М.: Наука, 1989. 544 с.
8. Дьяконов В. Анализаторы цепей Keysight PNA – прорыв в области СВЧ и микроволн // Компоненты и технологии. 2015. № 2 (163). С. 103–112.
9. Коренев А.В., Гошин Г.Г. Измерение эффективной диэлектрической проницаемости опорных шайб коаксиальных соединителей // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. 2021. № 3. С. 332–333.
10. Коренев А.В., Гошин Г.Г. Учет паразитных эффектов при измерении эффективной диэлектрической проницаемости методом четвертьволнового резонатора // Ural Radio Engineering Journal. 2021. Т. 5. № 3. С. 272–283. DOI: 10.15826/urej.2021.5.3.005.
11. Бежко М. Изменение параметров материалов в СВЧ-диапазоне с помощью ПО для анализа параметров материалов Keysight N1500A // Технологии в электронной промышленности. 2015. № 8 (84). С. 64–68.
12. Бежко М. Измерение параметров материалов в СВЧ-диапазоне с помощью Keysight N1500A // Проблемы СВЧ-электроники: сб. тр. II Всероссийской объединенной науч. конф. М., 2015. С. 6–8.
13. Иноземцев М.А. Обзор методов измерения диэлектрической проницаемости горных пород // Электронные средства и системы управления: мат. докл. Междунар. науч.-прак. конф. М., 2020. № 1–1. С. 279–281.
14. Донченко А.В., Заргано Г.Ф., Земляков В.В., Клещенко А.Б. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости материалов на основе гребневого волновода // Радиотехника и электроника. 2020. Т. 65. № 5. С. 427–433. DOI: 10.31857/S0033849420050022.
15. Иванов В.А., Шеримов Д., Токарев И.А., Репин В.А. Методика измерения диэлектрических свойств материалов на частоте 2,45 ГГц // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2021. Т. 1. С. 595–599.
16. Клепикова А.С., Чарикова Т.Б., Попов М.Р. и др. Анизотропия магнитных свойств и диэлектрическая проницаемость монокристалла $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 520–526. DOI: 10.31857/S0015323021050065.
17. Пархоменко М.П., Каленов Д.С., Еремин И.С. и др. Повышение точности измерений комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей в сверхвысокочастотном диапазоне волноводным методом // Радиотехника и электроника. 2020. Т. 65. № 8. С. 764–768. DOI: 10.31857/S0033849420080112.
18. Певнева Н.А., Кондрашов Д.А., Гурский А.Л., Гусинский А.В. Определение S-параметров и диэлектрической проницаемости образцов кварцевой керамики в миллиметровом диапазоне длин волн // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2021. Т. 19. № 7. С. 65–71. DOI: 10.35596/1729-7648-2021-19-7-65-71.
19. Певнева Н.А., Гурский А.Л. Неопределенность результатов измерений диэлектрической проницаемости материалов по методу Николсона–Росса–Вейра // Метрология и приборостроение. 2021. № 4 (95). С. 25–29.

20. Соннов Н.В., Леухин С.А. Исследование диэлектрических свойств конструкционных радиопоглощающих материалов // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2021. Т. 1. С. 347–350.
21. Усанов Д.А., Никитов С.А., Скрипаль А.В. и др. Использование сверхвысокочастотной коаксиальной брэгговской структуры для измерения параметров диэлектриков // *Радиотехника и электроника*. 2020. Т. 65. № 5. С. 495–503. DOI: 10.31857/S0033849420040099.
22. Харалгин С.В., Войтович М.И. Исследование диэлектрических характеристик материалов, изготавливаемых с применением аддитивных технологий // *Российский технологический журнал*. 2021. Т. 9. № 2 (40). С. 57–65. DOI: 10.32362/2500-316X-2021-9-2-57-65.
23. Чухланов В.Ю., Смирнова Н.Н., Смирнов К.В. Диэлектрические характеристики эпоксидной смолы, модифицированной тетраэтоксисиланом, в миллиметровом диапазоне // *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 62. № 4. С. 77–80. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-77.
24. Панферов С.Ю. К вопросу измерения влажности тонких слоев материала при помощи отражательного СВЧ-метода // *АПК России*. 2017. Т. 24. № 2. С. 498–502.
25. Атамасов В.В., Маленков Г.И. Измерение диэлектрической проницаемости материалов конденсаторным методом с помощью программно-аппаратного комплекса Ni ELVIS II+ и Labview // *Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР*. Томск: ТУСУР, 2019. № 1–1. С. 96–98.
26. Жуков А.А., Журавлев В.А., Атамасов В.В., Маленко Г.И. Программно-аппаратный комплекс на платформе Agilent E4285A-LabVIEW для измерения диэлектрической проницаемости материалов конденсаторным методом // *Актуальные проблемы радиофизики АПР-2021: сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф.* Томск: НИ ТГУ, 2021. С. 254–256.
27. Иваница М.Г., Тестов И.О. Разработка и создание измерительных ячеек для исследования диэлектрической проницаемости // *Наука настоящего и будущего*. 2019. Т. 3. С. 87–90.
28. Короткова Т.Н., Коротков Л.Н., Панкова М.А. Диэлектрические свойства фуллеритов с60–с70 и возможности применения материалов в радиоэлектронных компонентах // *Вестник Воронежского института МВД России*. 2021. № 1. С. 169–174.
29. Шакирзянов Р.И., Костишин В.Г., Морченко А.Т. и др. Синтез и изучение свойств пленок радиопоглощающих композитов, состоящих из включений $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{2.1612}O_4$ и полимерной матрицы $-(CH_2-CH_2)_m-(CF_2-CF_2)_n-$ // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 6. С. 758–763. DOI: 10.31857/S0044457X20060197.
30. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
31. Мишуров К.С., Курносов А.О., Паярель С.М. Расчет и экспериментальное определение диэлектрических характеристик стеклопластика на основе фталонитрильной матрицы // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-85-93.
32. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Кудрявцева А.Н. Применение бисмалеимидного связующего марки ВСТ-57 для получения теплостойких размеростабильных оснасток из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.
33. Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Загора А.Г., Куршев Е.В. Исследование параметров отверждения и защитной способности системы покрытия типа «база/лак» для окраски внешней поверхности авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.

References

1. Getman A.A. Main directions of development of materials science for the creation of new technology. *Armaturostroenie*, 2021, no. 4 (133), pp. 48–51.
2. Tarasov F.I., Orlova N.Yu. Polymer materials. Current state, application and development prospects. *Scientific session of NRNU MEPhI-2020 in the direction of «Innovative nuclear technologies»*: reports All-Russian Conf. Moscow: NRNU MEPhI, 2020, pp. 75–77.

3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vol. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
4. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
5. 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.
6. Landau L.D., Lifshits E.M. *Theoretical physics*: textbook for univ.: in 10 vols. Moscow: Fizmatlit, 2005, vol. VIII: Electrodynamics of continuous media, 370 p.
7. Nikolsky V.V., Nikolskaya T.I. *Electrodynamics and propagation of radio waves*: textbook for univ. 3rd. ed. Moscow: Nauka, 1989, 544 p.
8. Dyakonov V. Keysight PNA circuit analyzers – a breakthrough in the field of microwaves and millimeter waves. *Komponenty i tekhnologii*, 2015, no. 2 (163), pp. 103–112.
9. Korenev A.V., Goshin G.G. Measurement of the effective dielectric constant of support washers of coaxial connectors. *SVCh-tekhnika i telekommunikatsionnyye tekhnologii*, 2021, no. 3, pp. 332–333.
10. Korenev A.V., Goshin G.G. Taking into account parasitic effects when measuring the effective dielectric constant using the quarter-wave resonator method. *Ural Radio Engineering Journal*, 2021, vol. 5, no. 3, pp. 272–283. DOI: 10.15826/urej.2021.5.3.005.
11. Bezhko M. Changing the parameters of materials in the microwave range using software for analyzing the parameters of materials Keysight N1500A. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti*, 2015, no. 8 (84), pp. 64–68.
12. Bezhko M. Measuring parameters of materials in the microwave range using Keysight N1500A. *Problems of microwave electronics*: reports II All-Rus. United Scientific. conf. Moscow, 2015, pp. 6–8.
13. Inozemtsev M.A. Review of methods for measuring the dielectric constant of rocks. *Electronic means and control systems*: reports Intl. scientific-practical conf. Moscow, 2020, no. 1–1, pp. 279–281.
14. Donchenko A.V., Zargano G.F., Zemlyakov V.V., Kleshchenkov A.B. Measurement of the complex dielectric constant of materials based on a ridge waveguide. *Radiotekhnika i elektronika*, 2020, vol. 65, no. 5, pp. 427–433. DOI: 10.31857/S0033849420050022.
15. Ivanov V.A., Sherimov D., Tokarev I.A., Repin V.A. Methodology for measuring the dielectric properties of materials at a frequency of 2.45 GHz. *Elektronika i mikroelektronika SVCh*, 2021, vol. 1, pp. 595–599.
16. Klepikova A.S., Charikova T.B., Popov M.R. et al. Anisotropy of magnetic properties and dielectric constant of Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+δ} single crystal. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2021, vol. 122, no. 5, pp. 520–526. DOI: 10.31857/S0015323021050065.
17. Parkhomenko M.P., Kalenov D.S., Eremin I.S. et al. Improving the accuracy of measurements of complex dielectric and magnetic permeabilities in the microwave range using the waveguide method. *Radiotekhnika i elektronika*, 2020, vol. 65, no. 8, pp. 764–768. DOI: 10.31857/S0033849420080112.
18. Pevneva N.A., Kondrashov D.A., Gursky A.L., Gusinsky A.V. Determination of S-parameters and dielectric constant of quartz ceramic samples in the millimeter wavelength range. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki*, 2021, vol. 19, no. 7, pp. 65–71. DOI: 10.35596/1729-7648-2021-19-7-65-71.
19. Pevneva N.A., Gursky A.L. Uncertainty of the results of measurements of the dielectric constant of materials using the Nicholson–Ross–Weir method. *Metrologiya i priborostroyeniye*, 2021, no. 4 (95), pp. 25–29.
20. Sonnov N.V., Leukhin S.A. Study of dielectric properties of structural radio-absorbing materials. *Elektronika i mikroelektronika SVCh*, 2021, vol. 1, pp. 347–350.
21. Usanov D.A., Nikitov S.A., Skripal A.V. et al. Using a microwave coaxial Bragg structure to measure the parameters of dielectrics. *Radiotekhnika i elektronika*, 2020, vol. 65, no. 5, pp. 495–503. DOI: 10.31857/S0033849420040099.
22. Kharalgin S.V., Voitovich M.I. Study of dielectric characteristics of materials manufactured using additive technologies. *Rossiyskiy tekhnologicheskiy zhurnal*, 2021, vol. 9, no. 2 (40), pp. 57–65. DOI: 10.32362/2500-316X-2021-9-2-57-65.
23. Chukhlanov V.Yu., Smirnova N.N., Smirnov K.V. Dielectric characteristics of epoxy resin modified with tetraethoxysilane in the millimeter range. *Butlerovskiy soobshcheniya*, 2020, vol. 62, no. 4, pp. 77–80. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-77.

24. Panferov S.Yu. On the issue of measuring the humidity of thin layers of material using the reflective microwave method. *APK Russii*, 2017, vol. 24, no. 2, pp. 498–502.
25. Atamasov V.V., Malenkov G.I. Measuring the dielectric constant of materials by the capacitor method using the Ni ELVIS II+ and Labview hardware and software complex. *Sbornik izbrannykh statey nauchnoy sessii TUSUR*. Tomsk: TUSUR, 2019, no. 1–1, pp. 96–98.
26. Zhukov A.A., Zhuravlev V.A., Atamasov V.V., Malenkov G.I. Hardware and software complex on the Agilent E4285A-LabVIEW platform for measuring the dielectric constant of materials using the capacitor method. *Current problems of radiophysics APR-2021: reports IX Int. scientific-practical conf.* Tomsk: NI TSU, 2021, pp. 254–256.
27. Ivanitsa M.G., Testov I.O. Development and creation of measuring cells for studying dielectric constant. *Nauka nastoyashchego i budushchego*, 2019, vol. 3, pp. 87–90.
28. Korotkova T.N., Korotkov L.N., Pankova M.A. Dielectric properties of fullerites c60–c70 and the possibility of using materials in radio-electronic components. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii*, 2021, no. 1, pp. 169–174.
29. Shakirzyanov R.I., Kostishin V.G., Morchenko A.T. et al. Synthesis and study of the properties of radio-absorbing composite films consisting of $\text{Mn}_{0.5792}\text{Zn}_{0.2597}\text{Fe}_{2.1612}\text{O}_4$ inclusions and a polymer matrix $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2020, vol. 65, no. 6, pp. 758–763. DOI: 10.31857/S0044457X20060197.
30. Semenova S.N., Chaykun A.M., Suleymanov R.R. Ethylene-propylene-diene rubber and its use in rubber materials for special purposes (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
31. Mishurov K.S., Kurnosov A.O., Payarel S.M. Calculation and experimental determination of dielectric characteristics of fiberglass based on a phthalonitrile matrix. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 01, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-85-93.
32. Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Gurevich Ya.M., Kudryavtseva A.N. Application of bismaleimide VST-57 binder for obtaining heat-resistant dimensionally stable molds from polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.
33. Serdetslyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.

Информация об авторах

Акзигитов Вадим Азаматович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Беляев Алексей Алексеевич, ведущий инженер-конструктор, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курносков Артем Олегович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Alexey A. Belyaev, Leading Design Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem O. Kurnosov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 28.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.01.2024.
The article was submitted 28.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 09.01.2024.



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



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





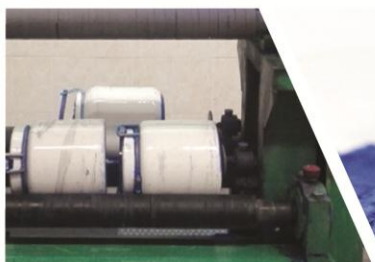
МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**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



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.

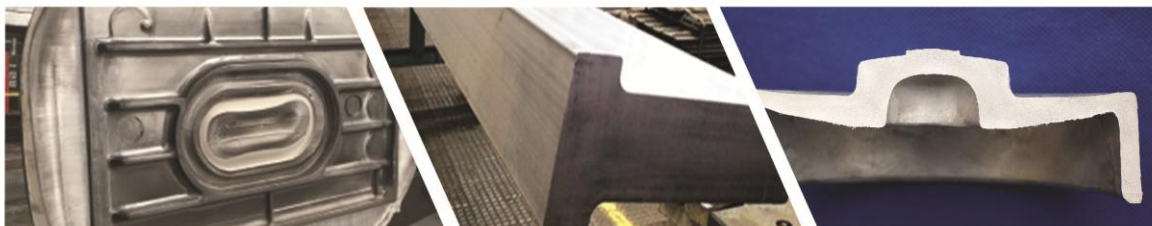
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

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

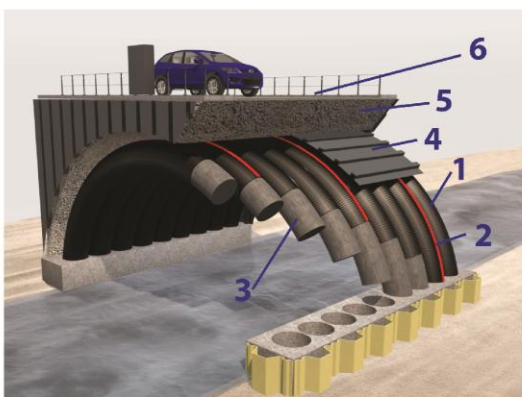
на правах рекламы

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

силоксановых
герметиков
в год

10 000 кг

полимерных
теплозащитных
и огнезащитных
материалов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

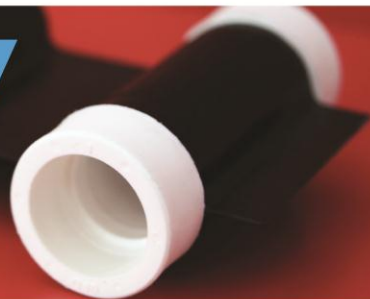
- тиоколовые герметики: ВЭР-1, ВИТЭФ-1Б, ВИТЭФ-2НТ, ВТК-1-29, ВГМ-Л;
- силоксановые герметики: ВИКСИНТ КТМ, Пеногерметик ВПГ-300М, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-20-99, ВГМ-Л-3;
- полимерные теплозащитные и огнезащитные материалы: 1-ВШ, ВШ-4, ВЗО-9, ВЗО-9Х, ВОЗП-4, ВШ-РС-1, ТЗР-5М, ВТИ-3, ВШ-27Ф;
- теплоаккумулирующие 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

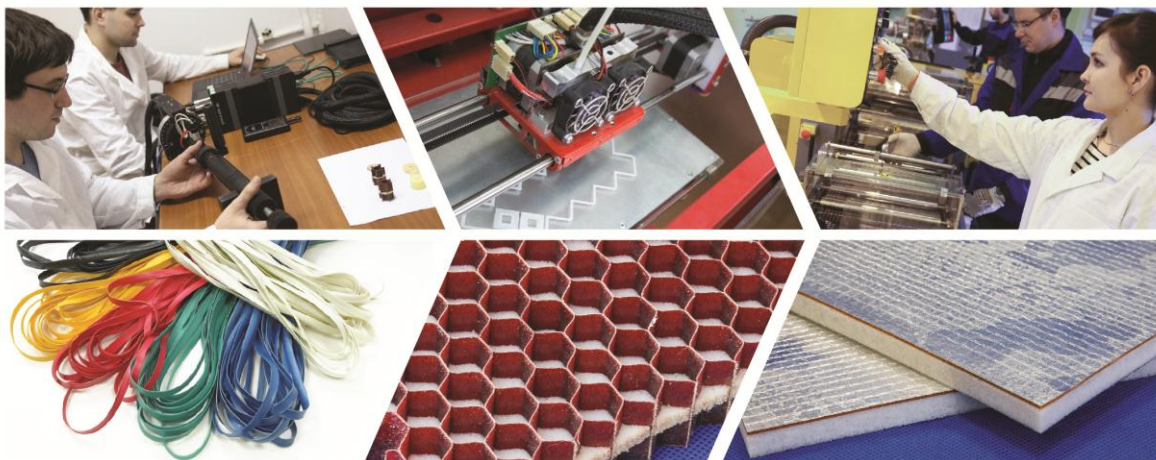
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

**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.

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