

№4
(134)
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

№ 4 (134) апрель 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:

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

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

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

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

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Жаропрочные сплавы и стали

Heat-resistant alloys and steels

Бондаренко Ю.А., Сурова В.А., Нарский А.Р., Колодяжный М.Ю. Экспериментальные и расчетные методы исследования тепловых условий процесса направленной кристаллизации никелевых жаропрочных сплавов

3

Bondarenko Yu.A., Surova V.A., Narsky A.R., Kolodyazhny M.Yu. Experimental and computational methods for studying the thermal conditions of the process of directional crystallization of nickel superalloys

Легкие сплавы

Light-metal alloys

Исламов Р.С., Новак А.В., Авилочев Л.Ю., Алексеев Е.Б. Ликвационные дефекты в интерметаллидных титановых орто-сплавах и методы их устранения

18

Islamov R.S., Novak A.V., Avilochev L.Yu., Alekseev E.B. Liquation defects in intermetallic titanium ortho-alloys and methods for their elimination

Бенариев И., Романенко В.А., Пантелеев М.Д., Оглодков М.С., Овчинников В.В., Филонова Е.В. Особенности структуры и механические свойства соединений, выполненных электронно-лучевой сваркой прессованных полос из алюминий-литиевого сплава В-1469

33

Benarieb I., Romanenko V.A., Panteleev M.D., Oglodkov M.S., Ovchinnikov V.V., Philonova E.V. Structural features and mechanical properties of joints, produced by electron beam welding of strip extrusions from aluminum-lithium alloy V-1469

Полимерные материалы

Polymer materials

Любимова А.С., Ткачук А.И., Кузнецова П.А. Полимеры с памятью формы на основе эпоксидных смол

50

Lyubimova A.S., Tkachuk A.I., Kuznetsova P.A. Shape memory epoxy polymers

Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. Влияние диоксида титана на структуру нанорганizations двойных сополимеров

64

Sokolova L.V., Losev A.V., Politova E.D. Influence of titanium dioxide on structure nanorganizations of binary copolymers

Композиционные материалы

Composite materials

Баранников А.А., Вешкин Е.А., Судьин Ю.И., Чертищев В.Ю. К вопросу о ремонте лопастей несущего винта вертолетной техники из полимерных композиционных материалов в полевых условиях

83

Barannikov A.A., Veshkin E.A., Sudin Yu.I., Chertischev V.Yu. To the issue of helicopter rotor blades repair from polymer composite materials in field conditions

Старков А.И., Исаяев А.Ю., Куцевич К.Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 2. Стеклопластик марки ВПС-68

98

Starkov A.I., Isaev A.Yu., Kutsevich K.E. Comprehensive assessment of the impact of operational and climatic tests on the change of strength properties of polymer composite materials based on adhesive prepregs. Part 2. Glass fiber-reinforced plastic VPS-68

**Защитные и функциональные
покрытия**

Толмачев Я.В., Абрашов А.А., Заварзин С.В., Ваграмян Т.А., Князев А.В., Медынская А.В. Методы получения и свойства основных типов светопоглощающих покрытий

Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика

Кузнецова В.А., Марченко С.А., Железняк В.Г., Коврижкина Н.А. Стойкость лакокрасочных покрытий при воздействии газоабразивной и газокapельной эрозии

**Protective and functional
coatings**

108 **Tolmachev Ya.V., Abrashov A.A., Zavarzin S.V., Vagramyan T.A., Knyazev A.V., Medynskaya A.V.** Production methods and properties of common types of light-absorbing coatings

123 **Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L.** Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant

133 **Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kovrizhkina N.A.** Firmness of paint coatings at influence of gas-abrasive and gas-droplet erosion

Научная статья

УДК 66.065.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-3-17

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ*Ю.А. Бондаренко¹, В.А. Сурова¹, А.Р. Нарский¹, М.Ю. Колодяжный¹*

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

Аннотация. Представлены результаты применения экспериментальных и расчетных методов исследования тепловых условий процесса направленной кристаллизации жаропрочных сплавов, нашедших широкое применение при производстве рабочих лопаток для современных авиационных газотурбинных двигателей. Предложены и реализованы методы оценки значений температурного градиента, скорости кристаллизации, размера жидко-твердой зоны на фронте кристаллизации, а также их влияния на структуру и свойства жаропрочных сплавов.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, жаропрочные сплавы, температурный градиент, фронт кристаллизации, структура, свойства

Для цитирования: Бондаренко Ю.А., Сурова В.А., Нарский А.Р., Колодяжный М.Ю. Экспериментальные и расчетные методы исследования тепловых условий процесса направленной кристаллизации никелевых жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-3-17.

Scientific article

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS FOR STUDYING THE THERMAL CONDITIONS OF THE PROCESS OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION OF NICKEL SUPERALLOYS*Yu.A. Bondarenko¹, V.A. Surova¹, A.R. Narsky¹, M.Yu. Kolodyazhny¹*

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

Abstract. The paper presents the results of the application of experimental and computational methods for studying the thermal conditions of the process of directed crystallization of heat-resistant alloys, which have found wide application in the production of blades for modern aviation gas turbine engines made of heat-resistant alloys. Methods for estimating the values of the temperature gradient, the crystallization rate, the size of the liquid-solid zone at the crystallization front, and their effect on the structure and properties of superalloys are proposed and implemented.

Keywords: directional crystallization, superalloys, temperature gradient, crystallization front, structure, properties

For citation: Bondarenko Yu.A., Surova V.A., Narsky A.R., Kolodyazhny M.Yu. Experimental and computational methods for studying the thermal conditions of the process of directional crystallization of nickel superalloys. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-3-17.

Введение

В последние десятилетия в производстве авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) гражданского и военного назначения при изготовлении наиболее нагруженных узлов горячего тракта – рабочих и сопловых лопаток из жаропрочных сплавов – активно используется способ точного литья с одновременным формированием в отливках направленной и монокристаллической структуры с заданной кристаллографической ориентацией [1].

В России в газотурбинном двигателестроении широко применяются промышленные никелевые жаропрочные сплавы ЖС26, ЖС3, ВЖМ4, а также интерметаллидные сплавы [1–4], которые специально разработаны для реализации максимального уровня свойств при использовании технологии направленной кристаллизации. Они имеют сложный состав и дополнительное многокомпонентное легирование дорогостоящими элементами, такими как вольфрам, молибден, рений, рутений, а также редкоземельные металлы [5–7].

За рубежом в промышленном производстве подобных деталей широко применяются близкие по составу импортные жаропрочные сплавы марок PWA 1484, CMSX-4, CMSX-6, CMSX-10, Rene N5, Rene N6 [8, 9] и TMS-238 [10], которые выплавляют по специально созданной технологии выплавки с использованием специализированных вакуумных индукционных установок [11].

Для получения из этих сплавов деталей ГТД с однонаправленной и заданной монокристаллической структурой широкое применение нашел способ Бриджмена–Стокбаргера на водоохлаждаемом кристаллизаторе [12, 13], а также метод направленной кристаллизации с применением жидкометаллического охлаждения [14].

Цель данной работы – экспериментальные и расчетные исследования по оценке методов определения температурно-скоростных параметров направленной кристаллизации при изготовлении образцов и компонентов из жаропрочных сплавов для использования в ГТД.

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

Материалы и методы

В качестве материалов исследования использованы широко применяемые в авиационной промышленности России высокожаропрочные сплавы ЖС26 и ЖС32 [1]. Эксперименты проводились на вакуумных установках УВНЭС-2 (при направленной кристаллизации на водоохлаждаемом кристаллизаторе), УВНЭС-3, УВНЭС-4 и УВНС-5 (при кристаллизаторе с жидкометаллическим охладителем) [1, 15]. В этих специально созданных в ВИАМ установках учтены особенности производства деталей ГТД с использованием технологии точного литья по выплавляемым моделям [15].

Для экспериментальной оценки тепловых параметров процесса направленной кристаллизации (исходя из температур плавления сплавов и рабочих температур в процессе кристаллизации) наиболее подходящими по рабочим температурам и стоимости являются вольфрам-рениевые термопары (W-Re₅–W-Re₂₀). Для защиты термопарной проволоки от воздействия высоких температур и изоляции использованы одно- и двухканальные термопарные трубки с внешним диаметром ~ (3–4) мм и внутренним каналом ~ (0,5–1,0) мм, изготовленные из керамики на основе Al₂O₃ (95 % (по массе)) и связующего SiO₂. Эта керамика сохраняла свои диэлектрические свойства до температуры ~1650 °С. При более высоких рабочих температурах (до 1800 °С) использована специальная керамика из Al₂O₃ (~99 % (по массе)) с минимальным содержанием связующего. Место контакта-спая термопар также защищали данной керамикой. Внешний вид одного

из вариантов термопары, подготовленной для экспериментов при высоких температурах (при 1800 °С), приведен на рис. 1. Такую термопару дополнительно помещали в керамическую трубку из Al_2O_3 с внутренним диаметром ~8 мм.

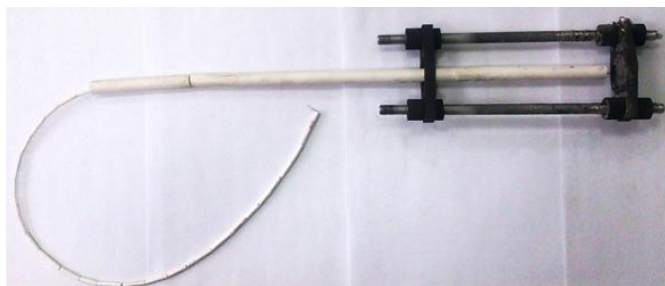


Рис. 1. Внешний вид одного из вариантов термопары, подготовленной для экспериментов при высоких температурах

Все плавки на установках типа УВНЭС проводили по одинаковой схеме. Исходный жаропрочный сплав (ЖС26 или ЖС32) расплавляли под вакуумом в индукционном плавильном тигле, изготовленном на основе керамики ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$). После расплавления металл сливали в керамическую форму из аналогичного состава, изготовленную по технологии точного литья с использованием восковых моделей [1, 15]. Далее форму с расплавом перемещали вертикально вниз на водоохлаждаемом кристаллизаторе (печь УВНЭС-2) или вертикально погружали в жидкометаллический охладитель – расплав олова (в некоторых экспериментах применяли легкоплавкие эвтектики). При удалении формы из нагревателя происходил отвод тепла от поверхности формы и осуществлялся процесс направленной кристаллизации. Термопары, установленные на поверхности или внутри формы, фиксировали значения температуры, что позволяло построить кривые изменения температуры по высоте теплового узла в процессе кристаллизации. Значения критических температур сплава определены ранее в работе [1]: температуры солидус $T_S = 1310$ °С и ликвидус $T_L = 1380$ °С, интервал кристаллизации $\Delta T = 80$ °С.

Результаты и обсуждение

Обобщенные результаты экспериментов на установке УВНЭС-2 с водоохлаждаемым кристаллизатором приведены далее. На рис. 2 показана принципиальная схема конструкции теплового узла установки с нагревателем и кристаллизатором. На рис. 3 приведена кривая распределения температуры в процессе кристаллизации.

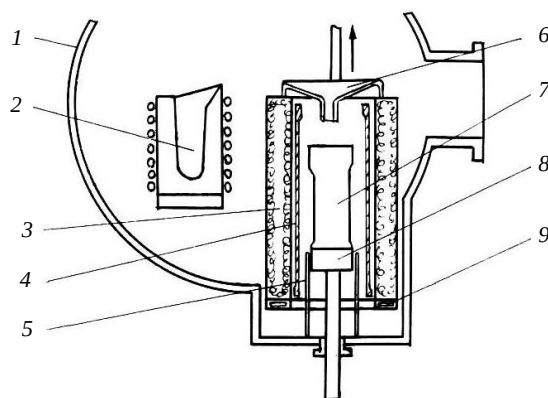


Рис. 2. Принципиальная схема конструкции печи УВНЭС-2: 1 – вакуумная камера; 2 – плавильный тигель; 3 – печь подогрева форм; 4 – нагреватель; 5 – опорный стакан; 6 – заливочная воронка; 7 – керамическая форма; 8 – кристаллизатор; 9 – кольцевой холодильник

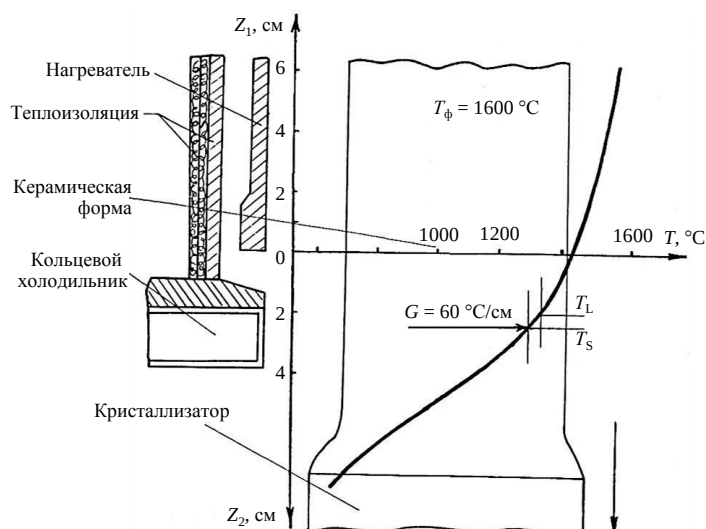


Рис. 3. Схема теплового узла и кривая распределения температуры по высоте отливки в процессе кристаллизации при использовании печи УВНЭС-2

Анализ характера изменения температуры по высоте теплового узла установки и положения значений температур T_S и T_L на кривой свидетельствует, что фронт кристаллизации, где происходит формирование структуры сплава, находится ниже нагревателя, а значение температурного градиента можно определить по размеру (высоте) жидко-твердой зоны между температурами T_S и T_L на построенной кривой или как тангенс угла наклона линейного участка кривой между T_S и T_L .

С использованием термопар, установленных на поверхности керамических форм, экспериментально подтверждено, что применение жидкометаллического охлаждения с помощью расплава олова обеспечивает при направленной кристаллизации получение более высоких значений температурного градиента на фронте роста. Принципиальная схема конструкции установки УВНЭС-3 с жидкометаллическим охлаждением показана на рис. 4. Характерные кривые распределения температуры по высоте теплового узла установки приведены на рис. 5.

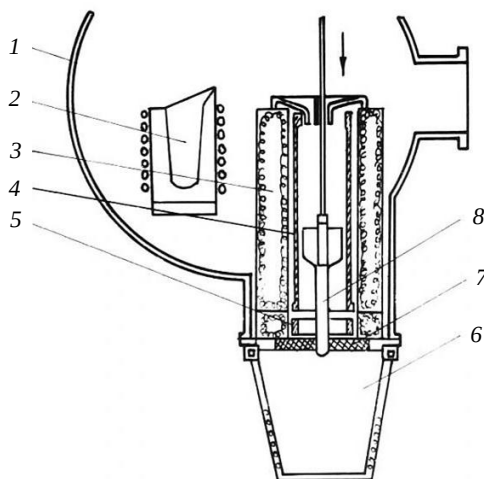


Рис. 4. Принципиальная схема конструкции установки УВНЭС-3 с жидкометаллическим охладителем: 1 – вакуумная камера; 2 – плавильный тигель; 3 – печь подогрева форм; 4 – верхний нагреватель; 5 – нижний нагреватель; 6 – ванна с расплавленным оловом; 7 – тепловой экран; 8 – керамическая форма

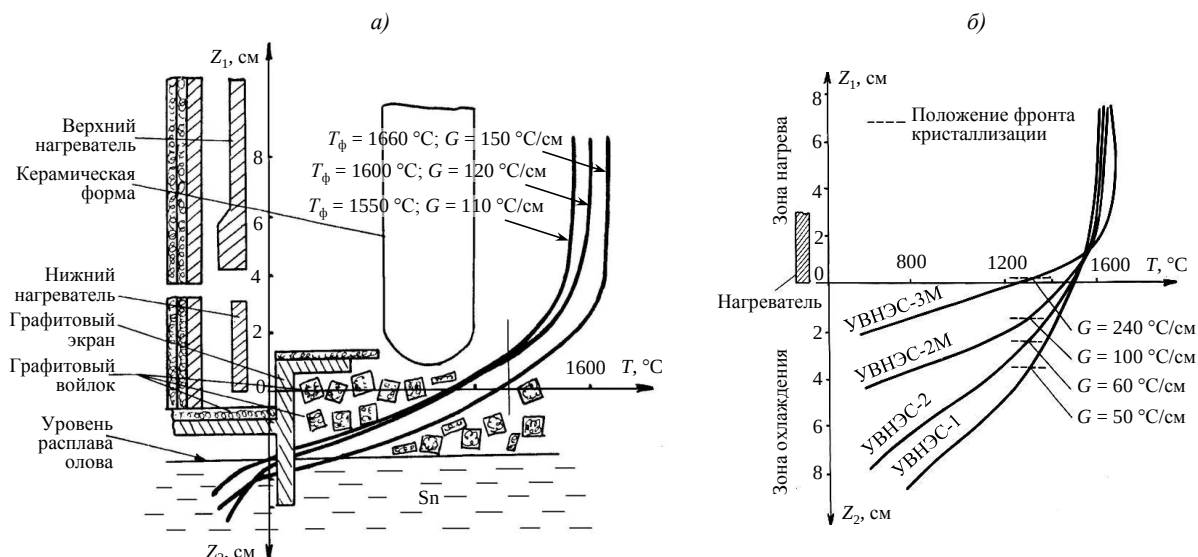


Рис. 5. Характерные кривые распределения температуры по высоте теплового узла установки УВНЭС-3 (а) и в печах различных конструкций тепловых узлов (б)

Анализируя результаты полученных кривых распределения температуры по высоте тепловых узлов установок с различным способом охлаждения (УВНЭС-1, УВНЭС-2 – с кристаллизатором, УВНЭС-3 – с жидкометаллическим охладителем) (рис. 5), можно сделать вывод, что жидкометаллический охладитель (расплав олова) обеспечивает получение более высоких значений температурного градиента на фронте роста за счет более интенсивного отвода тепла. Фронт кристаллизации позиционируется в печи подогрева форм выше уровня жидкометаллического охлаждения, и чем меньше значение температурного градиента при направленной кристаллизации, тем ниже он фиксируется (рис. 5, б) [15].

На основании того, что реальная конструкция рабочей лопатки авиационного ГТД имеет сложную геометрическую форму (переменную толщину по высоте лопатки, тонкое сечение пера, более толстый замок, полки) и при производстве охлаждаемых лопаток используют керамический стержень, формирующий внутреннюю полость, разработан образец, моделирующий лопатку ГТД общей длиной ~150 мм, с тонким сечением ~10 мм (перо лопатки) и с толстым сечением ~40 мм (замок лопатки) (рис. 6).

Для моделирования охлаждающей полости лопатки изготовлен керамический стержень с дополнительными каналами внутри для установки термопар (рис. 7). Керамический стержень с термопарами позволяет оценить тепловые условия процесса направленной кристаллизации внутри отливки. Внешний вид керамической формы с термопарами внутри отливки приведен на рис. 8. Использован также более простой вариант, когда для оценки условий кристаллизации в модельном блоке (на стадии его изготовления) внутри устанавливали керамические трубки для размещения термопар после изготовления керамической формы. Один из вариантов размещения термопар приведен на рис. 9.

Следует отметить, что проведенные экспериментальные исследования с применением термопар достаточно трудоемки. Так, при их вертикальном перемещении вместе с керамической формой в процессе кристаллизации по ряду причин случается отказ в их работе. В реальных условиях для получения достоверной информации эксперименты повторяли, а также совершенствовали способы крепления и защиты термопар, что позволило получить достоверные результаты, которые затем подтвердились при исследовании структуры на полученных отливках.

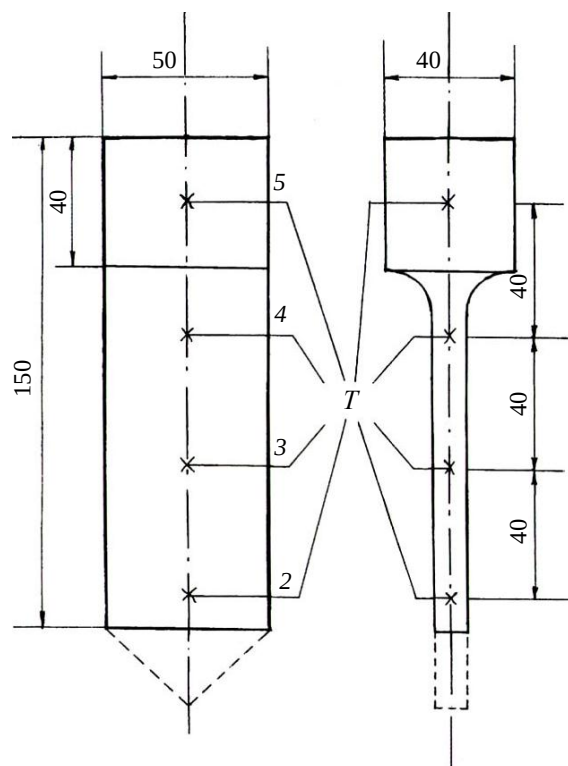


Рис. 6. Образец, моделирующий лопатку с местами установки термодпар (2–5)

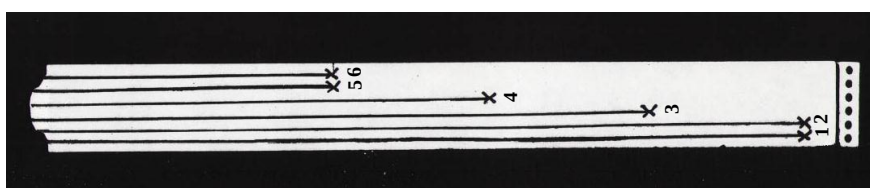


Рис. 7. Керамический стержень для установки термодпар внутри керамической формы

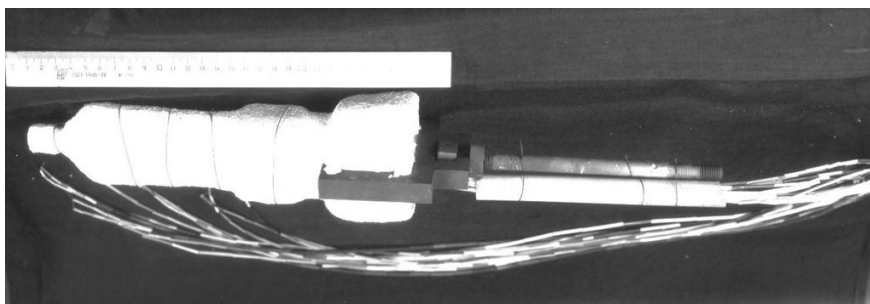


Рис. 8. Внешний вид керамической формы с термодпарами внутри

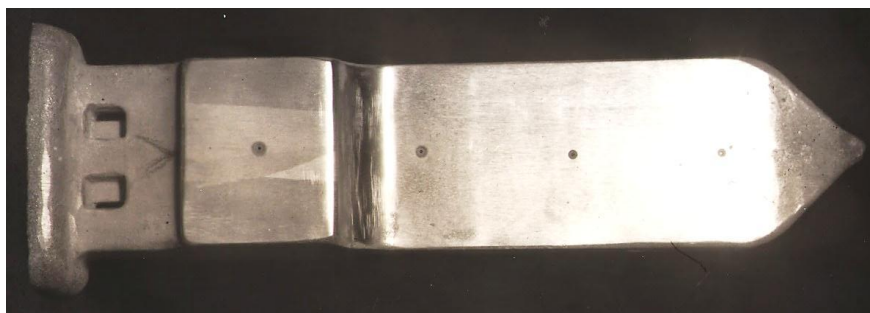


Рис. 9. Отливка модельного образца с термодпарами для термометрирования

Так, при направленной кристаллизации с жидкометаллическим охлаждением (температура формы во всех экспериментах $T_{\text{ф}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость кристаллизации $R_{\text{кр}} = 5\text{ мм/мин}$) значения температурного градиента составили в тонком сечении на поверхности формы $G = 180\text{ }^{\circ}\text{C/см}$, внутри формы $G = 90\text{ }^{\circ}\text{C/см}$, а в толстом сечении $G = 150\text{ }^{\circ}\text{C/см}$ – на поверхности и $G = 70\text{ }^{\circ}\text{C/см}$ – внутри формы; при направленной кристаллизации без жидкометаллического охлаждения на поверхности формы $G = 25\text{ }^{\circ}\text{C/см}$, внутри формы $G = 15\text{ }^{\circ}\text{C/см}$.

Эксперименты показали, что термомпары, установленные на поверхности керамической формы, показывают в ~ 2 раза большие значения температурного градиента, что можно объяснить низкой теплопроводностью керамических форм. Очевидно также, что в толстых сечениях отливки формируется структура в условиях более низкого температурного градиента на фронте роста.

Последующие исследования микроструктуры полученных отливок наглядно продемонстрировали, как толщина сечения детали и способ кристаллизации влияют на размер структурных составляющих. Наглядно видно, что с ростом температурного градиента размер дендритных составляющих структуры существенно уменьшается (рис. 10). Заметно также, что в отливках в толстом сечении (при направленной кристаллизации без жидкометаллического охлаждения) на поверхности формируются ростовые дефекты в виде вертикальных строчек с выделениями избыточных карбидных и эвтектических фаз (так называемых *freckles* – струйчатой полосчастости) (рис. 11).

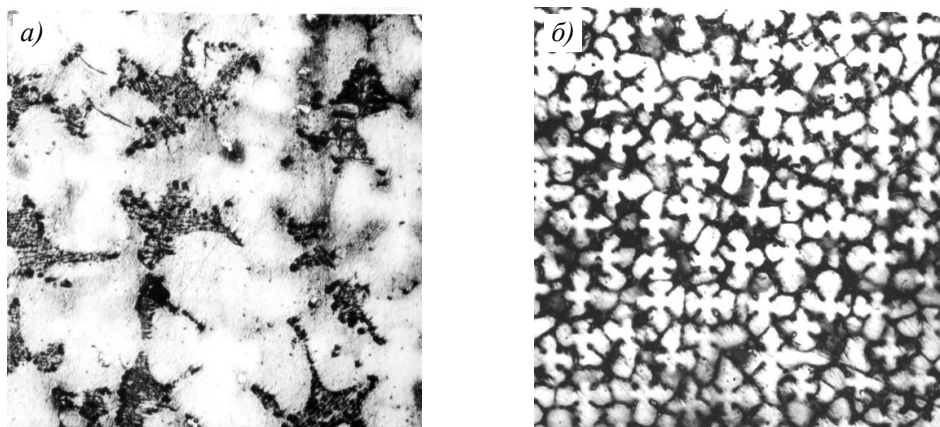


Рис. 10. Микроструктура ($\times 100$) жаропрочного сплава, полученного при температурном градиенте ~ 20 (а) и $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C/см}$ (б)



Рис. 11. Внешний вид выделений струйчатой полосчастости на поверхности отливки

В промышленности при получении деталей ГТД из жаропрочных сплавов с использованием жидкометаллического охлаждения применяют расплав олова (за рубежом) и расплав алюминия (в промышленности России) [16].

Практика использования олова продемонстрировала положительные результаты его применения – это доступность, низкая температура плавления, соответственно, более высокая интенсивность охлаждения, инертность по отношению к материалу ванны, стойкость к окислению (до температуры 1000 °С), однако стоимость его достаточно высока.

Практика использования алюминия в качестве охладителя показала его положительные качества, такие как доступность, невысокая стоимость, высокая теплопроводность, вместе с тем – более высокая температура плавления, а также способность при высоких температурах к образованию «вскипов» на поверхности охладителя, связанных с реакцией образования на ней карбида и нитрида алюминия [17]. Эти «вскипы» представляют собой металлокерамическую «пену», быстро растущую в объеме и приводящую к выходу из строя нагревателей, требующую регулярной замены ванны с расплавом алюминия и графитовых нагревателей, а также теплоизоляции. В этой реакции, по-видимому, участвуют частицы графита от графитовых нагревателей и графитовой теплоизоляции печи подогрева форм, попадающие на перегретую поверхность алюминиевой ванны. После охлаждения «вскипы» застывают на поверхности ванны в виде твердого пористого материала на основе алюминия и оксида алюминия [18]. В этой связи проведены экспериментальные исследования по оценке влияния материала жидкометаллического охладителя и его температуры на условия процесса направленной кристаллизации. Для исследования использовали образцы в виде модельной лопатки ГТД с термопарами при одинаковых условиях кристаллизации – температура формы $T_{\text{ф}} = 1600$ °С, скорость кристаллизации $R_{\text{кр}} = 5$ мм/мин (рис. 12). Эксперименты проводили при температурах охладителя в диапазоне $T_{\text{охл}} = 250\text{--}950$ °С и без охлаждения. В качестве жидкометаллического охладителя использовали расплавы олова и эвтектики Al–Si.

По результатам термометрирования процесса направленной кристаллизации установлено, что фронт кристаллизации жидкометаллическим охладителем расположен выше уровня охладителя, т. е. в печи подогрева форм. В случае процесса без охладителя он расположен значительно ниже уровня печи подогрева форм, что связано с более низким отводом тепла с поверхности формы излучением. Междендритное расстояние (основной параметр дендритной структуры при направленной кристаллизации) зависит от условий кристаллизации, а именно – от температурного градиента на фронте и скорости роста структуры. Видно, что с ростом температуры охладителя междендритное расстояние (λ) становится больше (рис. 13). Самая крупнодендритная структура получена в отливках без жидкометаллического охлаждения ($\lambda = 500$ мкм).

Предложенный и реализованный метод экспериментальной оценки условий процесса направленной кристаллизации образцов и деталей из жаропрочного сплава в зависимости от способа охлаждения, рабочей температуры и температуры охладителя продемонстрировал свою эффективность, однако он оказался трудоемким и сложным при практической реализации. Поэтому осуществили математическое моделирование процесса направленной кристаллизации [19]. Работа проведена совместно со специалистами НИТУ «МИСиС» с применением специализированного программного обеспечения и использованием значений теплофизических характеристик сплава, материала форм, охладителя и др., которые ранее получены специалистами ВИАМ и известны из научно-технических литературных источников [20], а также характеристик стальной камеры и нагревателей, имеющих в базе данных программного обеспечения.

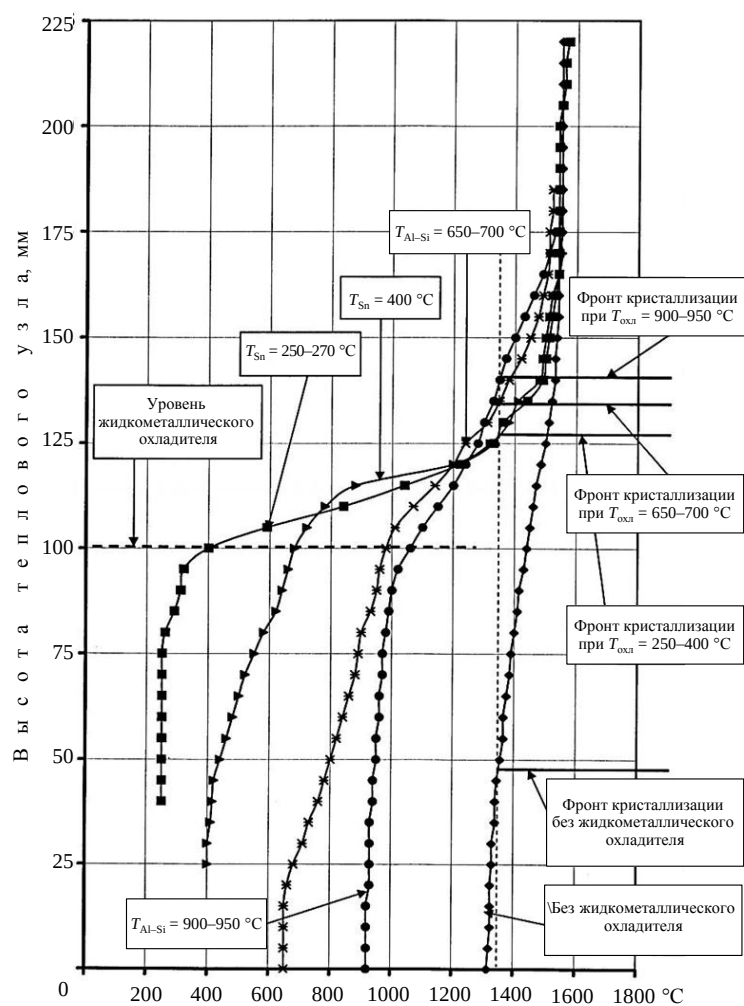


Рис. 12. Кривые распределения температуры по высоте теплового узла установки при разных температурах жидкометаллического охладителя

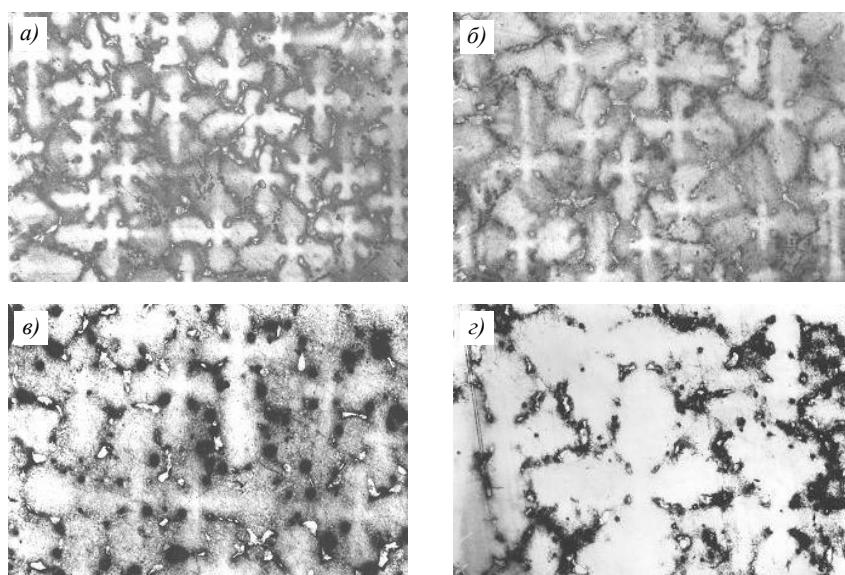


Рис. 13. Микроструктура ($\times 100$) жаропрочного сплава в зависимости от температуры жидкометаллического охладителя: а – $\lambda = 210\text{ мкм}$ при $250-260\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $\lambda = 260\text{ мкм}$ при $400-420\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $\lambda = 420\text{ мкм}$ при $600-650\text{ }^{\circ}\text{C}$; г – $\lambda = 500\text{ мкм}$ при $900-950\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для сравнения расчетного метода с экспериментальными данными проведены плавки с термометрированием процесса направленной кристаллизации на опытно-промышленной установке УВНЭС-5 по режимам получения лопаток ГТД методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе. Для этого на керамические формы установили термопары по методике, описанной ранее. Результаты оценки тепловых условий процесса направленной кристаллизации в сравнении с расчетным методом представлены на рис. 14.

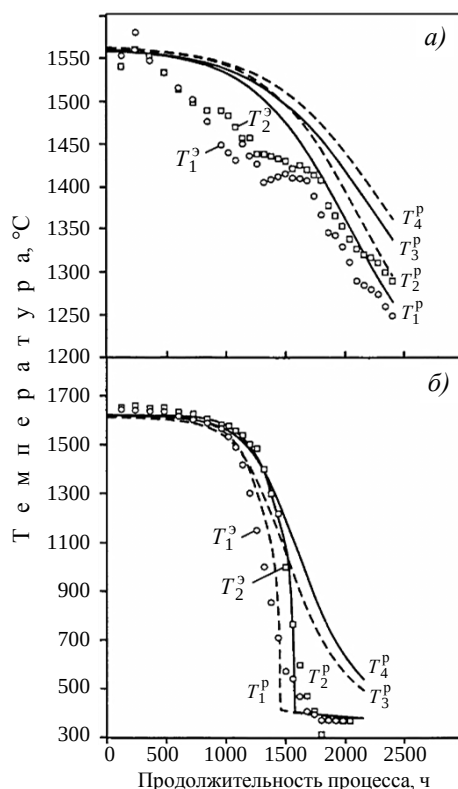


Рис. 14. Экспериментальные ($T_1^э, T_2^э$) и расчетные ($T_1^р, T_2^р$) температуры в форме и рассчитанные ее значения в отливке ($T_3^р, T_4^р$) при кристаллизации заготовки по методам Бриджмена–Стокбаргера (а) и с использованием жидкометаллического охладителя (б)

Получено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений распределения температуры внутри формы и отливок, закристаллизованных по методу Бриджмена–Стокбаргера и в жидкометаллическом охладителе – расплаве олова.

Компьютерное моделирование позволило также определить значения температурного градиента на фронте кристаллизации при использовании жидкометаллического охладителя (ЖМО) и без него – $G_{\text{охл}} = 204 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{см}$, $G_{\text{безЖМО}} = 36 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{см}$ соответственно [20], что хорошо совпадает с экспериментальными данными. Отсюда можно сделать вывод, что метод моделирования можно использовать при исследовании процесса направленной кристаллизации реальных изделий одновременно с экспериментальной оценкой температурно-скоростных параметров процесса направленной кристаллизации с помощью термопар. На полученных отливках проводили исследования их структуры и механических свойств.

Металлографические исследования позволили выявить ряд закономерностей по влиянию температурного градиента на размер структурных составляющих жаропрочного

сплава. С ростом температурного градиента с 20 до 200 °C/см расстояние между дендритами уменьшается более чем в 2 раза – с 310 до 130 мкм (рис. 15, *а*); размер частиц главной упрочняющей γ' -фазы уменьшается в 3 раза – с 0,6 до 0,2 мкм (рис. 15, *б*); размер частиц эвтектики γ/γ' уменьшается более чем в 3 раза – с ~20 до ~6 мкм (рис. 15, *в*). Важно, что объемная доля микропор уменьшается более чем в 10 раз – с 0,12 до 0,01 %. Следует отметить, что подобная однородная тонкодендритная структура образуется в условиях направленной кристаллизации при высоких значениях температурного градиента на фронте роста, т. е. при кристаллизации с высокой скоростью охлаждения и при невысоких скоростях перемещения фронта кристаллизации по высоте отливки. Если скорость кристаллизации повышать до $R_{кр} = 10\text{--}20$ мм/мин, то тоже реализуется тонкодендритная структура, но уменьшение дендритной ликвации не будет получено, что скажется на снижении уровня механических свойств при высокой температуре. При высоких скоростях кристаллизации также прекращается формирование направленной структуры.

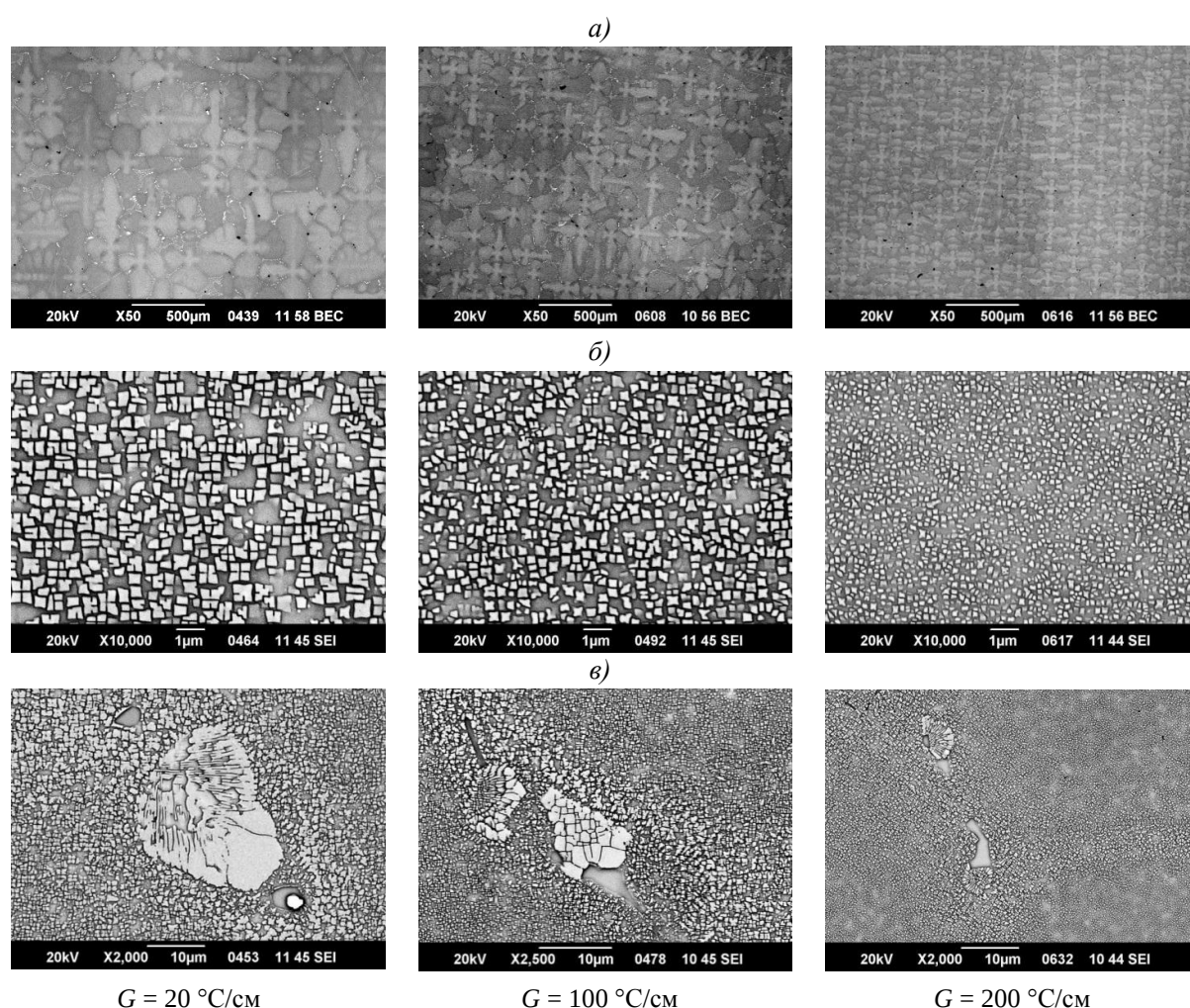


Рис. 15. Влияние температурного градиента на размеры структурных составляющих жаропрочного сплава: *а* – междендритного расстояния; *б* – частиц упрочняющей γ' -фазы в осях дендритов; *в* – частиц эвтектики γ/γ'

Сопоставление экспериментально полученных значений температурного градиента с размерами структурных составляющих жаропрочного сплава позволило выявить

закономерности в виде уравнений, связывающих параметры структуры жаропрочного сплава с условиями кристаллизации:

$$\lambda = 447(GR)^{-0,23}; \lambda_{\gamma' \text{ в осях}} = 2,4(GR)^{-0,53}; \lambda_{\gamma/\gamma' \text{ эвт}} = 50(GR)^{-40},$$

где: λ – размер междендритного расстояния; $\lambda_{\gamma' \text{ в осях}}$ – размер упрочняющей γ' -фазы в осях дендритов; $\lambda_{\gamma/\gamma' \text{ эвт}}$ – размер выделений эвтектической фазы; G – температурный градиент; R – скорость кристаллизации.

На образцах, полученных при различных температурных градиентах, проведена оценка дендритной ликвации методом микрорентгеноспектрального анализа. Показало, что оси дендритов обогащены тугоплавкими элементами (W, Re), а междендритное пространство – более легкоплавкими (Al, Cr и др.). Дополнительно установлено, что повышение температурного градиента существенно уменьшает ликвацию внутри дендритов – в первую очередь тугоплавких элементов W и Re, имеющих важное значение для жаропрочных свойств сплава.

Таким образом, направленная кристаллизация (особенно при высоких температурах в условиях высокого температурного градиента) обеспечивает более однородную, тонкодендритную структуру с меньшими дендритной ликвацией и пористостью, с более высоким уровнем свойств жаропрочного сплава, что и подтвердилось по результатам оценки кратковременной и длительной высокотемпературной прочности, а также характеристик сопротивления усталости. Так, уровень кратковременной прочности (σ_B при 20 °C) вырос в ~1,5 раза, а при 900 °C – на 10 %, время до разрушения при 1100 °C – в ~2 раза. Наблюдается также рост сопротивления усталости – на 10–20 % [21].

Заключения

В результате многолетних исследований разработана и реализована на практике методика оценки тепловых условий процесса направленной кристаллизации с использованием термодатчиков. Проведена оценка тепловых условий процесса, оценены значения температурного градиента при направленной кристаллизации на фронте роста в зависимости от способа кристаллизации, температур в печи подогрева форм и жидкометаллического охладителя, а также размера конструктивных элементов детали типа лопатки ГТД.

Установлены закономерности по влиянию величины температурного градиента на особенности дендритной структуры жаропрочного сплава, размеров упрочняющей фазы, частиц эвтектики и междендритных пор, а также на дендритную ликвацию. Оценка уровня механических свойств, проведенная на экспериментальных образцах, показала преимущества структуры, полученной в условиях высокого температурного градиента на фронте роста.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н. Специальность – металл для авиации. К 100-летию со дня рождения академика С.Т. Кишкина // Вестник Российской академии наук. 2006. Т. 76. № 6. С. 553–558.
3. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть I) // Материаловедение. 1997. № 4. С. 32–39.
4. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni_3Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.

5. 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: 09.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
6. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
7. 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.
8. Matuszewski K., Müller A., Ritter N., Retting R., Kurzydłowski K.J., Singer R.F. On the thermodynamics and kinetics of TCP phase precipitation in Re- and Ru-containing Ni-base superalloys // Advanced Engineering Materials. 2015. Vol. 17. No. 8. P. 1127–1133.
9. Matuszewski K., Retting R., Singer R.F. The effect of Ru on precipitation of two topologically close packed phases in Re-containing Ni base superalloys: quantitative FIB-SEM investigation and 3D image modeling // MATEC Web of Conferences. 2014. Vol. 14. Art. 09001. DOI: 10.1051/matecconf/20141409001.
10. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 98–115.
11. Мин П.Г., Вадеев В.Е. Разработка и внедрение в серийное производство нового жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ125 для лопаток перспективных авиационных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-3-16.
12. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1925. Vol. 60. P. 305–383.
13. Stockbarger D.C. The production of large single crystals of lithium fluoride // Review of Scientific Instruments. 1936. Vol. 7. P. 133–136.
14. Giamei A.F., Tschinkel J.G. Liquid Metal Cooling: A New Solidification Technique // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7A. P. 1427–1434.
15. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Развитие технологий и оборудования для получения лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурой // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.01.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.
16. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. О направленной кристаллизации жаропрочных сплавов с использованием охладителя // Литейное производство. 2011. № 5. С. 36–39.
17. Герасимов В.В., Морозова Г.И., Тарасова И.М. О химической природе «вскипов» при производстве монокристаллических лопаток из жаропрочных никелевых сплавов // Технология металлов. 2000. № 7. С. 7–8.
18. Колядов Е.В., Висик Е.М., Шурыгин В.Д. Оборудование для очистки кристаллизаторов установок направленной кристаллизации // Литейное производство. 2023. № 1. С. 33–36.
19. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Баженов В.Е., Колтыгин А.В. Компьютерное моделирование распределения температуры на поверхности формы и внутри отливки при высокоградиентной направленной кристаллизации // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 4. С. 53–61.
20. Пикунов М.В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок. М.: МИСИС, 2005. 414 с.

21. Ечин А.Б. Влияние температурного градиента и скорости кристаллизации на структуру и свойства монокристаллических Re и Ru содержащих жаропрочных сплавов применительно к высокоградиентной технологии литья лопаток ГТД: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ. 2016. 135 с.

References

1. Kablov E.N. *Cast blades of gas turbine engines. Alloys, technologies, coatings*. 2nd ed. Moscow: Nauka, 2006, 632 p.
2. Kablov E.N. Specialty: metal for aviation. On the occasion of the 100th anniversary of the birth of Academician S.T. Kishkina. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2006, vol. 76, no. 6, pp. 553–558.
3. Kablov E.N., Svetlov I.L., Petrushin N.V. Nickel heat-resistant alloys for casting blades with directional and monocrystalline structure (part I). *Materialovedenie*, 1997, no. 4, pp. 32–39.
4. Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutsкая S.A., Dmitriev N.S. Foundry intermetallic alloy based on Ni₃Al compound for turbine blades gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 09, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
5. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaev M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 09, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
6. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaev M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 2. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 09, 2024). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-2-3-22.
7. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Matuszewski K., Müller A., Ritter N., Retting R., Kurzydłowski K.J., Singer R.F. On the thermodynamics and kinetics of TCP phase precipitation in Re- and Ru-containing Ni-base superalloys. *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 8, pp. 1127–1133.
9. Matuszewski K., Retting R., Singer R.F. The effect of Ru on precipitation of two topologically close packed phases in Re-containing Ni base superalloys: quantitative FIB-SEM investigation and 3D image modeling. *MATEC Web of Conferences*, 2014, vol. 14, art. 09001. DOI: 10.1051/mateconf/20141409001.
10. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L. Computer-aided design of a heat-resistant nickel alloy of the fourth generation for single-crystal gas turbine blades. *Foundry heat-resistant alloys. Effect of S.T. Kishkin*. Moscow: Nauka, 2006, pp. 98–115.
11. Min P.G., Vadeev V.E. The development and introduction into serial production of the new superalloy VZhL125 for the advanced aviation engines vanes. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 09, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-3-14.
12. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1925, vol. 60, pp. 305–383.
13. Stockbarger D.C. The production of large single crystals of lithium fluoride. *Review of Scientific Instruments*, 1936, vol. 7, pp. 133–136.
14. Giamei A.F., Tschinkel J.G. Liquid Metal Cooling: A New Solidification Technique. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7A, pp. 1427–1434.
15. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. Development of technologies and equipment for producing blades of the hot path of gas turbine engines from superalloys with directional and single-crystal structure. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 11, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.

16. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. On the directional crystallization of heat-resistant alloys using a cooler. *Liteynoe proizvodstvo*, 2011, no. 5, pp. 36–39.
17. Gerasimov V.V., Morozova G.I., Tarasova I.M. On the chemical nature of «boils» in the production of single-crystalline blades from heat-resistant nickel alloys. *Tekhnologiya metallov*, 2000, no. 7, pp. 7–8.
18. Kolyadov E.V., Visik E.M., Shurygin V.D. Equipment for cleaning crystallizers of directional crystallization plants. *Liteynoe proizvodstvo*, 2023, no. 1, pp. 33–36.
19. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Bazhenov V.E., Koltygin A.V. Computer modeling of temperature distribution on the surface of the mold and inside the casting during high-gradient directional crystallization. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 2017, no.4, pp. 53–61.
20. Pikunov M.V. *Melting of metals. Crystallization of alloys. Hardening of castings*. Moscow: MISIS, 2005, 414 p.
21. Echin A.B. *The influence of temperature gradient and crystallization rate on the structure and properties of monocrystalline Re and Ru containing heat-resistant alloys in relation to high-gradient technology for casting gas turbine engine blades*: thesis, Cand. Sc. (Tech). Moscow: VIAM, 2016, 135 p.

Информация об авторах

Бондаренко Юрий Александрович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сурова Валентина Алексеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Колодяжный Михаил Юрьевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yuri A. Bondarenko, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Mikhail Yu. Kolodyazhny, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.03.2024.
The article was submitted 13.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.03.2024.

Научная статья

УДК 669.017.165:669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-18-32

ЛИКВАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ ОРТО-СПЛАВАХ И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Р.С. Исламов¹, А.В. Новак¹, Л.Ю. Авиловчев¹, Е.Б. Алексеев¹

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

Аннотация. Рассмотрены ликвационные дефекты слитков из интерметаллидных титановых сплавов на основе орто-фазы (Ti_2AlNb), полученных методом вакуумно-дугового переплава. Приведены методы устранения дефектов ликвационного происхождения в титановых, никелевых и ниобий-титановых сплавах, которые можно применять для выплавки качественных слитков из интерметаллидных титановых орто-сплавов. На основании результатов исследования влияния гомогенизирующей термической обработки на химическую однородность сплава Ti-1023 сделан вывод о необходимости проведения аналогичных работ для слитков из орто-сплавов.

Ключевые слова: титан, интерметаллидные Ti_2AlNb сплавы, ликвационные дефекты, вакуумно-дуговой переплав, гомогенизирующая термическая обработка

Для цитирования: Исламов Р.С., Новак А.В., Авиловчев Л.Ю., Алексеев Е.Б. Ликвационные дефекты в интерметаллидных титановых орто-сплавах и методы их устранения // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-18-32.

Scientific article

LIQUATION DEFECTS IN INTERMETALLIC TITANIUM ORTHO-ALLOYS AND METHODS FOR THEIR ELIMINATION

R.S. Islamov¹, A.V. Novak¹, L.Yu. Avilochchev¹, E.B. Alekseev¹

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 segregation defects of ingots of intermetallic titanium alloys based on the ortho-phase (Ti_2AlNb), obtained by vacuum-arc melting, are considered. Methods for eliminating similar defects of segregation origin in titanium, nickel and niobium-titanium alloys, the use of which is possible for the smelting of high-quality ingots from intermetallic titanium ortho-alloys are presented. Based on the results of a study of the effect of homogenizing heat treatment on the chemical homogeneity of Ti-10V-2Fe-3Al alloy samples, it was concluded that similar work is necessary for ortho-alloy ingots.

Keywords: titanium, intermetallic Ti_2AlNb alloys, liquation defects, vacuum-arc remelting, homogenizing heat treatment

For citation: Islamov R.S., Novak A.V., Avilochchev L.Yu., Alekseev E.B. Liquation defects in intermetallic titanium ortho-alloys and methods for their elimination. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-18-32.

Введение

В связи с повышением требований к техническим характеристикам двигателей и конструкций летательных аппаратов возрастает необходимость использования новых материалов [1–3]. Титановые сплавы широко применяют для создания современной авиационной техники. Для деталей и узлов, работающих при температурах до 600 °С, успешно используются жаропрочные псевдо- α - и ($\alpha+\beta$)-титановые сплавы. Дальнейшее увеличение температуры эксплуатации возможно за счет применения сплавов на основе орто-фазы (Ti_2AlNb), обладающих высокой прочностью, жаропрочностью и жаростойкостью [4, 5].

Основным фактором, сдерживающим внедрение сложнолегированных орто-сплавов в серийное производство, является сложность получения качественных слитков. Высокое содержание тугоплавких элементов и значительное различие температур плавления основных компонентов (титана, алюминия и ниобия) делает орто-сплавы склонными к ликвации [6, 7]. Кроме того, формирование участков с химической неоднородностью в процессе затвердевания слитков при вакуумно-дуговом переплаве (ВДП) приводит к образованию ликвационных дефектов, которые наблюдаются как в титановых, так и в других металлических сплавах [8–10]. Образовавшиеся дефекты сохраняются в деформированных полуфабрикатах, не обнаруживаются традиционными методами неразрушающего контроля, могут привести к существенному изменению микроструктуры и механических свойств сплава.

К ликвации склонны все сплавы, которые кристаллизуются в интервале температур [11], поскольку при затвердевании образуется двухфазная область, включающая твердую и жидкую фазы с различным содержанием легирующих компонентов. Если химический элемент имеет более высокую растворимость в жидком металле, то его содержание в образующейся при кристаллизации твердой фазе будет меньше, чем в жидкой. Для оценки склонности сплава к ликвации используют фазовые диаграммы, характеристикой которых могут служить равновесные коэффициенты распределения легирующих элементов (K_p) и температура ликвации (ΔT_s) [10, 12, 13].

Коэффициент K_p определяется отношением концентраций легирующих элементов в твердой (C_s) и жидкой (C_L) фазе на границе раздела фаз:

$$K_p = \frac{C_s}{C_L}.$$

Отклонения коэффициента K_p от единицы в большую или меньшую сторону приводят к увеличению степени ликвации.

Температура ликвации характеризует ширину двухфазной зоны, в диапазоне которой образуются ликвационные дефекты:

$$\Delta T_s = - \sum_i m_i C_i \frac{1 - K_i}{K_i},$$

где m_i – наклон линии ликвидус на фазовой диаграмме титана и i -го элемента; C_i – концентрация i -го элемента в сплаве; K_i – равновесный коэффициент распределения i -го элемента. Суммирование ведется по всем элементам, входящим в состав сплава.

В зависимости от размера области, в которой возникает различие концентраций компонентов, ликвацию разделяют:

- на внутрикристаллическую (в пределах кристаллического зерна – макрозерна);
- дендритную (в пределах дендритной ячейки);
- зональную (во всем слитке).

Технология производства слитков должна учитывать все особенности орто-сплавов во избежание получения ярко выраженной ликвации, которая может привести к снижению уровня свойств или разрушению изделия при эксплуатации.

В данной статье приведены результаты опубликованных работ, посвященных исследованию ликвационных дефектов в слитках из различных сплавов и методам их устранения с целью возможного применения данных подходов при выплавке слитков из интерметаллидных титановых орто-сплавов повышенного качества.

Ликвационные дефекты в орто-сплавах

В работах [14, 15] исследованы ликвационные дефекты в крупногабаритных промышленных слитках из интерметаллидных титановых орто-сплавов ВТИ-4 и ВИТ1, полученных методом ВДП. Группа исследователей под руководством Е.Н. Кондрашова установила наличие трех видов ликвационных дефектов: древовидные полосы, светлые полосы-шнуры и ликвационные пятна.

Ликвационный дефект в виде древовидной полосы представляет собой ободок, напоминающий годовое кольцо дерева в поперечном сечении. Наиболее часто древовидные полосы возникают в нижней части слитка, полученного методом ВДП. Такой тип дефекта характерен для серийных титановых сплавов Ti-6246, BT3-1 и Ti-64, выплавленных при повышенной силе тока. В слитке из сплава ВТИ-4 данный дефект обнаружен вблизи периферии в области, соответствующей донной части (рис. 1). Для сплава Ti-6246 появление древовидной ликвации связано с медленным продвижением или остановкой фронта затвердевания в условиях формирования плоской структуры кристаллизации. В слитке из сплава ВТИ-4 этот дефект обусловлен аналогичной причиной, поскольку он также выплавлен при высокой силе тока [14].

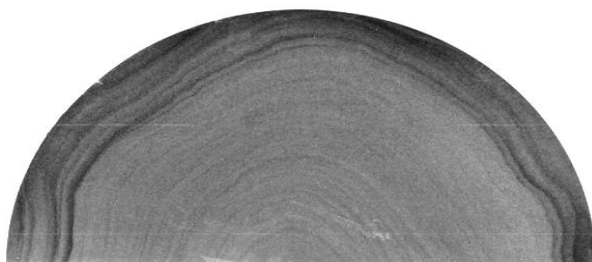


Рис. 1. Древовидные полосы в слитке из сплава ВТИ-4 [14]

Авторы статьи [14] отмечают, что устранение древовидных дефектов как в традиционных титановых сплавах, так и в никелевом сплаве Inconel 718 достигается отработкой технологии плавления. Равномерного перемещения фронта затвердевания (включая отсутствие его остановок) можно достичь за счет автоматического режима плавления при постоянных значениях дугового зазора и массовой скорости плавления.

Ликвационные шнуры рассмотрены на примере слитка размером $\varnothing 420 \times 600$ мм из интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ1 [15]. Светлые ликвационные полосы-шнуры, для которых выявлено пониженное содержание Nb и повышенное содержание Al, обнаружены вблизи периферийной зоны слитка из сплава ВИТ1 (рис. 2). Отмечено сходство макроструктур ликвационных шнуров в слитках из орто-сплава ВИТ1 и титанового сплава Ti-1023.

Для борьбы с подобными дефектами в сплаве Ti-1023 сотрудники ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» разработали программу численного моделирования SimuVAR, позволяющую корректировать параметры ВДП. С помощью моделирования, опирающегося на определение теплофизических свойств и параметров граничных условий ВДП интерметаллидных титановых орто-сплавов ВТИ-4 и ВИТ1, появляется возможность устранить ликвационные шнуры в слитках из данных сплавов.

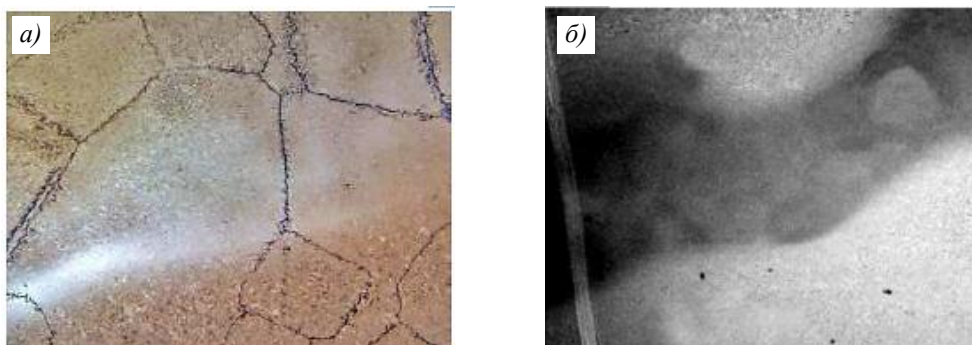


Рис. 2. Микроструктуры светлой полосы-шнура в слитке из сплава ВТ1, полученные с помощью оптического (а) и растрового электронного (Z-контраст) (б) микроскопов. Ширина снимка составляет 2,73 мм [15]

Ликвационные пятна диаметром < 3 мм обнаружены в центральной по высоте части слитка из сплава ВТИ-4 [14]. При анализе макроструктуры можно отметить равномерное распределение пятен по всему поперечному сечению слитка и уменьшение их размера от центра к периферии (рис. 3). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что содержание элементов внутри ликвационного пятна не соответствует составу сплава ВТИ-4. Наблюдается отклонение содержания Al, Zr, Mo и Si в основном металле и ликвационном пятне, но наиболее заметна ликвация по Nb, которая достигает 5 % (по массе). Данный вид дефектов в орто-сплавах подобен β -флекам в традиционных титановых сплавах и дефектам типа «веснушки» в никелевых сплавах и обусловлен прямой ликвацией, когда перераспределение химических элементов соответствует равновесным бинарным диаграммам. Вследствие этого методы борьбы с дефектами типа «веснушки» в сплавах Inconel и β -флеками в титановых сплавах можно использовать для устранения ликвационных пятен в интерметаллидных титановых орто-сплавах. Одним из возможных решений может быть поиск оптимального значения силы тока, при котором минимизируется число Рэлея (Ra), описывающее отношение подъемной силы к силам капиллярности [14, 16].

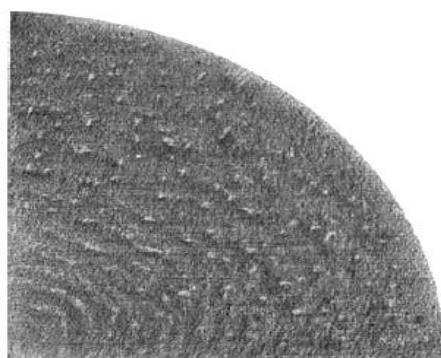


Рис. 3. Ликвационные пятна, обнаруженные в слитке из сплава ВТИ-4 [14]

Отдельно следует отметить возможность образования дефектов в виде тугоплавких включений в слитках из интерметаллидных титановых орто-сплавов, причиной которого может быть введение в чистом виде таких элементов, как Nb, Mo, W, Ta. Решение этой проблемы носит технический характер, связано с грамотным выбором шихтовых материалов и необходимого количества переплавов. Одним из возможных способов является применение гарнисажных дуговых печей, которые обеспечивают осаждение на

дно и последующее «вмерзание» в гарнисажный слой нерастворившихся тугоплавких лигатур. Для устранения такого рода дефектов можно рассмотреть возможность применения электронно-лучевого и плазменно-дугового способа выплавки слитков [17, 18]. Однако в данной статье внимание на этом не акцентировано.

Таким образом, можно сделать вывод, что для достижения высокого качества слитков из интерметаллидных титановых орто-сплавов, полученных методом ВДП, необходимо детально исследовать как причины, так и условия образования ликвационных дефектов. Как отмечено ранее, данные дефекты характерны не только для титановых сплавов, но и для сплавов других систем. Это позволяет применять для орто-сплавов методы устранения химической неоднородности, разработанные для других сплавов.

Ликвационные дефекты и способы их устранения в титановых, никелевых и ниобий-титановых сплавах

В работах [19, 20] исследован дефект сегрегации, известный в промышленности как β -флук и встречающийся в большинстве β -, псевдо- β - и $(\alpha + \beta)$ -титановых сплавов. Он характерен для слитков из сплавов ВТЗ-1, Ti-17, Ti-1023 и представляет собой локальные участки с повышенным содержанием β -стабилизирующих элементов. В производстве данные дефекты можно выявить в ходе травления, используемого при контроле качества слитков. Распределение β -флюков по слитку, как правило, имеет V-образную форму в центральной части, что аналогично распределению, наблюдаемому в никелевом сплаве Inconel 718. Следует отметить, что β -флеку снижают уровень механических свойств сплава, в частности они приводят к уменьшению удлинения при растяжении. При изучении микроструктуры выявлено, что β -флеку стали местами зарождения трещин в сплаве Ti-17 и привели к сокращению срока службы детали. В титановых сплавах, которые плавятся при низких скоростях, β -флеку образуются так же, как и дефекты типа «веснушки» в никелевых сплавах [19, 20]. Другой механизм реализуется в результате эффекта «кристаллического дождя» [20], наблюдаемого в стальных слитках. Данные механизмы не являются взаимоисключающими и могут работать одновременно. Для решения проблемы появления дефектов типа «веснушки» и β -флюков при производстве слитков большого диаметра из промышленных сплавов исследователи предлагают [19–21] использовать число Рэлея. Данный показатель учитывает теплофизические характеристики материала, размер двухфазной области «расплав–твердая фаза», технологические параметры процесса ВДП и характеризует вероятность образования дефектов этой природы в затвердевающей структуре. Установлено, что образование β -флюков наиболее вероятно при $Ra > 1$.

С помощью программного обеспечения Meltflow VAR в работе [20] рассчитано распределение значений числа Рэлея по сечению слитков из сплава Ti-1023 диаметром 580 мм, полученных при разной скорости плавления (рис. 4). Обнаружено, что при низкой скорости (4 кг/мин) вероятность образования β -флюков крайне мала. Повышение скорости до 15 кг/мин приводит к появлению ликвационных дефектов практически по всему периметру слитка, за исключением донной области, вследствие интенсивного теплоотвода. При средней скорости плавления (8 кг/мин) β -флеку появляются в верхней и центральной части слитка. Это свидетельствует о необходимости соответствующего снижения скорости плавления по мере постепенного увеличения размера слитка для уменьшения вероятности образования дефектов. Реализовать данную схему выплавки в промышленности можно, используя программируемую скорость плавления при ВДП. Однако следует учитывать, что для полного устранения дефектов необходима очень низкая скорость плавления, которая является неприемлемой для изготовления слитка с поверхностью, пригодной дляковки.

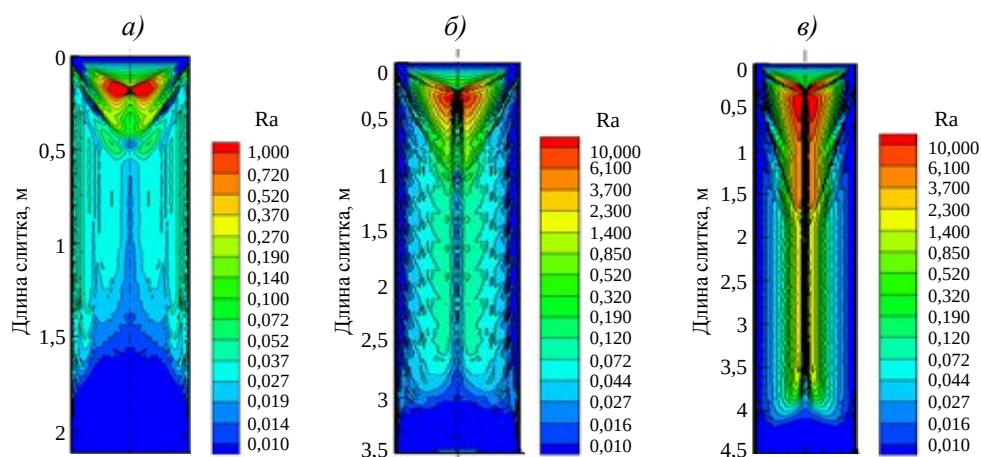


Рис. 4. Расчетная картина распределения значений числа Рэлея (Ra) в слитках из сплава Ti-1023, полученных методом вакуумно-дугового переплава при скорости плавления 4 (а), 8 (б) и 15 кг/мин (в) [20]

Кроме того, в работе [20] показано, что образование β -флеков в зонах со значением Ra , близким к 1, связано с нестабильным процессом плавления из-за регулярного перемещения дуги или изменения режима течения и/или условий теплопередачи. По мнению авторов, решение данной проблемы заключается в разработке процесса, в котором подвод энергии и условия затвердевания слитка не связаны между собой. Такой процесс обеспечит достаточную мощность для достижения необходимого качества поверхности слитка и высокие температурные градиенты для его затвердевания. К таким процессам можно отнести электронно-лучевую плавку с холодным подом и плазменную дуговую плавку. Первый способ в настоящее время используется для производства сплава Ti-64, но следует отметить его существенный недостаток: значительное выгорание легкоплавких элементов в ходе плавления. С механической точки зрения второй способ является сложным, и поэтому широко не используется.

В работе [21] изучены дефекты типа «веснушки» в слитке из сплава системы Nb–Ti диаметром 500 мм, изготовленном методом ВДП. Химический состав дефектов, обнаруженных в верхней части слитка, и основного металла значительно различается: содержание Ti в дефектах больше на 7 % (по массе), чем в матрице. В качестве критерия вероятности возникновения дефектов типа «веснушки» выбрано число Рэлея, расчет которого, как и в предыдущем примере, выполнили с помощью программного обеспечения Meltflow VAR. Моделирование проводили для трех различных режимов ВДП (рис. 5). Для процессов 2 и 3 значения Ra имеют меньший разброс, ярко выраженные «опасные» зоны отсутствуют. В соответствии с результатами моделирования процесс ВДП оптимизирован, получен бездефектный слиток. Можно сделать вывод об эффективности применения данного критерия для борьбы с подобными ликвационными дефектами.

Для моделирования технологических процессов, включая литье и ВДП, разработано множество программных пакетов, которые позволяют описать большое количество физических явлений. Однако для их использования необходима информация о параметрах сплавов, которую зачастую сложно получить. Данные программы специфичны, требуют значительных вычислительных ресурсов и высокой квалификации персонала. Поэтому авторы публикации [22] поставили задачу – разработать простой инструмент, который за короткое время позволит оценить влияние технологических параметров на динамику изменения характеристик слитка.

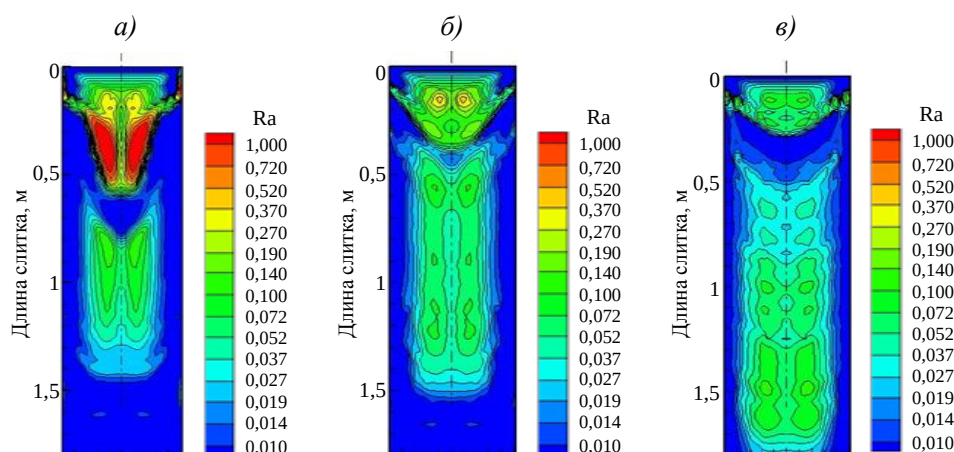


Рис. 5. Результаты моделирования значений числа Рэлея (Ra) для процессов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) [21]

Для разработки условий окончательного переплава сплава ВТЗ-1 создана математическая модель расчета температурного поля слитка при ВДП, чтобы исключить образование дефектов сегрегации. На основании рентгенограммы рассчитана морфологическая карта для сплава ВТЗ-1, на которой отражено расположение β -флеков, образующихся при высоких значениях силы тока в определенных зонах слитка после окончательного переплава (рис. 6).

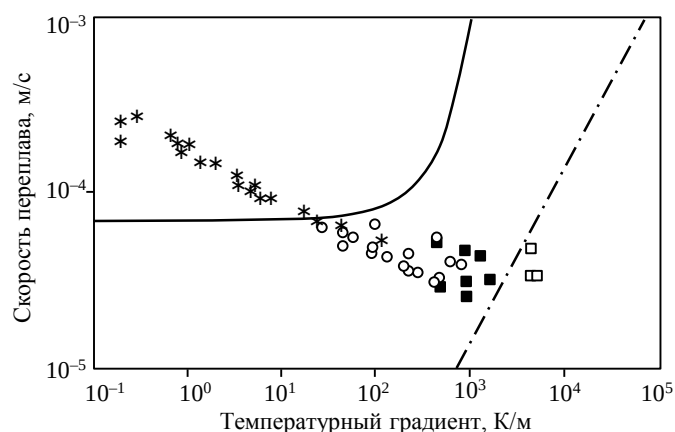


Рис. 6. Морфологическая карта для сплава ВТЗ-1 [22]: * – плавающие (равноосные) дендриты; O – направленные (столбчатые) дендриты; ■ – дендритные ячейки; □ – плоский фронт; кривые – переходы для различных морфологических структур

При разработке процесса ВДП необходимо выбирать значения силы тока таким образом, чтобы ни одна из зон слитка не находилась в «опасной» области морфологической карты, содержащей β -флеки. Кроме того, необходимо учитывать, что чем меньше продолжительность локального затвердевания (Local Solidification Time – LST), тем меньше степень зональной ликвации. Используя разработанную математическую модель, авторы работы [22] установили зависимость LST от силы тока дуги для квазистационарных условий переплава (рис. 7). Зависимость имеет локальный минимум, а сила тока, соответствующая минимальному значению LST, обеспечивает отсутствие β -флеков.

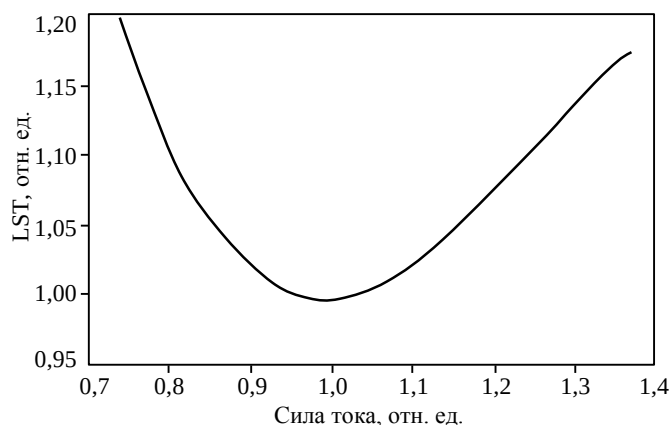


Рис. 7. Зависимость продолжительности локального затвердевания (LST) от силы тока [22]

Используя данные морфологической карты и подобрав силу тока, соответствующую минимальному значению LST, выплавили слиток, из которого изготовили биллеты диаметром 150 мм. Исследования показали отсутствие макросегрегаций и β -флеков в биллетах. Данный пример подтвердил возможность использования созданной тепловой математической модели для получения информации о динамике затвердевания слитка при ВДП и устранения ликвационных дефектов.

В работе [23] исследовано влияние осевого магнитного поля (Axial Magnetic Field – AMF) на процесс затвердевания слитка из никелевого сплава состава Ni–5,8Al–15,2Ta диаметром 254 мм при ВДП. Для этого разработана трехмерная полноразмерная переходная модель, предсказывающая возникновение дефектов сегрегации, и исследованы режимы выплавки при интенсивности магнитного поля 0; 0,005 и 0,01 Тл. Установлено, что увеличение силы перемешивания, создаваемой AMF, приводит к увеличению глубины ванны расплава. Для оценки общей степени сегрегации растворенного вещества использована усредненная по объему степень сегрегации. Выявлено, что по мере увеличения интенсивности AMF с 0 до 0,005 Тл степень сегрегации снижается значительно (на 24,13 %), а дальнейшее повышение до 0,01 Тл приводит к снижению степени сегрегации всего на 1,96 % (рис. 8).

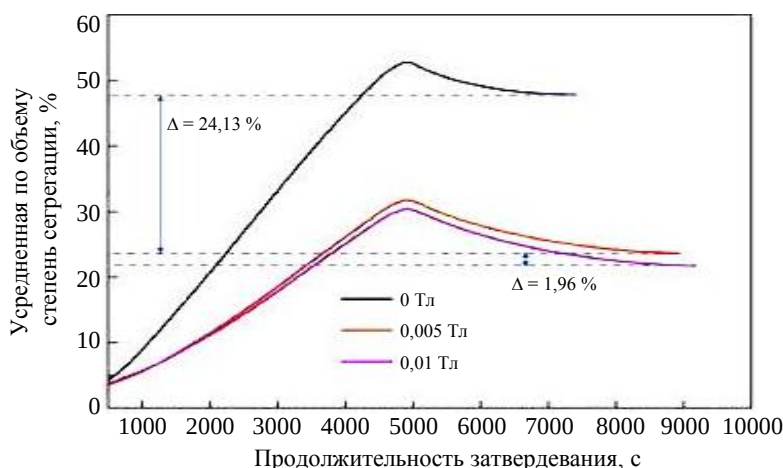


Рис. 8. Изменение усредненной по объему степени сегрегации в процессе затвердевания при различной интенсивности осевого магнитного поля [23]

Для дальнейшей оценки влияния AMF на процессы затвердевания использованы усредненные по объему слитка значения LST и расстояния между дендритными осями II порядка (Secondary Dendrite Arm Spacing – SDAS). Установлено, что применение AMF приводит к уменьшению обоих параметров. При отсутствии AMF значения LST и SDAS составляют 1088 с и 190 мкм; при использовании AMF интенсивностью 0,01 Тл: 890 с и 182 мкм соответственно (рис. 9). Следовательно, можно сделать вывод, что применение AMF позволяет значительно улучшить металлургическое качество слитка, однако следует отметить необходимость рационального подбора интенсивности AMF, поскольку с ее увеличением эффект становится менее выраженным.

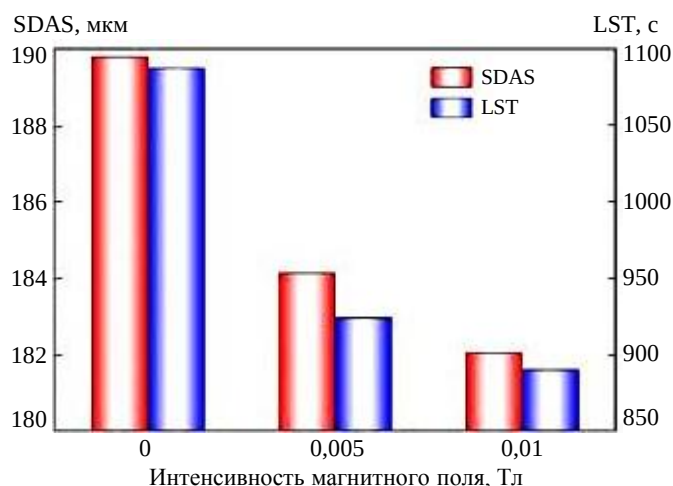


Рис. 9. Продолжительность локального затвердевания (LST) и расстояние между дендритными осями II порядка (SDAS) при различной интенсивности осевого магнитного поля после затвердевания [23]

Как отмечено ранее, для получения качественного слитка необходимо обеспечить высокую точность технологических параметров заданного режима плавления. В работе [24] продемонстрирован один из возможных вариантов реализации такого подхода. Специалисты ПАО «Корпорация ВСПМО-АВИСМА» регулируют величину дугового зазора между расходуемым электродом и ванной расплава при ВДП, изменяя различные показатели процесса: среднее напряжение, массовую скорость плавления и специальные сигналы. При проведении исследований возникла проблема, связанная со сложностью регулирования дугового зазора при небольшой силе тока. В рамках экспериментальных работ по поиску нового сигнала для регулирования процесса установлено, что при частоте снятия сигнала 40 кГц возникают отрицательные значения напряжения (напряжения с обратной полярностью) (рис. 10). Продолжительность («ширина») отрицательных импульсов чувствительна к изменению величины дугового зазора. Наиболее информативные импульсы отбирали в соответствии с распределением Вейбулла. Полученный сигнал Θ для автоматического регулирования дугового зазора позволяет рассчитать его величину с точностью ± 2 усл. ед.

Таким образом, сравнивается фактическое значение межэлектродного зазора с требуемой величиной и формируется сигнал управления приводом перемещения расходуемого электрода. Экспериментальная зависимость сигнала Θ от длины дугового зазора показана на рис. 11. При больших значениях дугового зазора (>30 усл. ед.) для управления печью сигнал Θ неприменим, так как не позволяет значимо различать значения. В этом случае могут происходить «растягивание» и переход горения с дуги на

медный кристаллизатор, что в свою очередь приведет к взрыву. Применение сигнала Θ позволяет контролировать величину дугового зазора между расходуемым электродом и ванной расплава, а также автоматизировать этот процесс, исключив человеческий фактор.

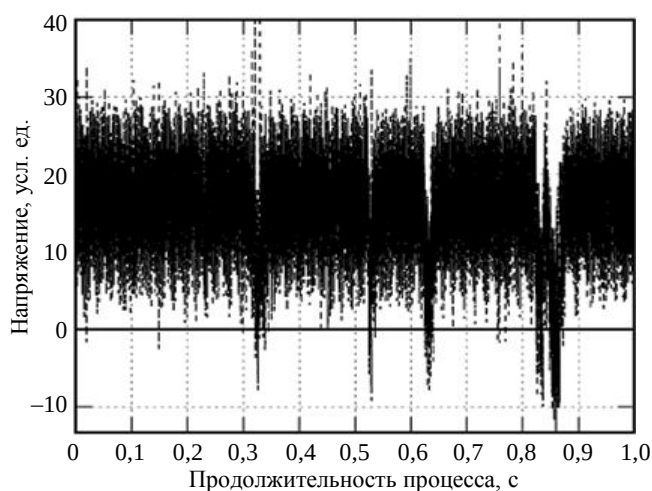


Рис. 10. Зависимость напряжения от продолжительности процесса [24]

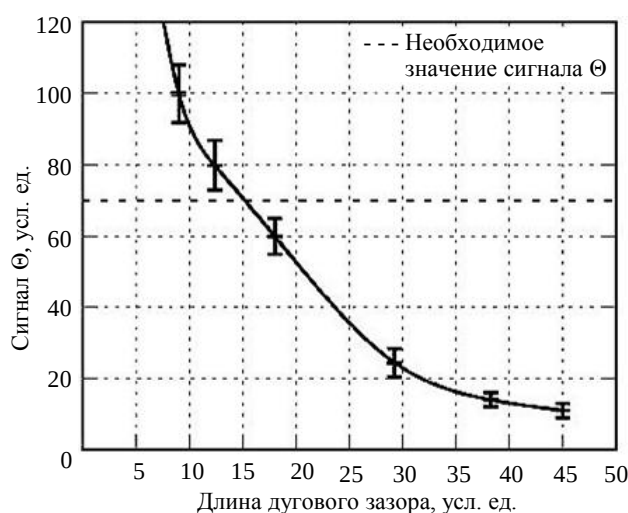


Рис. 11. Зависимость сигнала Θ от длины дугового зазора [24]

Получение качественных и бездефектных слитков является ключевой задачей и основой как для успешного внедрения новых материалов, так и использования серийных сплавов для изготовления ответственных деталей авиационно-космической техники. Качество выплавляемых слитков оказывает непосредственное влияние на эксплуатационные свойства деталей и изделий, поэтому соблюдение технологических режимов при производстве слитков является чрезвычайно важным.

Однако нужно признать, что в силу различных обстоятельств не всегда удастся полностью устранить ликвационные дефекты, которые в значительной мере проявляются на сложнолегированных сплавах и крупногабаритных промышленных слитках большого диаметра. Помимо технологических решений для отработки параметров плавления необходимо применять дополнительную операцию – гомогенизацию выплавленных слитков. Если первые решения направлены на недопущение образования ликвационной неоднородности в выплавляемых слитках, то вторые – призваны нивелировать

последствия и максимально устранить дефекты в уже выплавленных слитках. Гомогенизация как вид термической обработки нашла применение в производстве традиционных титановых [25, 26] и орто-сплавов [27, 28].

В работе [25] исследовано влияние гомогенизирующей термической обработки на распределение Fe в крупногабаритных слитках из сплава Ti-1023 в масштабе зерен. Слиток размером $\varnothing 360 \times 1300$ мм выплавлен методом ВДП. В рамках исследования из центральной части слитка вырезан темплет, из которого изготовлено четыре образца размером $\varnothing 30 \times 10$ мм (рис. 12). Гомогенизацию проводили при температурах 1050, 1100, 1150 и 1200 °C в течение 12 ч с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры.

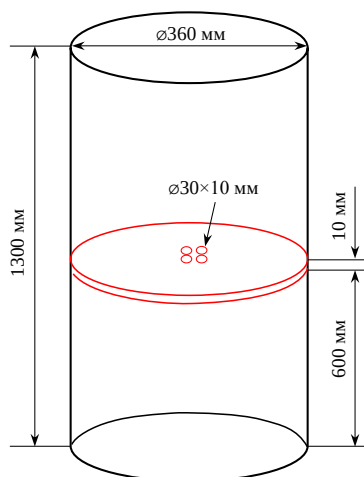


Рис. 12. Схема отбора образцов из слитка, изготовленного из сплава Ti-1023 [25]

В результате гомогенизации в течение 12 ч при температуре 1200 °C достигнут наилучший результат: отклонение содержания Fe в слитке составило 0,4–3,8 %.

После подбора оптимальной температуры проведены дополнительные исследования влияния продолжительности отжига на распределение Fe. Установлено, что в результате гомогенизационной выдержки в течение 24 ч при температуре 1200 °C содержание железа в зернах сплава Ti-1023 может достигать практически полной однородности (рис. 13).

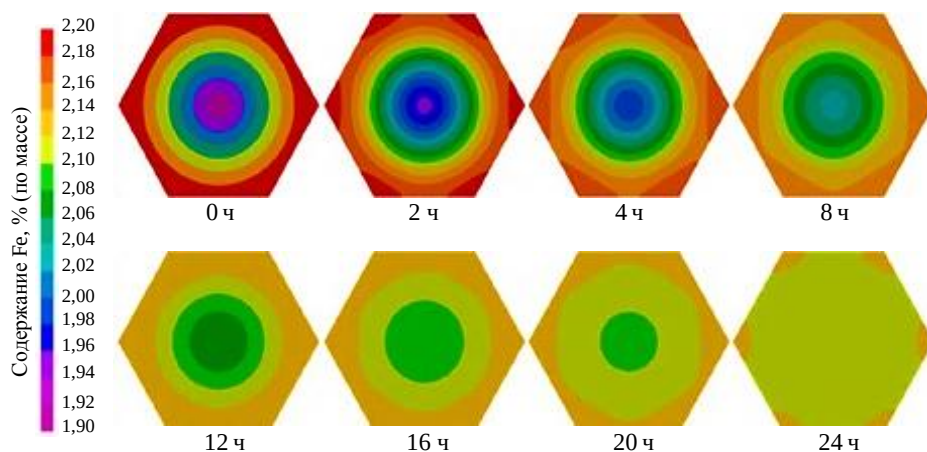


Рис. 13. Распределение содержания Fe в зерне сплава Ti-1023 в результате гомогенизации при температуре 1200 °C [25]

Таким образом, на примере образцов сплава Ti-1023 показано, что проведение гомогенизирующей термической обработки при оптимальной температуре нагрева и продолжительности выдержки способствует повышению однородности литого материала. За счет гомогенизирующей термической обработки аналогично можно повысить химическую однородность слитков из интерметаллидных титановых орто-сплавов. Поэтому в дальнейшем необходимы постановка и проведение описанных работ для орто-сплавов.

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

Заключения

Ликвационные дефекты в слитках, изготовленных из интерметаллидных титановых орто-сплавов ВТИ-4 и ВТИ1 методом ВДП, подобны аналогичным дефектам, встречающимся в титановых, никелевых и ниобий-титановых сплавах, поэтому для их устранения можно успешно применять отработанные на других материалах методы.

Устранение ликвационных дефектов в виде древовидных полос достигается отработкой технологии плавления, обеспечивающей равномерное перемещение фронта затвердевания (исключая прерывание плавления) за счет ведения плавки в автоматическом режиме при постоянных значениях дугового зазора и массовой скорости плавления.

Для устранения ликвационных шнуров в ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА» разработана программа численного моделирования SimuVAR, учитывающая теплофизические свойства сплава и граничные условия процесса ВДП, которая успешно применяется для сплава Ti-1023.

Для борьбы с ликвационными пятнами (β -флеки в титановых сплавах и дефекты типа «веснушки» в никелевых сплавах) одним из возможных решений может быть поиск оптимальной силы тока, при которой минимизируется число Рэлея: чем меньше Ra , тем ниже вероятность образования дефекта. Необходимы также детальное изучение влияния AMF, построение морфологических карт расположения дефектов и снижение величины LST.

В качестве дополнительного метода снижения ликвационной неоднородности в уже выплавленных слитках может применяться гомогенизирующая термическая обработка. Исследования сплава Ti-1023 показывают, что повышение температуры нагрева до 1200 °C и продолжительности выдержки до 24 ч способствует значительному выравниванию содержания железа в пределах одного зерна.

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. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А., Нарский А.Р. Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов // Вопросы материаловедения. 2020. № 4 (104). С. 64–78.
4. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Авилов Л.Ю. Интерметаллидное соединение Al_xTi – перспективный материал для повышенных температур (обзор). Часть 1. Кристаллическая структура и свойства интерметаллидного соединения Al_2Ti // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-28-43.

5. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Исламов Р.С. Интерметаллическое соединение Ti_2AlNb – перспективный материал для авиационной и космической техники. Часть 1. Кристаллическая структура и фазовые превращения // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-42-61.
6. Оглодков М.С., Дуюнова В.А., Ночовная Н.А., Иванов В.И., Авилов Л.Ю. Особенности технологии изготовления деформированных заготовок из интерметаллидного сплава ВИТ1 для деталей газотурбинного двигателя // *Труды ВИАМ*. 2021. № 12 (106). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-3-13.
7. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
8. Аношкин Н.Ф. Зональная химическая неоднородность слитков. М.: Металлургия, 1976. 239 с.
9. Швед Ф.И. Слиток вакуумного дугового переплава. Челябинск: Издательство Татьяны Лурье, 2009. 428 с.
10. Kondrashov E.N., Rusakov K.A., Shchetnikov N.V., Leder M.O. Segregation defects in VAR titanium alloys. I. General defects // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. No. 1. P. 13–20. DOI: 10.1134/S0036029522060118.
11. Бибииков Е.Л., Ильин А.А. Процессы кристаллизации и затвердевания: учеб. пособие. М.: Альфа-М, 2013. 352 с.
12. Курц В., Фишер Д.Д. Фундаментальные основы затвердевания. Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2013. 300 с.
13. Kondrashov E.N., Tarenkova N.Yu., Maksimov A.Yu., Kornilova M.A. Study of the crystallization morphology of VT3-1 Alloy during VAR // *Journal of Engineering Thermophysics*. 2009. Vol. 18. No. 1. P. 80–84. DOI: 10.1134/S1810232809010111.
14. Кондрашов Е.Н., Русаков К.А., Ледер М.О. и др. Ликвационные дефекты в сплаве ВТИ-4 // *Электрометаллургия*. 2020. № 7. С. 28–32. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-7-28-32.
15. Ледер М.О., Кондрашов Е.Н., Русаков К.А. и др. Ликвационные дефекты в орто-сплавах ВТИ-4 и ВИТ1 // *Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Современные достижения в области создания перспективных сплавов и покрытий для авиационной и космической техники»*. М.: ВИАМ, 2021. С. 159–170.
16. Auburtin P., Cockcroft S.L., Mitchell A., Schmalz A.J. Center Segregation. Freckles and Development Directions for Niobium-Containing Superalloys // *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. 1997. P. 47–54. DOI: 10.7449/1997/SUPERALLOYS_1997_47_54.
17. Mitchell A. Melting, Casting and Forging Problems in Titanium Alloys // *Materials Science & Engineering A*. 1998. Vol. 243. P. 257–262. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00810-1.
18. Cen M.J., Liu Y., Chen X. et al. Inclusions in melting process of titanium and titanium alloys // *China Foundry*. 2019. Vol. 16. No. 9. P. 223–231. DOI: 10.1007/s41230-019-9046-1.
19. Mitchell A., Kawakami A., Cockcroft S. Beta fleck and segregation in titanium alloy ingots // *High Temperature Materials and Processes*. 2006. Vol. 25. P. 337–349. DOI: 10.1515/HTMP.2006.25.5-6.337.
20. Kelkar K., Mitchell A. Beta Fleck formation in Titanium Alloys // *MATEC Web of Conferences*. Nantes: EDP Sciences, 2020. Vol. 321 (2). Art. 10001. DOI: 10.1051/mateconf/202032110001.
21. Shang J.J., He Y.S., Yang C. et al. Freckles pattern and microstructure feature of Nb–Ti alloy produced by vacuum arc remelting // *MATEC Web of Conferences*. 2020. Vol. 321 (2). Art. 10009. DOI: 10.1051/mateconf/202032110009.
22. Kondrashov E.N., Leder M.O., Maksimov A.Yu. Simulation on the VT3-1 Alloy Ingot Solidification during VAR // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. Vol. 2018. Is. 12. P. 1114–1120. DOI: 10.1134/S003602951812008X.
23. Cui J., Li B., Liu Z. et al. Numerical investigation on the effect of axial magnetic field on metallurgical quality of ingots during vacuum arc remelting process // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 20 (3). P. 1912–1926. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.186.

24. Кондрашов Е.Н., Коновалов Л.В., Ледер М.О., Русаков К.А. Управление дуговым промежутком при ВДП слитков из сплава Ti-10V-2Fe-3Al на основе импульсов с обратной полярностью // *Электрометаллургия*. 2023. № 2. С. 10–16. DOI: 10.31044/1684-5781-2023-0-2-10-16.
25. Tong J.-B., Zhang C.-J., Chen J.-S. et al. Effects of Homogenization Heat Treatment on the Fe Micro-Segregation in Ti-1023 Titanium Alloy // *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 4911. DOI: 10.3390/ma16144911.
26. Shamblen C.E. Minimizing Beta Flecks in the Ti-17 Alloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1997. Vol. 28. P. 899–903. DOI: 10.1007/S11663-997-0017-3.
27. Zhou X., Fu L., Ge H. et al. Enhancement of tensile properties of Ti₂AlNb alloy added with Ta element // *Materials Letters*. 2022. Vol. 329 (4). P. 133233. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133233.
28. Kazantseva N.V., Lepikhin S.V. Study of the Ti–Al–Nb Phase Diagram // *The Physics of Metals and Metallography*. 2006. Vol. 102. No. 2. P. 169–180. DOI: 10.1134/S0031918X06080084.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
3. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhny M.Yu., Surova V.A., Narsky A.R. Prospects for the creation of high-temperature heat-resistant alloys based on refractory matrices and natural composites. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 4 (104), pp. 64–78.
4. Nochovnaya N.A., Ivanov V.I., Avilochev L.Yu. Intermetallic compound Al_xTi – are promising material for high elevated temperatures (review). Part 1. The crystalline structure and properties of the intermetallic compound Al₂Ti. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 03. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-28-43.
5. Nochovnaya N.A., Ivanov V.I., Alekseyev E.B., Islamov R.S. Intermetallic compound Ti₂AlNb – promising material for aviation and space technology. Part 1. Crystal structure and phase transformations. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-42-61.
6. Oglodkov M.S., Duyunova V.A., Nochovnaya N.A., Ivanov V.I., Avilochev L.Yu. Features of the technology manufacturing of deformed blanks from intermetallic alloys VIT1 for parts of the gas turbine engine. *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-3-13.
7. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 17, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
8. Anoshkin N.F. *Zonal chemical heterogeneity of ingots*. Moscow: Metallurgiya, 1976, 239 p.
9. Shved F.I. *Vacuum arc remelting ingot*. Chelyabinsk: Tatyana Lurie Publishing House, 2009, 428 p.
10. Kondrashov E.N., Rusakov K.A., Shchetnikov N.V., Leder M.O. Segregation defects in VAR titanium alloys. I. General defects. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, no. 6, pp. 553–558. DOI: 10.1134/S0036029522060118.
11. Bibikov E.L., Ilyin A.A. *Processes of crystallization and solidification: allowance*. Moscow: Alfa-M, 2013, 352 p.
12. Kurtz V., Fisher D.D. *Fundamentals of solidification*. Izhevsk: Institute of Computer Research, 2013, 300 p.
13. Kondrashov E.N., Tarenkova N.Yu., Maksimov A.Yu., Kornilova M.A. Study of the crystallization morphology of VT3-1 Alloy during VAR. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009, vol. 18, no. 1, pp. 80–84. DOI: 10.1134/s1810232809010111.
14. Kondrashov E.N., Rusakov K.A., Leder M.O. et al. Liquation defects in the VTI-4 alloy. *Elektrometallurgiya*, 2020, no. 7, pp. 28–32. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-7-28-32.

15. Leder M.O., Kondrashov E.N., Rusakov K.A. et al. Liquation defects in ortho-alloys VTI-4 and VIT1. All-Rus. Sci.-tech. conf. «Modern achievements in the field of creating advanced alloys and coatings for aviation and space technology». Moscow: VIAM, 2021, pp. 159–170.
16. Auburtin P., Cockcroft S.L., Mitchell A., Schmalz A.J. Center Segregation. Freckles and Development Directions for Niobium-Containing Superalloys. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, 1997, pp. 47–54. DOI: 10.7449/1997/SUPERALLOYS_1997_47_54.
17. Mitchell A. Melting, Casting and Forging Problems in Titanium Alloys. *Materials Science & Engineering A*, 1998, vol. 243, pp. 257–262. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00810-1.
18. Cen M.J., Liu Y., Chen X. et al. Inclusions in melting process of titanium and titanium alloys. *China Foundry*, 2019, vol. 16, no. 9, pp. 223–231. DOI: 10.1007/s41230-019-9046-1.
19. Mitchell A., Kawakami A., Cockcroft S. Beta fleck and segregation in titanium alloy ingots. *High Temperature Materials and Processes*, 2006, vol. 25, pp. 337–349. DOI: 10.1515/HTMP.2006.25.5-6.337.
20. Kelkar K., Mitchell A. Beta Fleck formation in Titanium Alloys. *MATEC Web of Conferences. Nantes: EDP Sciences*, 2020, vol. 321 (2), art. 10001. DOI: 10.1051/mateconf/202032110001.
21. Shang J.J., He Y.S., Yang C. et al. Freckles pattern and microstructure feature of Nb–Ti alloy produced by vacuum arc remelting. *MATEC Web of Conferences. Nantes: EDP Sciences*, 2020, vol. 321 (2), art. 10009. DOI: 10.1051/mateconf/202032110009.
22. Kondrashov E.N., Leder M.O., Maksimov A.Yu. Simulation on the VT3-1 Alloy Ingot Solidification during VAR. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, is. 12, pp. 1114–1120. DOI: 10.1134/S003602951812008X.
23. Cui J., Li B., Liu Z. et al. Numerical investigation on the effect of axial magnetic field on metallurgical quality of ingots during vacuum arc remelting process. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 20 (3), pp. 1912–1926. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.186.
24. Kondrashov E.N., Konovalov L.V., Leder M.O., Rusakov K.A. Control of the arc gap during VAR of Ti–10V–2Fe–3Al alloy ingots based on pulses with reverse polarity. *Elektrometallurgiya*, 2023, no. 2, pp. 10–16. DOI: 10.31044/1684-5781-2023-0-2-10-16.
25. Tong J.-B., Zhang C.-J., Chen J.-S. et al. Effects of Homogenization Heat Treatment on the Fe Micro-Segregation in Ti-1023 Titanium Alloy. *Materials*, 2023, vol. 16, p. 4911. DOI: 10.3390/ma16144911.
26. Shamblen C.E. Minimizing Beta Flecks in the Ti-17 Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, vol. 28, pp. 899–903. DOI: 10.1007/S11663-997-0017-3.
27. Zhou X., Fu L., Ge H. et al. Enhancement of tensile properties of Ti₂AlNb alloy added with Ta element. *Materials Letters*, 2022, vol. 329 (4), p. 133233. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133233.
28. Kazantseva N.V., Lepikhin S.V. Study of the Ti–Al–Nb Phase Diagram. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 2, pp. 169–180. DOI: 10.1134/S0031918X06080084.

Информация об авторах

Исламов Рустем Салаватович, техник 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Новак Анна Викторовна, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Авилочев Леонид Юрьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Алексеев Евгений Борисович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Rustem S. Islamov, Second Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna V. Novak, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Leonid Yu. Avilochev, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeniy B. Alekseev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.03.2024.
The article was submitted 13.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.03.2024.

Научная статья

УДК 669.715:669.018.62

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-33-49

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКОЙ ПРЕССОВАННЫХ ПОЛОС ИЗ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА В-1469

И. Бенариев¹, В.А. Романенко¹, М.Д. Пантелеев¹,
М.С. Оглодков¹, В.В. Овчинников², Е.В. Филонова¹

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», Москва, Россия; mospolytech@mospolytech.ru

Аннотация. Исследована микроструктура и механические свойства сварных соединений, полученных электронно-лучевой сваркой прессованных полос из высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии с применением термического анализа и термодинамического моделирования исследованы особенности структурно-фазового состояния материала в различных зонах сварного соединения. Изучено влияние скорости сварки на механические свойства и характер разрушения сварных швов.

Ключевые слова: алюминий-литиевые сплавы, система Al–Cu–Li, сплав В-1469, электронно-лучевая сварка, ликвационные трещины, дифференциальная сканирующая калориметрия

Для цитирования: Бенариев И., Романенко В.А., Пантелеев М.Д., Оглодков М.С., Овчинников В.В., Филонова Е.В. Особенности структуры и механические свойства соединений, выполненных электронно-лучевой сваркой прессованных полос из алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-33-49.

Scientific article

STRUCTURAL FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF JOINTS, PRODUCED BY ELECTRON BEAM WELDING OF STRIP EXTRUSIONS FROM ALUMINUM-LITHIUM ALLOY V-1469

I. Benariev¹, V.A. Romanenko¹, M.D. Panteleev¹,
M.S. Oglovkov¹, V.V. Ovchinnikov², E.V. Philonova¹

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

²Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia; mospolytech@mospolytech.ru

Abstract. This paper presents results of study of the microstructure and mechanical properties of welded joints produced by electron beam welding of strip extrusions from high-strength alloy V-1469 of Al–Cu–Li system. The features of the structural and phase state of the material in various zones of electron beam welding joint are studied by means of scanning and transmission electron microscopy, thermal analysis and thermodynamic modeling. The influence of welding speed on the mechanical properties and nature of fracture of welds was studied.

Keywords: aluminum-lithium alloys, Al–Cu–Li system, alloy V-1469, electron-beam welding, liquation cracks, differential scanning calorimetry

For citation: Benarieb I., Romanenko V.A., Panteleev M.D., Oglodkov M.S., Ovchinnikov V.V., Philonova E.V. Structural features and mechanical properties of joints, produced by electron beam welding of strip extrusions from aluminum-lithium alloy V-1469. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-33-49.

Введение

Повысить весовую эффективность современных изделий авиационной и ракетно-космической техники можно за счет применения высокопрочных алюминий-литиевых сплавов системы Al–Cu–Li [1–14].

В настоящее время сварка деталей больших толщин (>10 мм), в частности корпусных деталей, изготавливаемых из полуфабрикатов алюминиевых сплавов, является актуальной задачей. Для реализации традиционного метода аргоно-дуговой сварки таких деталей необходимо осуществить большое количество проходов, что повышает трудоемкость технологического процесса и значительно снижает прочность сварного соединения за счет многократного термического воздействия на основной металл. Для изготовления соединений из толстостенных деталей рационально применять метод электронно-лучевой сварки (ЭЛС), который позволяет за один проход получить соединение более высокого качества за счет переплава и эффективной дегазации в вакууме металла шва [15–22].

Изготовление сварных конструкций из алюминий-литиевых сплавов системы Al–Cu–Li сваркой плавлением связано со сложностями вследствие их повышенной склонности к образованию горячих пор и трещин, в том числе ликвационных трещин в зоне сплавления и околошовной зоне сварного соединения [9, 23–31]. Существенной проблемой является значительное разупрочнение материала ($\sigma_{в.св}/\sigma_{в} \geq 0,5$) под воздействием термического цикла сварки (рис. 1), в том числе вследствие выгорания в сварном шве лития [23] – ключевого элемента, который образует упрочняющие фазы в сплаве [26]. Повысить эксплуатационные характеристики сварных соединений можно за счет совершенствования технологии сварки, обеспечивающей оптимизацию структуры сварного шва, и рационального выбора технологической схемы последующей термической обработки.

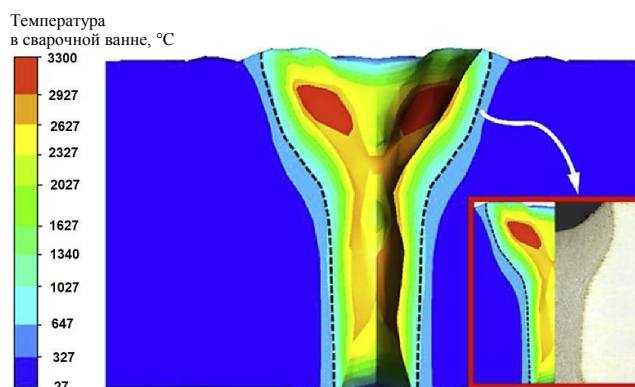


Рис. 1. Распределение температур в сварочной ванне при электронно-лучевой сварке алюминий-литиевого сплава 2195 системы Al–Cu–Li, определенное с помощью компьютерного моделирования [23]

Перспективным конструкционным материалом для аэрокосмической промышленности является высокопрочный свариваемый сплав В-1469 системы Al–Cu–Li–(Ag) [32, 33]. Для листов и тонкостенных профилей из сплава В-1469 освоены прогрессивные технологии лазерной сварки и сварки трением с перемешиванием [34–36]. Исследованы также сварные соединения различных полуфабрикатов из сплава В-1469,

полученные ЭЛС [37–39]. Для совершенствования технологии изготовления массивных сварных конструкций из сплава В-1469 методом ЭЛС важной задачей является дальнейшее исследование особенностей структурообразования, различных дефектов в материале и механических свойств получаемых сварных соединений.

Цель данной работы – исследование особенностей микроструктуры, механических свойств и характера разрушения сварных соединений, полученных методом ЭЛС прессованных полос из высокопрочного сплава В-1469.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 8. «Легкие, высокопрочные коррозионностойкие свариваемые сплавы и стали, в том числе с высокой вязкостью разрушения» и комплексной научной проблемы 10.8. «Технологии сварки плавлением новых конструкционных материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Материалом для исследований служили сварные соединения заготовок прессованных полос толщиной 12 или 40 мм из алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненные ЭЛС. Исходным материалом являлись прессованные полосы толщиной 40 мм, изготовленные в промышленных условиях на металлургическом предприятии ОАО «КУМЗ». Химический состав материала, определенный методом спектрального анализа, соответствовал ОСТ 1 90048–90. После закалки, правки растяжением (в продольном направлении) и искусственного старения при температуре 160 °С прессованные полосы обладали следующими механическими свойствами: $\sigma_B \geq 640$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 610$ МПа, $\delta_5 \geq 8,0$ % (состояние Т1).

Из прессованной полосы вырезали плоские заготовки толщиной 12 и 40 мм, которые затем подвергали механической обработке и химическому фрезерованию для получения качественной поверхности для сварки.

Электронно-лучевую сварку проводили в условиях НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на установке, оснащенной системой числового программного управления и энергоблоком мощностью 40 кВт с ускоряющим напряжением 60 кВ. В процессе сварки с помощью программы задаются координаты перемещения электронно-лучевой пушки и технологические параметры процесса ЭЛС: скорость сварки ($V_{св}$), ток луча и фокусировки, ускоряющее напряжение, рабочее расстояние. Сварку заготовок проводили встык поперек направления волокна с различными скоростями, изменяя ток луча и фокусировки при постоянных значениях ускоряющего напряжения и рабочего расстояния. Для каждой скорости сварки добивались формирования качественного сварного шва без визуально контролируемых дефектов.

Структурные исследования сварных соединений проводили методами световой, растровой электронной и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии. Рентгеноспектральный микроанализ при растровой электронной микроскопии проводили с помощью приставки EDS. Температуру фазовых превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве образцов со скоростью 20 °С/с. Образцы для ПЭМ и ДСК вырезали из разных зон сварного соединения: основного металла, зоны термического влияния (ЗТВ) и сварного шва.

Механические свойства при растяжении ($\sigma_{B,св}$) и ударную вязкость соединений с U-образным надрезом (KCU) образцов сварных соединений определяли при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 6996–66 и ГОСТ 9454–78 соответственно. Для сварного соединения толщиной 40 мм образцы отбирали из средней части шва. Микротвердость по Виккерсу определяли с использованием микротвердомера в соответствии с ГОСТ 9450–76.

Результаты и обсуждение

При выбранных режимах ЭЛС получены стыковые сварные заготовки толщиной 12 и 40 мм. На рис. 2 представлены типичная макроструктура сварного соединения при «кинжальном» проплавлении и результаты определения микротвердости в поперечном сечении. Ширина шва для сварного соединения толщиной 12 мм изменяется по высоте от 2 до 4 мм, толщиной 40 мм – от 0,5 до 4 мм. С лицевой стороны соединения формируется усиление шва на 1 мм, со стороны проплава – на 0,8 мм (рис. 2, а).

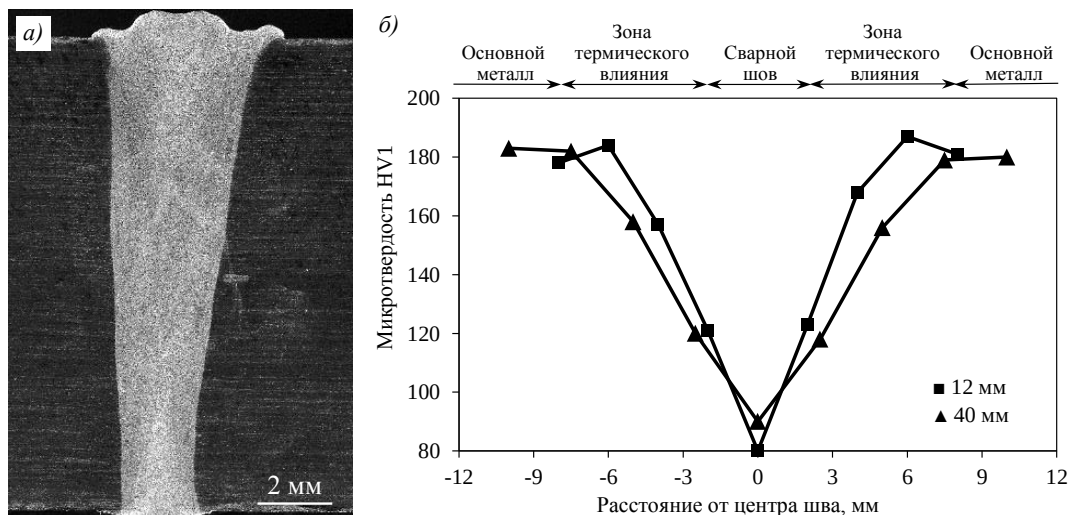


Рис. 2. Макроструктура сварного соединения из сплава В-1469 толщиной 12 мм (а) и распределение микротвердости сварных соединений различной толщины в поперечном сечении по средней линии (б)

Распределение микротвердости в поперечном сечении сварных соединений по средней линии имеет V-образную форму (рис. 2, б). Микротвердость зоны сварного шва в ~2 раза меньше (80 HV) по сравнению с зоной основного металла (180 HV), так как сплав находится в литом (неупрочненном) состоянии. В соответствии с результатами определения микротвердости протяженность ЗТВ составляет ≤ 5 мм. Для сварного соединения толщиной 40 мм характерны меньшие значения микротвердости в ЗТВ, чем для соединения толщиной 12 мм, что вызвано более высокой погонной энергией.

Металлографический анализ показал, что структура зоны сварного шва, полученного ЭЛС, имеет характерное дендритное строение, незначительно отличающееся по высоте, пористость практически отсутствует (рис. 3).

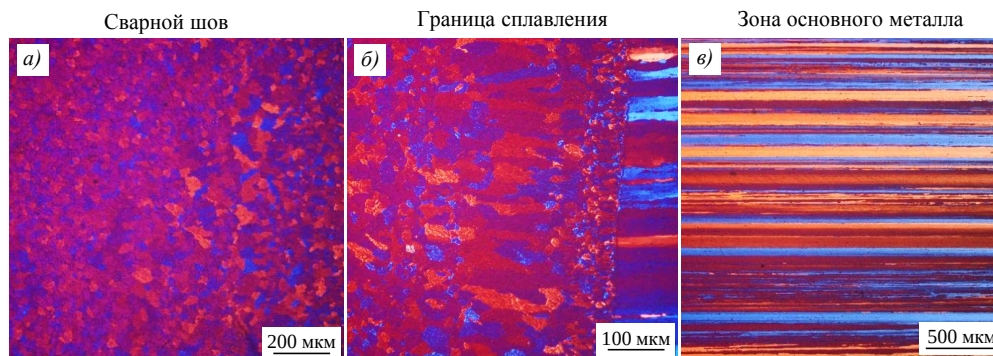


Рис. 3. Типичная микроструктура сварного соединения из сплава В-1469, выполненного электронно-лучевой сваркой (световая микроскопия в поляризованном свете)

Структура швов (рис. 3, а, б) аналогична структуре слитков из сплава В-1469: на границе сплавления наблюдаются мелкие равноосные зерна, которые переходят в более крупные (столбчатые) кристаллиты, вытянутые в направлении теплоотвода, при этом количество столбчатых кристаллитов на границе сплавления превалирует в верхней части шва. В центре шва формируются более мелкие зерна (рис. 3, а), размер которых отличается по высоте шва [23–26]: в верхней части наблюдаются зерна размером до 100 мкм, в нижней части – до 20 мкм. Это обусловлено различием скоростей охлаждения расплава по высоте шва (рис. 1). Зерно в структуре шва более мелкое, чем в слитке в литом состоянии [40], вследствие высокой скорости кристаллизации, реализуемой при сварке (для промышленных слитков из сплава В-1469 характерен размер зерен 200–500 мкм). Границы зерен и дендритов сварного шва представляют практически сплошной каркас из включений интерметаллидов, в том числе фаз эвтектического происхождения (рис. 4).

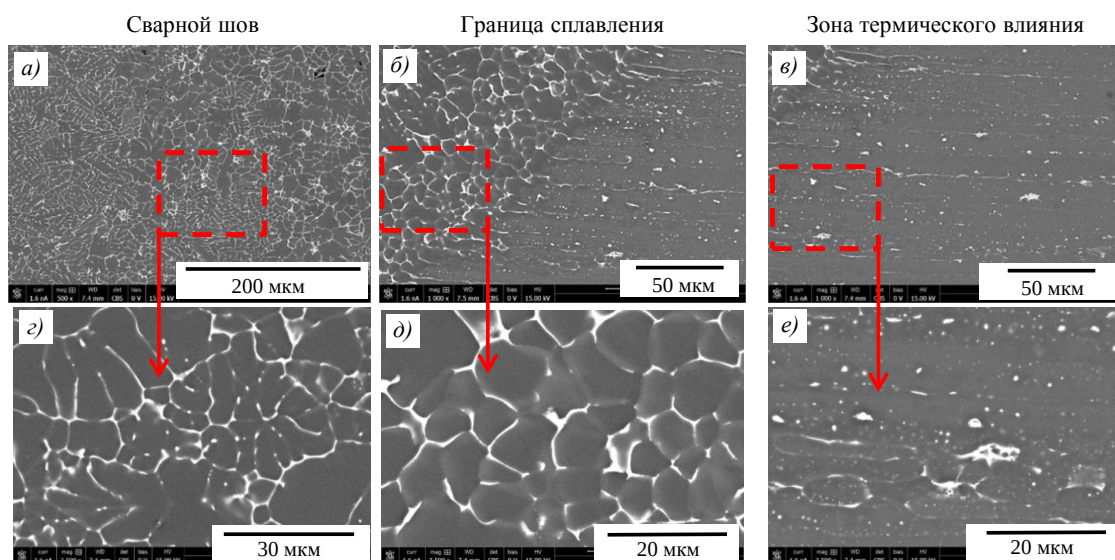


Рис. 4. Микроструктура сварного соединения из сплава В-1469, выполненного электронно-лучевой сваркой (растровая электронная микроскопия)

Сплав В-1469 относится к высоколегированным алюминиевым сплавам, характеризующимся сложными фазовыми превращениями на всех стадиях изготовления. Проведено термодинамическое моделирование фазового состава выделений, сформированных в металле сварного шва, при неравновесной кристаллизации методом Шейла–Гулливера с использованием специализированного программного обеспечения. Расчет показал (рис. 5), что в интервале температур от 722 до 650 °С образуется β -фаза (Al_3Zr) в количестве 0,07 % (мольн.), которая может служить центром кристаллизации зерен (Al) твердого раствора (92 % (мольн.)), возникающего в интервале температур от 650 (ликвидус) до 503 °С (неравновесный солидус). Выделение 0,2 % (мольн.) фазы AlLiSi наблюдается в интервале температур от 610 до 503 °С. В температурном диапазоне от 520 до 503 °С одновременно образуются фаза Al_3Sc в количестве 0,03 % (мольн.) и различные фазы с медью, % (мольн.): 1,5 – $\text{T}_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$; 0,8 – $\text{T}_\text{B}(\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li})$; 1,3 – $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$; 1,5 – $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$; 0,05 – $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$; 0,01 – $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$; 0,05 – $\text{W}(\text{AlCuSc})$. Фазы, содержащие Cu, появляются в последнюю очередь, поэтому располагаются в виде эвтектики на границах дендритных ячеек (рис. 4, з, д) [40].

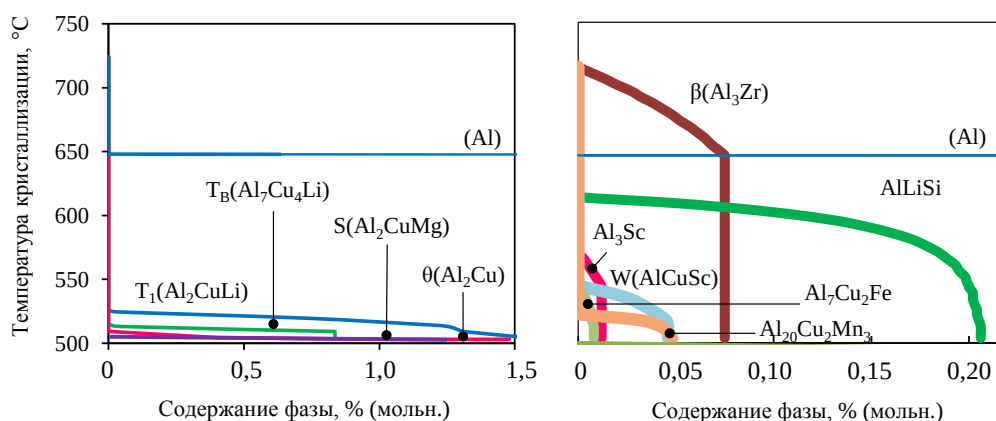


Рис. 5. Фазовый состав сплава В-1469 при неравновесной кристаллизации, рассчитанный методом Шейла–Гулливера с использованием специализированного программного обеспечения

В основном металле и ЗТВ наблюдаются вытянутые частично рекристаллизованные зерна (волокна) (рис. 3, в), по границам которых располагаются относительно крупные включения интерметаллидных фаз (рис. 4, в), образованных при кристаллизации слитков и сохранившихся при последующих технологических операциях. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа в состав включений входят преимущественно Cu и Fe, что позволяет предположить их принадлежность к фазе $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (рис. 5).

Околошовная зона, в отличие от основного металла, содержит продолжительные непрерывные строчки (прослойки) из интерметаллидов (рис. 4, в, е), которые сформировались в результате высокотемпературного нагрева при сварке (рис. 6). Основной причиной их образования является ликвационная неоднородность в исходном материале, а также интенсивная диффузия Cu и Li при нагреве по границам волокон, что приводит к образованию и коагуляции выделений, частичному оплавлению (пережогу) данных участков вследствие пониженной температуры солидус (рис. 1) [9, 24, 28, 41].

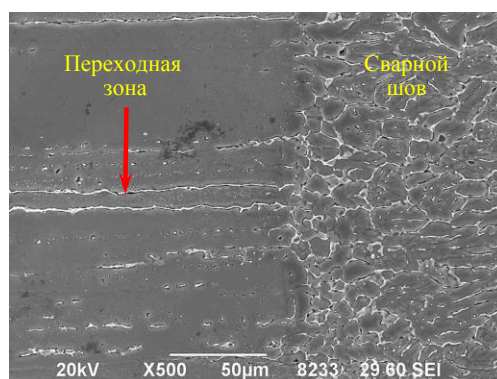


Рис. 6. Структура переходной зоны сварного соединения из сплава В-1469, выполненного электронно-лучевой сваркой (стрелкой указаны прослойки выделений интерметаллидных фаз на границах волокон)

Анализ микроструктуры сварных соединений позволил также выявить наличие ликвационных трещин длиной от 0,5 до 0,9 мм (рис. 7), появляющихся периодически по высоте в зоне сплавления и расположенных горизонтально вдоль границ зерен (волокон) околошовной зоны. При этом для сварного соединения толщиной 12 мм при

$V_{св} > 36$ м/ч возрастает вероятность образования околошовных трещин. Подобные трещины образуются при сварке плавлением толстостенных полуфабрикатов с выраженной волокнистостью исходной структуры [9, 24, 28, 31, 38].

По-видимому, ликвационные трещины образуются в результате оплавления (пережога) обнаруженных строчек легкоплавких включений по границам зерен (волокон) в зоне сплавления и околошовной зоне под действием высоких термических напряжений при сварке (рис. 7, в, г) [9, 24, 27, 28, 31]. Данные включения оказывают охрупчивающее действие и служат концентратором напряжений. Трещина распространяется преимущественно вдоль границ волокон по разупрочненной зоне термического влияния и может проходить по границам зерен закристаллизовавшегося металла шва (рис. 7, а). При этом пониженная прочность и пластичность в высотном направлении исследуемого прессованного полуфабриката может облегчать распространение трещины.

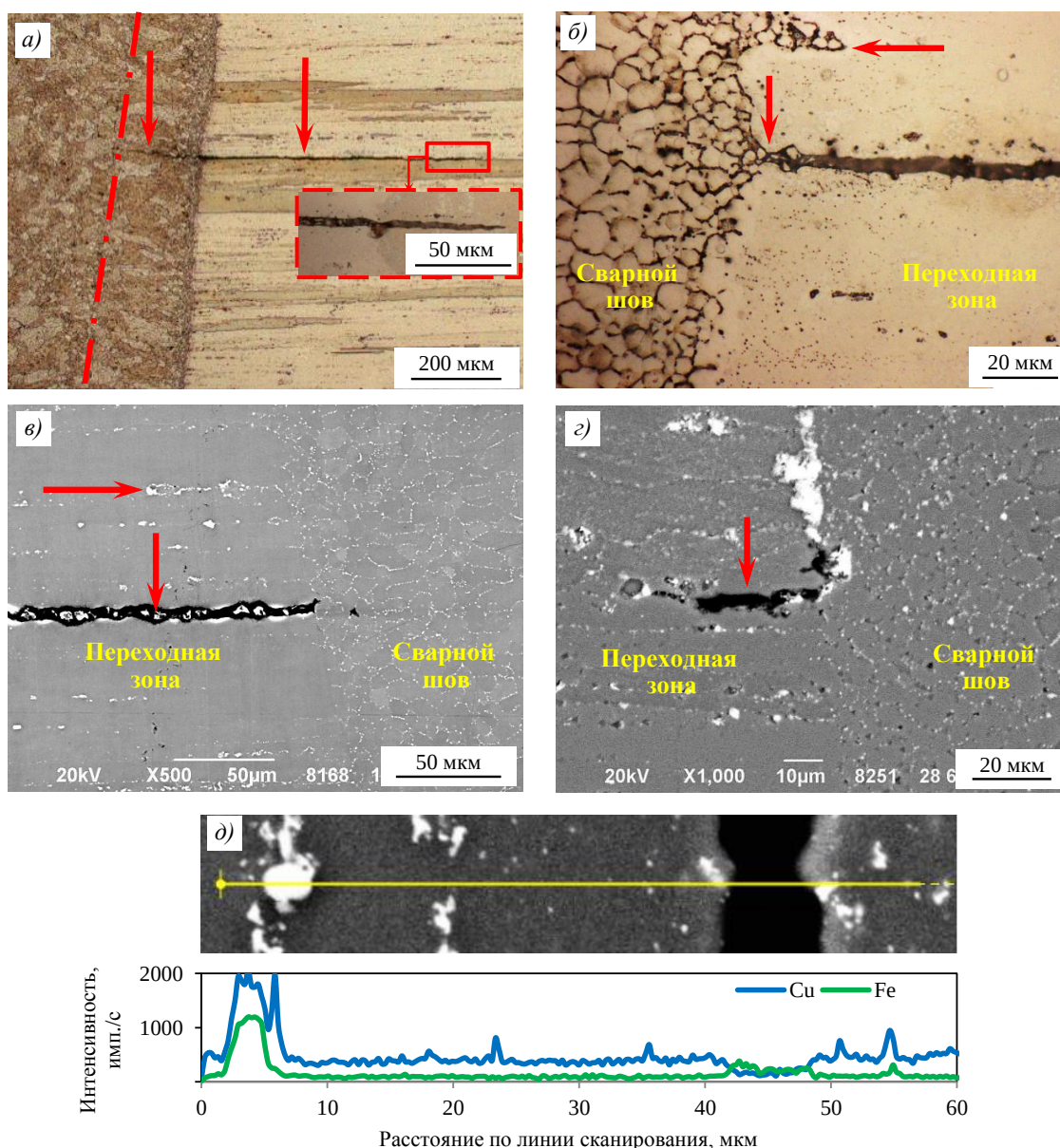


Рис. 7. Структура (а–г) переходной зоны сварного соединения, выполненного электронно-лучевой сваркой, с ликвационными трещинами (стрелками указаны трещины и участки оплавления между волокнами) и результаты рентгеноспектрального микроанализа (д)

Сплав В-1469 является термически упрочняемым, достигает высокой прочности за счет выделений мелкодисперсных наночастиц $T_1(\Omega')$ -фазы, формирующихся в закаленном состоянии при искусственном старении.

Анализ сварных соединений с помощью ПЭМ показал, что структура основного металла субзеренная (рис. 8, а), ЗТВ – частично рекристаллизованная (рис. 8, б). По всему объему основного металла наблюдаются вторичные выделения упрочняющих фаз: пластины $T_1(\Omega')$ -фазы размером 160×15 нм (внутри субзерен и на границах субзерен) и θ' -фазы (Al_2Cu) размером 120×15 нм (внутри субзерен), а также сферические дисперсоиды метастабильной β' -фазы ($Al_3(Zr, Sc)$) со структурой $L1_2$ [9, 10, 13] и размером <40 нм (рис. 8, г, ж). Данные фазы типичны для сплавов типа В-1469 в закаленном и искусственно состаренном состоянии [32, 33, 36, 42–48]. Примечательно, что структура ЗТВ, в отличие от основного металла, содержит меньшее количество частиц $T_1(\Omega')$ -фазы (рис. 8, д), а частицы θ' -фазы практически отсутствуют (рис. 8, з), что обусловлено их растворением при высокотемпературном нагреве в процессе сварки. Благодаря высокой термической стабильности характер выделений дисперсоидов β' -фазы после термического цикла сварки практически не изменяется. В микроструктуре зоны сварного шва отсутствуют выделения упрочняющих фаз (рис. 8, в), наблюдается развитая дислокационная структура (рис. 8, е, и), что может быть обусловлено высокими термическими напряжениями при сварке.

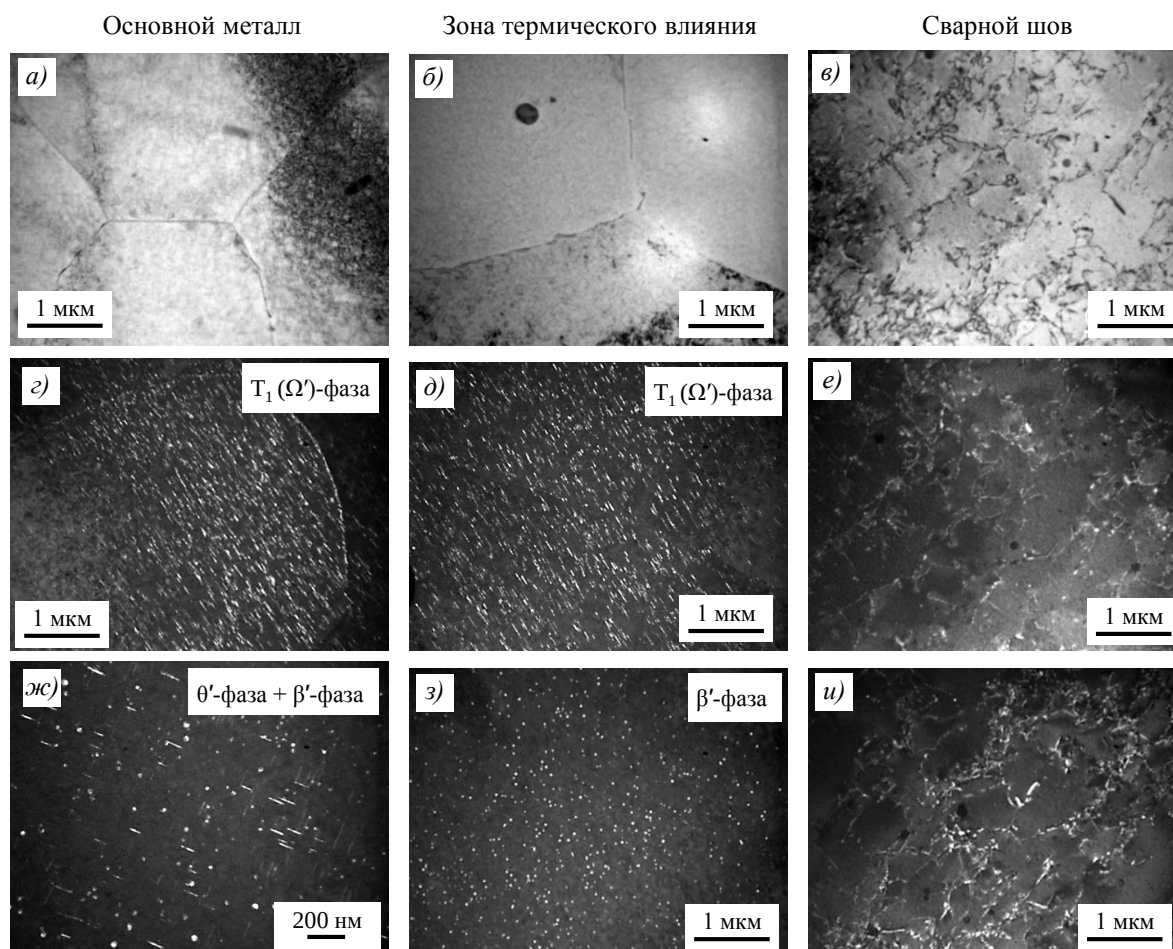


Рис. 8. Структура разных зон сварного соединения, выполненного электронно-лучевой сваркой прессованных полос из сплава В-1469 (просвечивающая электронная микроскопия)

На рис. 9 приведены ДСК-кривые при нагреве образцов разных зон сварного соединения из сплава В-1469, выполненного ЭЛС. Пики фазовых превращений на ДСК-кривых интерпретировали с учетом работ [42, 43, 49, 50]. Сравнительный анализ ДСК-кривых подтверждает данные ПЭМ (рис. 8).

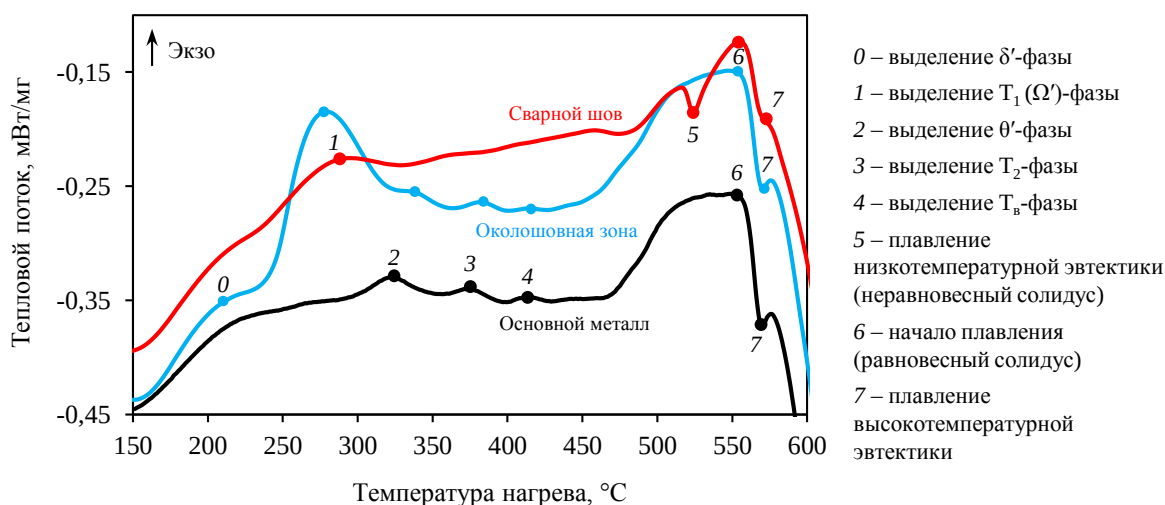


Рис. 9. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве образцов разных зон сварного соединения, выполненного электронно-лучевой сваркой пресованных полос из сплава В-1469, и интерпретация пиков фазовых превращений

Из сравнения ДСК-кривых видно, что при нагреве в ЗТВ наблюдается экзотермический пик 1 со значительным тепловым эффектом, что свидетельствует о выделении метастабильных фаз, которые, по-видимому, растворяются в процессе сварки. Это позволяет предположить возможность упрочнения ЗТВ с помощью искусственного старения сварного соединения. На ДСК-кривой сварного шва присутствует эндотермический пик 5 ($T_n = 525^\circ\text{C}$), что указывает на плавление неравновесной эвтектики, сформированной при кристаллизации сварного шва. Поэтому при дальнейшей термической обработке сварного соединения режим нагрева под закалку следует выбирать с учетом температуры неравновесного солидус металла шва во избежание пережога. Кроме того, следует отметить, что на ДСК-кривой сварного шва практически отсутствует эндотермический пик 7 ($T_n = 568^\circ\text{C}$), в отличие от основного металла и ЗТВ.

Анализ результатов исследования механических характеристик (рис. 10) показал, что для сварных соединений толщиной 12 мм при увеличении скорости сварки с 36 до 144 м/ч прочность ($\sigma_{в.св}$) имеет тенденцию к снижению (с 320 до 300 МПа), а для ударной вязкости ($KCU_{шов}$) наблюдается экстремальная зависимость. Наилучшие свойства сварного соединения толщиной 12 мм получены при $V_{св} = 36$ м/ч: $\sigma_{в.св} = 320$ МПа, $KCU_{шов} = 180$ кДж/м². Более высокий уровень характеристик наблюдается для сварного соединения толщиной 40 мм ($\sigma_{в.св} = 340\text{--}360$ МПа, $KCU_{шов} = 180$ кДж/м²), что может быть вызвано большей скоростью кристаллизации металла сварного шва. При увеличении скорости сварки с 36 до 72 м/ч свойства сварного соединения толщиной 40 мм практически не изменяются.

Для оценки характера разрушения сварных швов, изготовленных по различным режимам ЭЛС, провели фратографический анализ изломов образцов сварных соединений толщиной 12 мм после испытаний на ударную вязкость (рис. 11). Установлено, что разрушение происходит по сварному шву по механизму вязкого среза внутризеренно

с образованием мелкоямочного рельефа. На границах ямок присутствуют многочисленные интерметаллидные включения кристаллизационного происхождения на основе Cu и Li (рис. 11, д, е), которые оказывают охрупчивающее действие. Значительного различия в изломах образцов в зависимости от $V_{св}$ не выявлено.

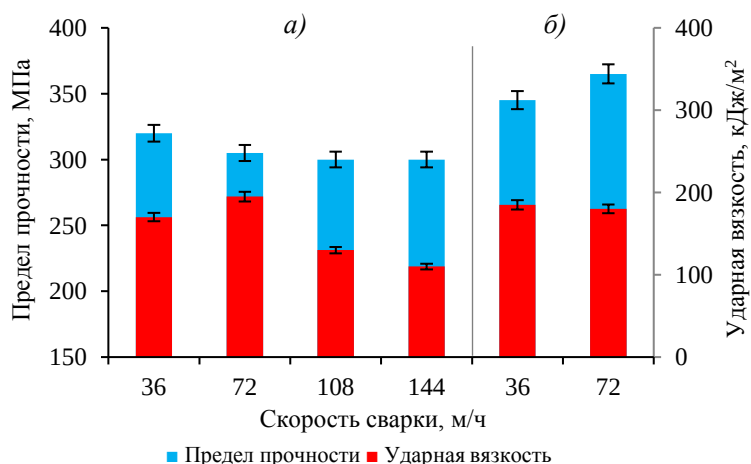


Рис. 10. Зависимость механических свойств сварных соединений прессованных полос из сплава В-1469 от скорости сварки при толщине заготовок 12 (а) и 40 мм (б)

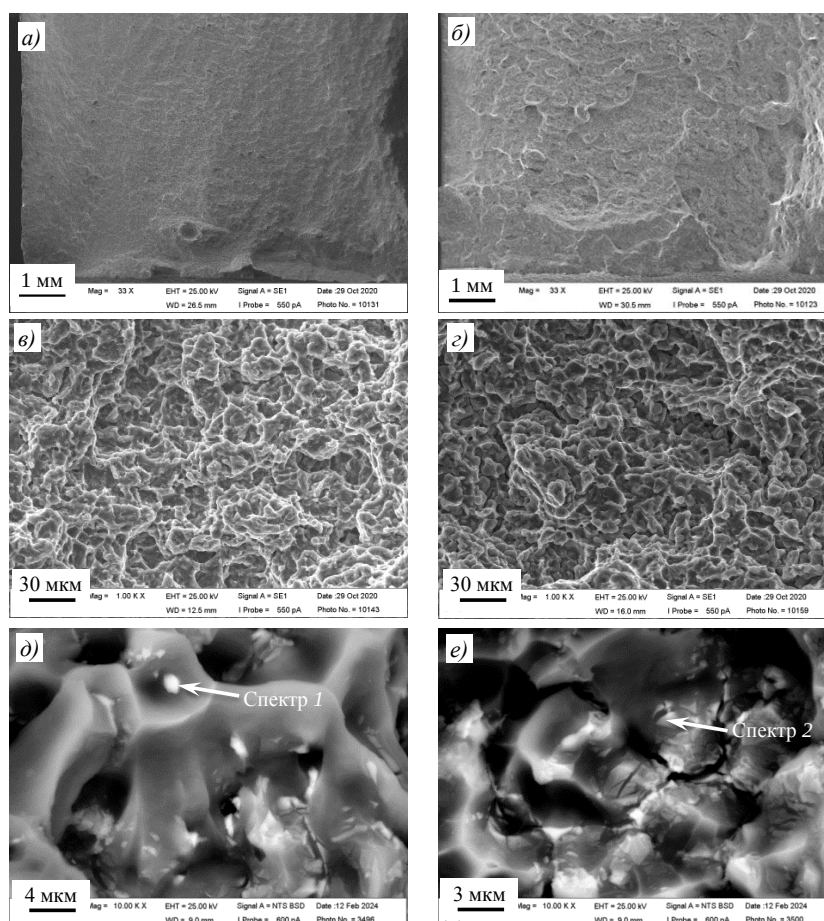


Рис. 11. Общий вид изломов сварных соединений толщиной 12 мм, выполненных электронно-лучевой сваркой при скорости 36 (а, в, д) и 144 м/ч (б, г, е), после испытаний на ударную вязкость

Заключения

В данной работе исследованы особенности микроструктуры, механические свойства и характер разрушения сварных соединений толщиной 12 или 40 мм, полученных ЭЛС прессованных полос из высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li.

Сварные соединения, полученные ЭЛС, характеризуются следующим уровнем механических характеристик:

– при толщине 12 мм и $V_{\text{св}} = 36$ м/ч: $\sigma_{\text{в.св}} = 320$ МПа, $\sigma_{\text{в.св}}/\sigma_{\text{в}} = 0,50$, $KCU_{\text{шов}} = 170$ кДж/м²;

– при толщине 40 мм и $V_{\text{св}} = 72$ м/ч: $\sigma_{\text{в}} = 360$ МПа, $\sigma_{\text{в.св}}/\sigma_{\text{в}} = 0,55$, $KCU_{\text{шов}} = 180$ кДж/м².

При увеличении скорости сварки с 36 до 144 м/ч свойства сварного соединения толщиной 12 мм имеют тенденцию к снижению.

Распределение микротвердости в поперечном сечении сварных соединений имеет V-образную форму с минимумом в зоне сварного шва (80 НВ) и максимумом в основном металле (180 НВ). Полученные значения механических свойств и характер разрушения в значительной степени определяются особенностями микроструктуры сварных соединений.

Показано, что при ЭЛС прессованных полос из сплава В-1469 образуются околошовные ликвационные трещины в зоне сплавления на границах волокон, на которых располагаются охрупчивающие прослойки легкоплавких интерметаллидных фаз кристаллизационного происхождения, содержащих медь и литий. Для сварного соединения толщиной 12 мм вероятность образования трещин возрастает с увеличением скорости сварки.

Метод ЭЛС позволяет получить благоприятную структуру сварного шва в отличие от многопроходной аргоно-дуговой сварки. Сварные швы имеют относительно равномерную мелкозернистую структуру, при этом в верхней части шва образуются более крупные (<100 мкм) зерна, в нижней – более мелкие (<20 мкм). На границах зерен шва расположены выделения неравновесной эвтектики, которые, согласно результатам термодинамического расчета, должны соответствовать преимущественно следующим фазам с медью: $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$, $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$, $T_B(\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li})$, $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$. Методом ДСК установлен температурный интервал плавления неравновесной эвтектики в сварном шве, который составил 510–540 °С.

Фрактографический анализ показал, что при испытаниях на ударную вязкость образцы разрушаются по сварному шву по механизму вязкого среза по алюминиевой матрице с образованием мелкоячеистого рельефа. При этом на границах ямок присутствуют множественные интерметаллидные включения кристаллизационного происхождения на основе меди и лития, оказывающие охрупчивающее действие.

Методами ПЭМ и ДСК изучены фазовые превращения в различных зонах сварного соединения. Установлено, что в ЗТВ высокотемпературный нагрев при сварке приводит к сохранению термически стабильных дисперсоидов β' -фазы ($\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$), частичному растворению упрочняющих частиц $T_1(\Omega')$ -фазы и практически полному растворению θ' -фазы, что вызывает снижение прочности. Дальнейший нагрев вызывает повторное выделение метастабильных фаз, что указывает на возможность упрочнения ЗТВ с помощью искусственного старения.

Для повышения комплекса механических свойств сварных соединений из сплава В-1469, выполненных ЭЛС, перспективно применение упрочняющей термической обработки (закалки, старения), что будет исследовано в дальнейшей работе.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность специалистам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ С.В. Сбитневой, А.А. Левченко и С.И. Пахомкину за вклад в проведение исследований методами электронной микроскопии и ДСК.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники // *Металлург.* 2021. № 1. С. 62–70.
2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмостеклопластики на их основе // *Цветные металлы.* 2016. № 8 (884). С. 86–91.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Лукина Е.А. Тенденции развития алюминий-литиевых сплавов и технологии их обработки / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2019. 367 с.
5. Грушко О.Е., Овсянников Б.В., Овчинников В.В. Алюминиево-литиевые сплавы: металлургия, сварка, металловедение. М.: Наука, 2014. 296 с.
6. Бецофен С.Я., Антипов В.В., Князев М.И. Сплавы систем Al–Cu–Li и Al–Mg–Li: фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств (обзор) // *Деформация и разрушение материалов.* 2015. № 11. С. 10–26.
7. Елагин В.И., Захаров В.В. Современные Al–Li-сплавы и перспективы их развития // *Технология легких сплавов.* 2013. № 4. С. 17–23.
8. Овсянников Б.В., Комаров С.Б. Развитие производства деформированных полуфабрикатов из алюминиево-литиевых сплавов в ОАО «КУМЗ» // *Технология легких сплавов.* 2014. № 1. С. 97–103.
9. Prasad N.E., Gokhale A., Wanhill R.J.H. Aluminium-lithium alloys: processing, properties, and applications. Amsterdam: Elsevier, 2014. 652 p.
10. Dorin T., Vahid A., Lamb J. Aluminium lithium alloys // *Fundamentals of aluminium metallurgy.* Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. P. 387–438. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4.
11. Starke E.A.(Jr.) Historical development and present status of aluminium-lithium alloys // *Aluminium-lithium alloys. Processing, properties and applications.* Oxford: Elsevier Inc., 2014. P. 3–26.
12. Rioja R.J., Liu J. The Evolution of Al–Li Base Products for Aerospace and Space Applications // *Metallurgical and Materials Transactions A.* 2012. Vol. 43. No. 9. P. 25–37.
13. Антипов В.В., Ткаченко Е.А., Зайцев Д.В., Селиванов А.А., Овсянников Б.В. Влияние режимов гомогенизационного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства слитков из алюминий-литиевого сплава 1441 // *Труды ВИАМ.* 2019. № 3 (75). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52.
14. Оглодков М.С., Романенко В.А., Бенариев И., Рудченко А.С., Григорьев М.В. Исследование промышленных полуфабрикатов из перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии.* 2023. № 3 (72). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
15. Шаронов Н.И., Шарапов М.Г. Управление процессом формирования сварного соединения при электронно-лучевой сварке алюминиевых сплавов повышенных толщин // *Вопросы материаловедения.* 2018. № 2 (94). С. 167–174.
16. Бондарев А.А., Нестеренков В.М. Электронно-лучевая сварка тонколистовых объемных конструкций из алюминиевых сплавов // *Автоматическая сварка.* 2011. № 6. С. 43–47.
17. Скальский Е.Г., Ботвина Л.Р., Лясота И.Н. Особенности структурной и механической неоднородности в сварных соединениях сплава 1201-Т, выполненных электронно-лучевой сваркой // *Автоматическая сварка.* 2012. № 7. С. 19–23.
18. Терновой Е.Г., Бондарев А.А. Электронно-лучевая сварка толстостенных обечаек из алюминиевых сплавов АМг6 и М40 // *Автоматическая сварка.* 2012. № 4. С. 8–14.
19. Трошин А.А., Шепелевич М.В. Повышение качества сварных соединений из алюминиевых сплавов при электронно-лучевой сварке // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики.* 2013. Т. 1. № 9. С. 119–120.

20. Ерыпалов Л.А., Ковалев Д.С. Оптимизация технологии электронно-лучевой сварки изделий из алюминиевых сплавов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2012. Т. 1. № 8. С. 91–93.
21. Башенко В.В., Шаронов Н.И. Особенности электронно-лучевой сварки прессованно-штампованных алюминиевых сплавов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2010. № 3 (106). С. 139–143.
22. Cam G., Ventzke V., Dos Santos J.F. et al. Characterization of electron beam welded aluminium alloys // Science and Technology of Welding and Joining. 1999. Vol. 4. No. 5. P. 317–323.
23. Chen G., Yin Q., Zhang G., Zhang B. Underlying causes of poor mechanical properties of aluminum-lithium alloy electron beam welded joints // Journal of Manufacturing Processes. 2020. Vol. 50. P. 216–223.
24. Hosseini S.A., Abdollah-Zadeh A., Naffakh-Moosavy H., Mehri A. Elimination of hot cracking in the electron beam welding of AA2024-T351 by controlling the welding speed and heat input // Journal of Manufacturing Processes. 2019. Vol. 46. P. 147–158.
25. Chen G., Yin Q., Zhang G., Zhang B. Fusion-diffusion electron beam welding of aluminum-lithium alloy with Cu nano-coating // Materials and Design. 2020. Vol. 188. P. 108439.
26. Bárta J., Šimeková B., Marônek M., Dománková M. Electron Beam Welding of 2099-T83 aluminum-lithium alloy thick plates // MATEC Web of Conferences. 2019. Vol. 269. Art. 02010.
27. Сорокин Л.И. Образование горячих трещин в околошовной зоне при сварке жаропрочных никелевых сплавов (обзор) // Сварочное производство. 2005. № 8. С. 38–43.
28. Самарина М.В., Алов А.А., Елагин В.И., Козловская В.П. Влияние структуры свариваемых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов на чувствительность к околошовным трещинам // Технология легких сплавов. 1976. № 11. С. 7–11.
29. Маликов А.Г., Оришич А.М. Получение высокопрочных лазерных сварных соединений алюминиевых сплавов авиационного назначения // Фотоника. 2019. Т. 13. № 4. С. 356–366.
30. Белянин В.П., Денисов Б.С., Мейлах А.И. и др. Особенности формирования зоны сплавления сварных швов сплава 1420 // Авиационная промышленность. 1989. № 9. С. 70.
31. Иванов С.Ю., Кархин В.А., Михайлов В.Г. и др. Моделирование образования ликвационных трещин при лазерной сварке Al–Mg–Si сплавов // Известия ТулГУ. Технические науки. 2015. Вып. 6. Ч. 2. С. 66–74.
32. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Шамрай В.Ф., Ключков Г.Г. Высокопрочный конструкционный Al–Cu–Li–Mg-сплав пониженной плотности, легированный серебром // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 6 (624). С. 3–7.
33. Истомин-Кастровский В.В., Шамрай В.Ф., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Рязанцева М.А. Влияние добавок серебра, магния, циркония на старение сплава В-1469 системы Al–Cu–Li // Металлы. 2010. № 5. С. 73–78.
34. Лукин В.И., Кулик В.И., Бецофен С.Я., Лукина Е.А., Шаров А.В., Пантелеев М.Д., Саморук М.Л. Сварка трением с перемешиванием полуфабрикатов высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-2-2.
35. Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Освоение перспективных технологий сварки высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 применительно к элементам фюзеляжа // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-35-46.
36. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Ключков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
37. Овчинников В.В., Грушко О.Е., Алексеев В.В. и др. Структура и свойства сварных соединений алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных электронно-лучевой сваркой // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 5. С. 7–11.

38. Махин И.Д., Николаев В.В., Петровичев П.С. Исследование свариваемости сплавов В-1469 и 01570С с использованием электронно-лучевой сварки применительно к конструкции перспективного пилотируемого корабля // Космическая техника и технологии. 2014. № 4. С. 68–75.
39. Егоров Р.В., Овчинников В.В. Электронно-лучевая сварка алюминиевых сплавов на основе системы Al–Cu–Li // Заготовительные производства в машиностроении. 2017. Т. 15. № 7. С. 294–298.
40. Jia M., Zheng Z., Gong Z. Microstructure evolution of the 1469 Al–Cu–Li–Sc alloy during homogenization // Journal of alloys and compounds. 2014. Vol. 614. P. 131–139.
41. Фриндляндер И.Н., Сандлер В.С., Лукин В.И. Тепловые испытания сплавов из Al–Mg–Li // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. № 2. С. 38–40.
42. Examilioti T., Li W., Kashaev L. et al. On anisotropic tensile mechanical behavior of Al–Cu–Li AA2198 alloy under different ageing conditions // Journal of materials research and technology. 2023. Vol. 24. P. 895–908.
43. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 7–17.
44. Фомина М.А., Кутырев А.Е., Ключкова Ю.Ю., Сбитнева С.В. Исследование коррозионных характеристик высокопрочного сплава системы Al–Cu–Li в зависимости от различных режимов термической обработки // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С. 39–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-39-48.
45. Lequeu Ph., Smith K.P., Danielou A. Aluminum-copper-lithium alloy 2050 developed for medium to thick plate // Journal of Materials Engineering and Performance. 2010. Vol. 19 (6). P. 841–847.
46. Yang Q., Lei L., Fan X. et al. Microstructure evolution and processing map of Al–Cu–Li–Mg–Ag alloy // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 254. P. 123256.
47. Jiang N., Xiang G., Zi-Qiao Z. Microstructure evolution of aluminum-lithium alloy 2195 undergoing commercial production // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. Vol. 20. P. 740–745.
48. Овчинников В.В., Егоров Р.В. Пористость швов при электронно-лучевой сварке алюминиевых сплавов, легированных литием // Вестник ИГЭУ. 2006. Вып. 4. С. 1–5.
49. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Фокин А.С. Влияние скорости нагревания при исследовании фазовых превращений в алюминиевых сплавах методом ДСК // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 3–6.
50. Колобнев Н.И., Рябова Е.Н., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С. Особенности структуры слитков из сплавов системы Al–Cu–Li в зависимости от химического состава // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2016. № 3. С. 69–80. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-3-69-80.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V., Oglodkova Yu.S., Oglodkov M.S. Experience and prospects for the use of aluminum-lithium alloys in aviation and space technology products. *Metallurg*, 2021, no. 1, pp. 62–70.
2. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. New generation aluminum-lithium alloys and layered aluminum-fiberglass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Lukina E.A. *Trends in the development of aluminum-lithium alloys and technologies for their processing*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2019, 367 p.
5. Grushko O.E., Ovsyannikov B.V., Ovchinnikov V.V. *Aluminum-lithium alloys: metallurgy, welding, metal science*. Moscow: Nauka, 2014, 296 p.

6. Betsofen S.Ya., Antipov V.V., Knyazev M.I. Alloys of the Al–Cu–Li and Al–Mg–Li systems: phase composition, texture and anisotropy of mechanical properties (review). *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2015, no. 11, pp. 10–26.
7. Elagin V.I., Zakharov V.V. Modern Al–Li alloys and prospects for their development. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2013, no. 4, pp. 17–23.
8. Ovsyannikov B.V., Komarov S.B. Development of production of deformed semi-finished products from aluminum-lithium alloys at JSC KUMZ. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2014, no. 1, pp. 97–103.
9. Prasad N.E., Gokhale A., Wanhill R.J.H. *Aluminium-lithium alloys: processing, properties, and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2014, 652 p.
10. Dorin T., Vahid A., Lamb J. Aluminium lithium alloys. *Fundamentals of aluminium metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018, pp. 387–438. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4.
11. Starke E.A.(Jr.) Historical development and present status of aluminium-lithium alloys. *Aluminium-lithium alloys. Processing, properties and applications*. Oxford: Elsevier Inc., 2014, pp. 3–26.
12. Rioja R.J., Liu J. The Evolution of Al–Li Base Products for Aerospace and Space Applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, no. 9, pp. 25–37.
13. Antipov V.V., Tkachenko E.A., Zajtsev D.V., Selivanov A.A., Ovsyannikov B.V. The influence of homogenizing annealing regimes on the structural phase state and mechanical properties of aluminum-lithium alloy 1441 ingots. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 0.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52.
14. Oglodkov M.S., Romanenko V.A., Benarieb I., Rudchenko A.S., Grigoryev M.V. Study of industrial semi-finished products from advanced aluminum-lithium alloys for aircraft products. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
15. Sharonov N.I., Sharapov M.G. Control of the process of formation of a welded joint during electron beam welding of aluminum alloys of increased thickness. *Voprosy materialovedenia*, 2018, no. 2 (94), pp. 167–174.
16. Bondarev A.A., Nesterenkov V.M. Electron beam welding of thin-sheet volumetric structures made of aluminum alloys. *Avtomaticheskaya svarka*, 2011, no. 6, pp. 43–47.
17. Skalsky E.G., Botvina L.R., Lyasota I.N. Features of structural and mechanical heterogeneity in welded joints of alloy 1201-T, made by electron beam welding. *Avtomaticheskaya svarka*, 2012, no. 7, pp. 19–23.
18. Ternovoy E.G., Bondarev A.A. Electron beam welding of thick-walled shells made of aluminum alloys AMg6 and M40. *Avtomaticheskaya svarka*, 2012, no. 4, pp. 8–14.
19. Troshin A.A., Shepelevich M.V. Improving the quality of welded joints made of aluminum alloys during electron beam welding. *Aktualnye problemy aviatsii i kosmonavтики*, 2013, vol. 1, no. 9, pp. 119–120.
20. Erypalov L.A., Kovalev D.S. Optimization of electron beam welding technology for products made of aluminum alloys. *Aktualnye problemy aviatsii i kosmonavтики*, 2012, vol. 1, no. 8, pp. 91–93.
21. Bashenko V.V., Sharonov N.I. Features of electron beam welding of pressed-stamped aluminum alloys. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2010, no. 3 (106), pp. 139–143.
22. Cam G., Ventzke V., Dos Santos J.F. et al. Characterization of electron beam welded aluminium alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 1999, vol. 4, no. 5, pp. 317–323.
23. Chen G., Yin Q., Zhang G., Zhang B. Underlying causes of poor mechanical properties of aluminum-lithium alloy electron beam welded joints. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, vol. 50, pp. 216–223.
24. Hosseini S.A., Abdollah-Zadeh A., Naffakh-Moosavy H., Mehri A. Elimination of hot cracking in the electron beam welding of AA2024-T351 by controlling the welding speed and heat input. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, vol. 46, pp. 147–158.

25. Chen G., Yin Q., Zhang G., Zhang B. Fusion-diffusion electron beam welding of aluminum-lithium alloy with Cu nano-coating. *Materials and Design*, 2020, vol. 188, p. 108439.
26. Bárta J., Šimeková B., Marônek M., Dománková M. Electron Beam Welding of 2099-T83 aluminium-lithium alloy thick plates. *MATEC Web of Conferences*, 2019, vol. 269, art. 02010.
27. Sorokin L.I. Formation of hot cracks in the heat-affected zone during welding of heat-resistant nickel alloys (review). *Svarochnoe proizvodstvo*, 2005, no. 8, pp. 38–43.
28. Samarina M.V., Alov A.A., Elagin V.I., Kozlovskaya V.P. Influence of the structure of welded semi-finished products from aluminum alloys on the sensitivity to heat-affected cracks. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 1976, no. 11, pp. 7–11.
29. Malikov A.G., Orisic A.M. Preparation of high-strength laser welded joints of aluminum alloys for aviation purposes. *Fotonika*, 2019, vol. 13, no. 4, pp. 356–366.
30. Belyanin V.P., Denisov B.S., Meilakh A.I. et al. Features of the formation of the fusion zone of welds of alloy 1420. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 1989, no. 9, p. 70.
31. Ivanov S.Yu., Karkhin V.A., Mikhailov V.G. et al. Modeling of the formation of liquation cracks during laser welding of Al–Mg–Si alloys. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskiye nauki*, 2015, is. 6, part 2, pp. 66–74.
32. Fridlyander I.N., Grushko O.E., Shamray V.F., Klochkov G.G. High-strength structural Al–Cu–Li–Mg alloy of low density, alloyed with silver. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2007, no. 6 (624), pp. 3–7.
33. Istomin-Kastrosky V.V., Shamray V.F., Grushko O.E., Klochkova Yu.Yu., Ryazantseva M.A. The influence of additions of silver, magnesium, zirconium on the aging of the B-1469 alloy of the Al–Cu–Li system. *Metally*, 2010, no. 5, pp. 73–78.
34. Lukin V.I., Kulik V.I., Betsofen S.Ya., Lukina E.A., Sharov A.V., Panteleyev M.D., Samorukov M.L. Friction stir welding of high-strength aluminum-lithium V-1469 alloy semiproducts. *Trudy VIAM*, 2017, no. 12 (60), paper no. 02. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-2-2.
35. Pantelev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Perspective welding technologies of aluminum-lithium alloy V-1469 applied to fuselage panels. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-35-46.
36. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
37. Ovchinnikov V.V., Grushko O.E., Alekseev V.V. et al. Structure and properties of welded joints of aluminum alloy V-1469 obtained by electron beam welding. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyenii*, 2012, no. 5, pp. 7–11.
38. Makhin I.D., Nikolaev V.V., Petrovichev P.S. Study of the weldability of alloys V-1469 and 01570S using electron beam welding in relation to the design of a promising manned spacecraft. *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*, 2014, no. 4, pp. 68–75.
39. Egorov R.V., Ovchinnikov V.V. Electron beam welding of aluminum alloys based on the Al–Cu–Li system. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyenii*, 2017, vol. 15, no. 7, pp. 294–298.
40. Jia M., Zheng Z., Gong Z. Microstructure evolution of the 1469 Al–Cu–Li–Sc alloy during homogenization. *Journal of alloys and compounds*, 2014, vol. 614, pp. 131–139.
41. Frindlyander I.N., Sandler V.S., Lukin V.I. Thermal tests of Al–Mg–Li alloys. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 1991, no. 2, pp. 38–40.
42. Examilioti T., Li W., Kashaev L. et al. On anisotropic tensile mechanical behavior of Al–Cu–Li AA2198 alloy under different ageing conditions. *Journal of materials research and technology*, 2023, vol. 24, pp. 895–908.
43. Kablov E.N., Lukina E.A., Sbitneva S.V., Khokhlatova L.B., Zaitsev D.V. Formation of metastable phases during the decomposition of a solid solution during artificial aging Al-alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2016, no. 3, pp. 7–17.

44. Fomina M.A., Kuttyrev A.E., Klochkova Yu.Yu., Sbitneva S.V. Research of corrosion characteristics of high-strength alloy of Al–Cu–Li system depending on various modes of heat treatment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S2, pp. 39–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-39-48.
45. Lequeu Ph., Smith K.P., Danielou A. Aluminum-copper-lithium alloy 2050 developed for medium to thick plate. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, vol. 19 (6), pp. 841–847.
46. Yang Q., Lei L., Fan X. et al. Microstructure evolution and processing map of Al–Cu–Li–Mg–Ag alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 254, p. 123256.
47. Jiang N., Xiang G., Zi-Qiao Z. Microstructure evolution of aluminum-lithium alloy 2195 undergoing commercial production. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, vol. 20, pp. 740–745.
48. Ovchinnikov V.V., Egorov R.V. Porosity of welds during electron beam welding of aluminum alloys alloyed with lithium. *Vestnik IGEU*, 2006, is. 4, pp. 1–5.
49. Loshchinin Yu.V., Pakhomkin S.I., Fokin A.S. Influence of speed of heating at research of phase transformations in aluminum alloys DSC method. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 2, pp. 3–6.
50. Kolobnev N.I., Ryabova E.N., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. Features of the structure of ingots from alloys of the Al–Cu–Li system depending on the chemical composition. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mashinostroyeniye*, 2016, no. 3, pp. 69–80. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-3-69-80.

Информация об авторах

Бенариеб Ильяс, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Оглодков Михаил Сергеевич, заместитель начальника научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Овчинников Виктор Васильевич, заведующий кафедрой, д.т.н., Московский политехнический университет, mospolytech@mospolytech.ru

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

Information about the authors

Ilyas Benarieb, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

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

Victor V. Ovchinnikov, Head of Department, Doctor of Sciences (Tech.), Moscow Polytechnic University, mospolytech@mospolytech.ru

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

Статья поступила в редакцию 21.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.03.2024.

The article was submitted 21.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 28.03.2024.

Научная статья

УДК 678.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63

ПОЛИМЕРЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

А.С. Любимова¹, А.И. Ткачук¹, П.А. Кузнецова¹

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 классом умных материалов с памятью формы на основе эпоксидных олигомеров, которые могут изменять и восстанавливать форму в ответ на воздействие различных внешних факторов. Высокопроизводительные эпоксидные полимеры с памятью формы с высокими значениями прочности, ударной вязкости и термостойкости открывают новые перспективы для их различного применения и развития в будущем во многих областях науки и техники. Развитие мировой экономики невозможно без применения новых технологий в аэрокосмической индустрии и авиационной промышленности, а также в биомедицине.

Ключевые слова: полимеры с памятью формы, эпоксидные смолы, эпоксидные полимеры с памятью формы, полимерные композиционные материалы

Для цитирования: Любимова А.С., Ткачук А.И., Кузнецова П.А. Полимеры с памятью формы на основе эпоксидных смол // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63.

Scientific article

SHAPE MEMORY EPOXY POLYMERS

A.S. Lyubimova¹, A.I. Tkachuk¹, P.A. Kuznetsova¹

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

Abstract. A review of research and development related to a class of smart shape memory materials based on epoxy oligomers that can change and recovery a shape in response to various external factors is presented. High-performance shape memory epoxy polymers with high strength, toughness and heat resistance open new possibilities for various applications, offering great prospects for development in many fields of science and technology in the future. The development of the world economy is impossible without the use of new technologies in the aerospace industry, the aviation industry, and the biomedical industry.

Keywords: shape memory polymers, epoxy resins, epoxy shape memory polymers, polymer composite materials

For citation: Lyubimova A.S., Tkachuk A.I., Kuznetsova P.A. Shape memory epoxy polymers. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63.

Введение

Для создания инновационных технологий требуется разработка новых материалов, которые наряду с высокими эксплуатационными характеристиками обладают специальными свойствами, такими как электро- и теплопроводность, а также самовосстанавливающиеся материалов и интеллектуальных покрытий. Одними из таких интересных и перспективных материалов являются полимерные материалы с памятью формы, обладающие способностью запоминать временные формы и возвращаться к своим первоначальным формам под воздействием различных внешних факторов. Например, восстановление изначальной формы может быть спровоцировано нагревом, излучением света, электрическим током, магнитным полем, воздействием влаги или влиянием радиочастотных волн. Несмотря на большое разнообразие воздействий, нагрев (прямой или косвенный) чаще всего используется для придания и восстановления формы. Таким образом, температура перехода из одной формы в другую (или температура стеклования) является одним из наиболее важных параметров для полимеров с памятью формы.

Интерес к этому классу полимерных материалов с каждым годом возрастает из-за их функциональности и возможности применения в таких отраслях, как биомедицина, авиационно-космическая промышленность и многих других. В 1960-х гг. полимеры с памятью формы впервые использовали для получения крупномасштабных изделий, а именно термосжимающихся трубок из нейлона и полистирола для электроизоляции. Например, такие полимеры можно использовать для хирургических операций, получать на их основе композиционные материалы для аэрокосмического применения. Самовосстанавливающиеся композиты на основе полимеров с памятью формы широко используются для снижения нагрузок и смягчения повреждений авиационных конструкций. В 2022 г. объем рынка полимеров с памятью формы достиг 281,66 килотонны, и этот показатель непрерывно растет.

В настоящее время существует большое разнообразие полимеров, способных сохранять различную форму (как термопластичных, так и термореактивных). К термопластичным полимерам с такими свойствами можно отнести полиуретан, полилактид и другие.

Низкая механическая прочность материалов с памятью формы на основе термопластов в эластичном состоянии препятствует их использованию для потенциально возможного применения, когда после разворачивания конструкции требуется высокий модуль упругости – например, в солнечных батареях космических кораблей. Полимерные материалы с памятью формы на основе термореактивных материалов могут выдерживать большие деформации, сопровождающиеся хорошей механической и термической стабильностью за пределами значений температуры стеклования. Такие полимеры демонстрируют отличную фиксацию и восстановление формы [1], обычно их получают путем сшивки термореактивного олигомера с отвердителем.

В последнее время растет популярность композиций из реактопластичных связующих на основе эпоксидных олигомеров, что обусловлено многими преимуществами, например, такими как низкая стоимость, широкий выбор промышленно доступных эпоксидных смол и отвердителей с различным химическим строением, низкие летучесть олигомеров и усадка при отверждении, а также превосходная термомеханическая стабильность отвержденных полимеров [2]. Разработанные на их основе высокопроизводительные полимеры с памятью формы, обладающие высокими прочностью, ударной вязкостью и термостойкостью, открывают в будущем большие перспективы для развития во многих областях науки и техники [3].

Данная работа посвящена обзору исследований и разработок, связанных с классом умных материалов с памятью формы на основе эпоксидных олигомеров, которые способны изменять и восстанавливать форму в ответ на воздействие различных внешних раздражителей. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Основные способы получения

Эффект памяти формы в полимерных материалах является результатом сочетания структуры и морфологии полимера с применяемыми технологиями обработки и молекулярного программирования структуры полимеров (или молекулярной инженерии). Для достижения у полимеров эффекта сохранения формы необходимо, чтобы полимер обладал эластичной полимерной сеткой, способной к активному движению в результате некоторых видов воздействия. Полимерная сетка состоит из сегментов, положение которых в пространстве не зависит от положения соседних участков полимерной цепи. При определенном воздействии на полимерную сетку срабатывают молекулярные переключатели, и энергия деформации, накопленная во временной форме, высвобождается, что приводит к восстановлению исходной формы [4].

Свойства памяти формы обычно оценивают количественно с помощью коэффициентов устойчивости формы (R_f) и восстановления формы (R_r), где параметр R_f означает степень фиксации внешней приложенной деформации во временной форме. Его значение составляет 100 %, когда приложенная деформация, введенная выше температуры стеклования, полностью сохраняется ниже температуры стеклования во временной форме. Режимы деформации охватывают растяжение, сжатие, изгиб и кручение. Коэффициент R_f – это процент восстановления исходной формы при нагреве материала в ненапряженном состоянии (неограниченном) выше температуры стеклования в последующем. Коэффициент $R_r = 100$ % при полном восстановлении исходной формы материала. Свойства полимеров часто определяют при циклических (одном или нескольких) термомеханических испытаниях, проводимых в условиях контролируемого напряжения или деформации [5].

Для понимания процесса и создания впоследствии таких материалов необходимо изучать процесс восстановления формы на молекулярном уровне. В научно-технической литературе [6] описана модель термовязкоупругой теории для объяснения термодинамического поведения молекулы полимера с возможностью сохранения и восстановления формы, согласно которой макромолекулы представляют собой клубки, неразрывно связанные между собой. Такая система имеет большие значения энтропии и внутренней энергии. При повышении температуры молекулярная подвижность увеличивается, и полимер приобретает эластичность. В это время клубки макромолекул способны растягиваться и ориентироваться под действием внешней силы. Если температура снижается без изменения внешней силы, то полимер теряет эластичность, движение молекул замедляется и макромолекулы остаются в заданной форме, без возможности вернуться в исходную форму. Во время этого процесса напряжение в макромолекуле сохраняется в виде упругой потенциальной энергии. При повторном повышении температуры молекулы полимера снова приобретают эластичность, и высвобождается накопленная упругая потенциальная энергия. Примечательно, что при трении между макромолекулами выделяется тепло, потребляющее потенциальную упругую энергию, которая должна запасаться внутри пружин, и вызывающее необратимую вязкостную деформацию. Схема процесса представлена на рис. 1.

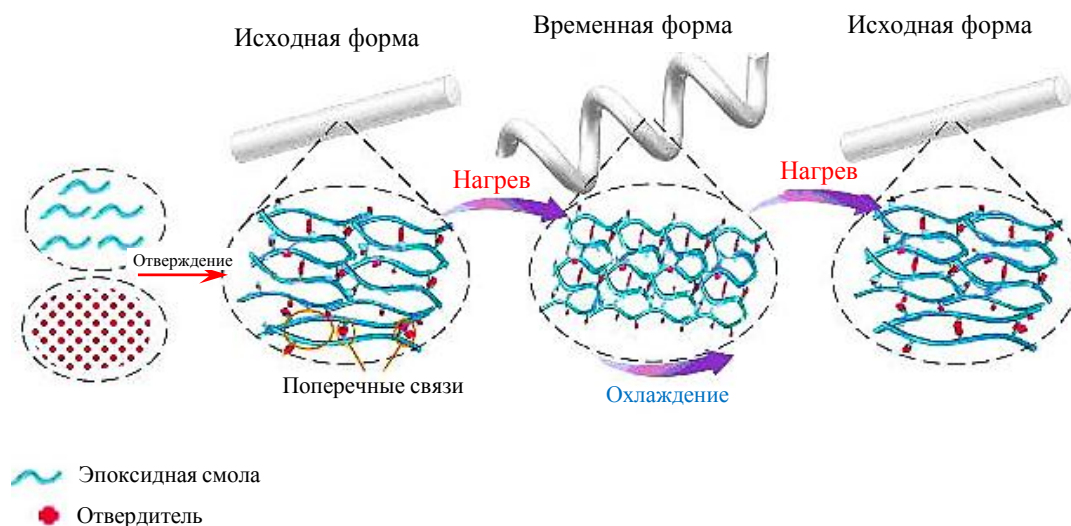


Рис. 1. Механизм памяти формы

Эпоксидные смолы обладают превосходными механическими свойствами и высокой устойчивостью к коррозии, поэтому полимеры с памятью формы на основе эпоксидных смол используются в большинстве областей техники. В последние годы только эпоксидные полимеры внедряются в аэрокосмическую индустрию, промышленную и гражданскую сферы, а также в другие новые отрасли [7].

Эпоксидная смола представляет собой термореактивный полимер, который образует трехмерную сетку, когда эпоксидная смола, содержащая как минимум две эпоксидные группы, реагирует с отвердителем. В зависимости от различного химического строения эпоксидных смол и отвердителей, их соотношений, а также условий отверждения могут быть получены системы с различным набором необходимых для применения свойств. Комбинирование между собой различных смол и отвердителей, введение добавок (таких как разбавители, наполнители или упрочнители) позволяет добиться получения материалов с улучшенными технологическими свойствами, с высоким процентом сохранения и восстановления формы. Обычно для получения материалов, имеющих способность сохранения и восстановления формы, используются эпоксидные олигомеры на основе диглицидилового эфира бисфенола А и его модификаций [8].

Полимерная трехмерная сетка определяет свойства самой смолы, такие как температура стеклования, прочность и удлинение при разрыве. В состав композиции можно вводить различные эпоксидные смолы с функциональными группами для улучшения этих свойств за счет функциональной группы или эпоксидных функциональных групп самой смолы.

Авторы статьи [9] синтезировали диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), содержащий два пропиленоксидных блока (ДГЭ БАПО-2). Сочетание такой эпоксидной смолы с гибким отвердителем позволило получить высокие значения удлинения при разрыве (95,53 %), а растягивающее напряжение достигло значения 6,33 МПа. В работе [10] синтезирован эпоксидный олигомер, содержащий шесть звеньев оксида этилена для улучшения механических свойств. Описано применение полимера такого строения в аэрокосмических конструкциях. Введение звеньев оксида этилена (рис. 2) повышает плотность сшивки, при этом гибкие звенья снижают температуру стеклования, что, в свою очередь, позволяет получать полимер с хорошим эффектом сохранения и восстановления формы.

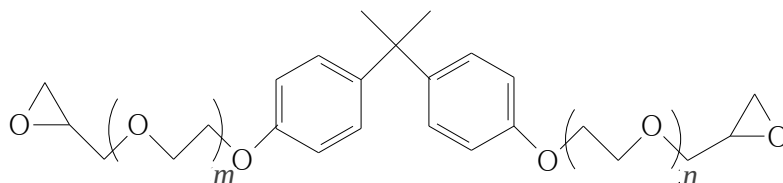


Рис. 2. Диглицидиловый эфир бисфенола А с пропиленовыми блоками

Отдельно рассмотрим эпоксидные смолы на биологической (растительной) основе, которые в последнее время все чаще находят применение в различных областях промышленности. Это обусловлено растущей стоимостью нефтепродуктов и развивающейся «зеленой» химией, которая способствует уменьшению негативного воздействия на окружающую среду [11]. В частности, эпоксидные мономеры, полученные на основе эвгенола [12], могут обладать множеством полезных механических свойств и функций. Отверждение такого олигомера янтарным ангидридом в стехиометрическом соотношении позволило получить не только возможность материала сохранять и восстанавливать форму, но и способность к его заживлению. Аналогично в работе [13] получен полимер с памятью формы из эпоксидной смолы на основе экологически безопасного эвгенолтриглицидилфлороглюцинола и триметилпропантриглицидилового эфира в качестве эпоксидных мономеров вместо ДГЭБА. Синтезированные полимеры обладали высокими температурой стеклования и коэффициентом сохранения и восстановления формы. Возможность синтеза полимерных материалов на биологической основе позволяет создавать биodeградирующие материалы для широкого применения в гражданской области.

Для получения полимера способного сохранять форму и восстанавливать исходное состояние очень важно правильно подобрать отвердитель для эпоксидной смолы. Как правило, в качестве отвердителей используются амины и ангидриды. Аминные отвердители являются наиболее распространенными и имеют самый широкий диапазон применения среди отвердителей эпоксидных смол, поскольку на их долю приходится 70 % всех используемых отвердителей. В основном они включают алифатические и ароматические амины и др. Хотя все они представляют собой отвердители на основе аминов, их различная химическая структура обуславливает разные свойства, скорость и температуру отверждения. Конечные свойства отвержденного связующего также существенно зависят от природы отвердителя.

Для получения полимеров с памятью формы часто в качестве отвердителей используют полиэфирамины (рис. 3), содержащие гибкие звенья эфирной связи, которые могут эффективно повышать прочностные характеристики и позволяют получать гибкие полимерные цепи, способные к эластичным деформациям, однако скорость отверждения эпоксидных олигомеров относительно медленная [14]. Такая сшитая эпоксидная структура с Джеффамином D-230 показана на рис. 4.

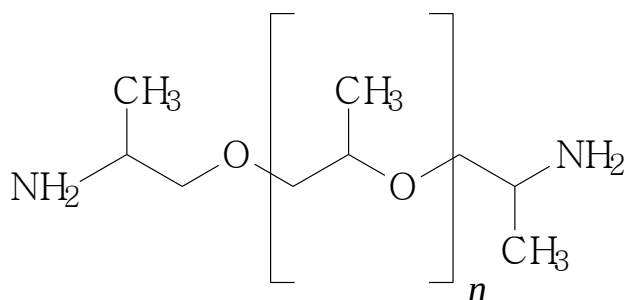


Рис. 3. Строение полиэфирамина марки Джеффамин D-230

Таблица 1

Свойства полиэфираминов марок Джеффамин D-230 и Джеффамин T-403

Свойства	Значения свойств для Джеффамина	
	D-230	T-403
Молекулярная масса, г/моль	230	403
Динамическая вязкость при 25 °С	9	70
Водородный эквивалентный вес (АНЕВ)	60	81

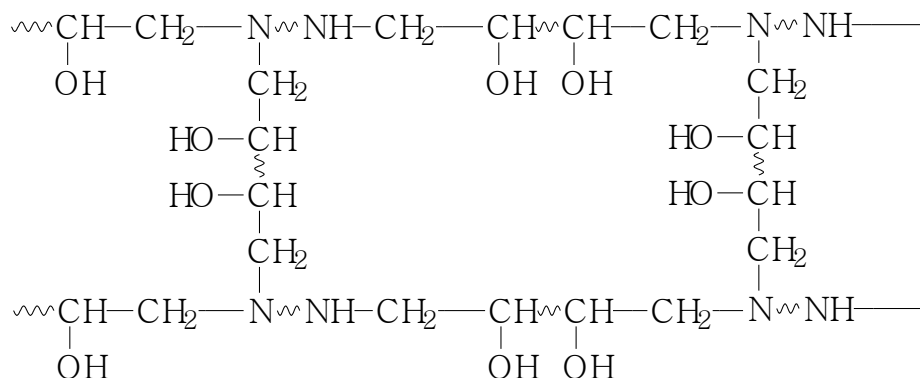


Рис. 4. Химическое строение полимерной сетки

В большом количестве патентов [15–20] разработаны материалы, способные к сохранению и восстановлению формы, на основе эпоксидных смол и полиэфираминов – Джеффаминов с разной молекулярной массой (табл. 1).

К другому классу отвердителей относятся ангидриды. Продукты, отвержденные ангидридом, имеют диэлектрические свойства лучше, чем отвержденные амином, и широко используются в электроизоляции. Обычные ангидридные отвердители – это фталевый и метилтетрагидрофталевый ангидриды (МТГФА) и др. (рис. 5).

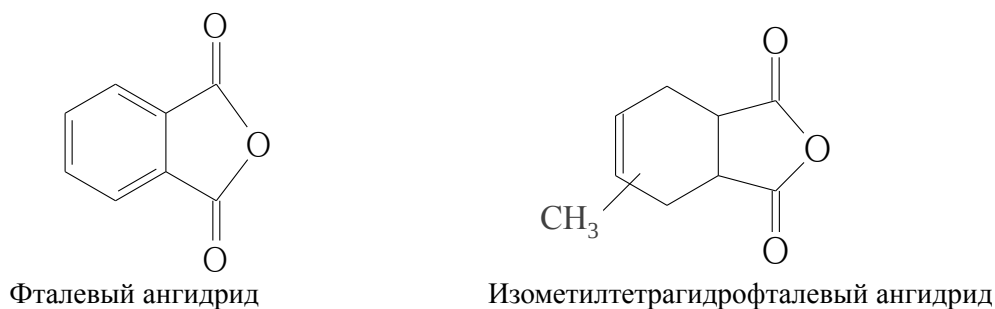


Рис. 5. Химическое строение ангидридов

Ангидриды кислот требуют более высокой степени отверждения при высоких температурах, но их низкая токсичность и летучесть, а также легкость смешения с эпоксидными олигомерами привлекли к ним внимание исследователей. Один из наиболее часто используемых в качестве отвердителя ангидридов – изо-МТГФА. В работе [21] на основе синтезированных бисфенолов, содержащих группы оксида этилена и гексагидрофталевый ангидрида, получены материалы с памятью формы с повышенными механическими характеристиками.

Большую группу отвердителей для получения материалов, способных восстанавливать форму, составляют серосодержащие вещества.

Так называемая «щелчковая» химия – это новое поколение реакций, которые основаны на эффективности, универсальности и высокой селективности. Среди различных подобных механизмов можно выделить реакции с тиол-эпоксидными системами [22], в которых в качестве катализаторов используют кислоты и основания Льюиса, а реакция осуществляется путем раскрытия нуклеофильного кольца, где протон может отдаваться тиолом или каталитическим амином [23]. Полимеры, полученные в результате таких реакций, обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью и обычно используются в биосинтетических и биомедицинских изделиях.

Особенно интересен процесс образования гидроксильных и тиол-эфирных групп за одну стадию во время процесса полимеризации, который в дальнейшем может трансформироваться в другие полимерные структуры. Третичные амины в основном используются в качестве катализаторов в тиол-эпоксидных составах, но обычно они слишком реакционноспособны, что затрудняет контроль реакции и сокращает срок их жизнеспособности [24]. В статье [25] подробно описан процесс синтеза, где в качестве (3- и 4-функциональных) тиоловых компонентов использованы отвердители для коммерческого ДГЭБА методом «щелчковой» химии с использованием инкапсулированного амина в качестве латентного инициатора. Схема реакции представлена на рис. 6 и 7. При таком синтезе получили сильносшитый полимер с точно заданным строением полимерной сетки и с улучшенными механическими свойствами. Такие системы находят применение в аддитивных технологиях и 3D-печати.

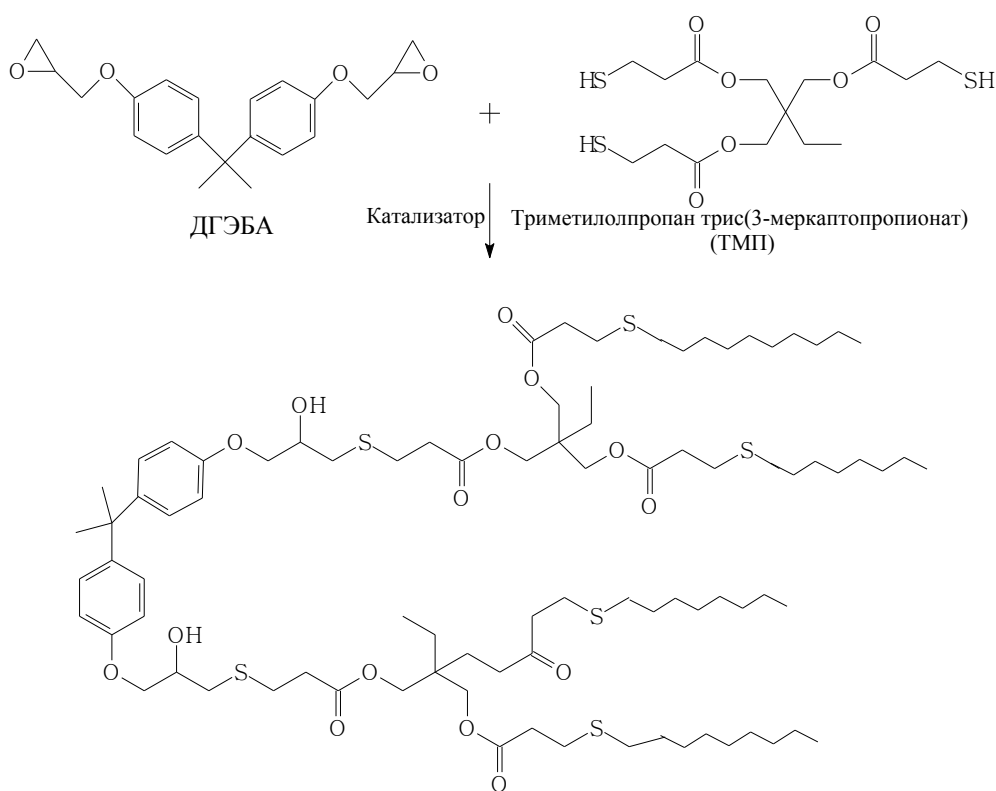


Рис. 6. Реакция диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) с триметилпропаном (ТМП)

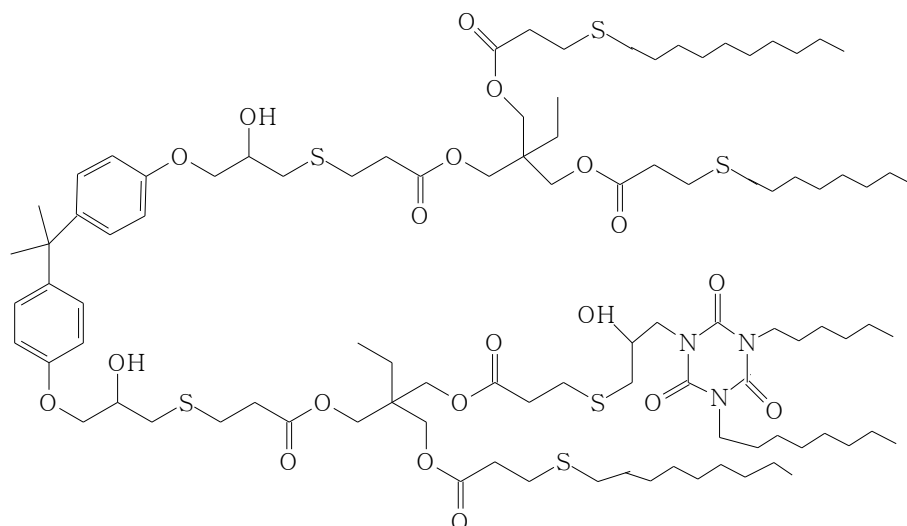


Рис. 7. Структура катализатора в реакции, проведенной методом «щелчковой» химии

При введении в состав композиций различных функциональных полимеров, таких как цианатный эфир, полиуретан и бензоксазиновая смола, возможна модификация эпоксидных смол в более комплексно-функциональную форму, проявляющую новые свойства. Благодаря высокой температуре стеклования цианатного эфиров и его хорошей термостойкости, путем его сополимеризации с эпоксидной смолой можно получить материалы с памятью формы, отвечающие высоким требованиям аэрокосмической и других специальных областей – например, можно добиться повышенной устойчивости к высоким температурам. В работе [26] синтезирован ряд полиэфирных олигомеров из эпоксидной смолы и мономера сложного цианатного эфиров. Сетку «эпоксидной смолы/цианата с поперечными связями» синтезировали из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля и полибутадиегликоля со значениями температур стеклования 132, 178 и 161 °C соответственно. По мере увеличения содержания цианата температура стеклования системы увеличивается, что можно использовать для разработки термостойких материалов, которые испытывают длительное воздействия тепла.

Поликапролактон – кристаллический термопласт, который обладает хорошей совместимостью с эпоксидными смолами. Его добавление позволит получить полимеры с широким диапазоном температуры стеклования, снизить хрупкость материала и повысить некоторые механические свойства [27].

Бензоксазиновая смола представляет собой термореактивную смолу с хорошим комплексом свойств. Бензоксазины хорошо сочетаются с эпоксидными смолами, поскольку полибензоксазин, образующийся в результате полимеризации с раскрытием цикла, содержит фенольные гидроксильные группы, которые могут вступать в реакцию с эпоксидными группами [28]. В случае аминных отверждающих агентов смеси «бензоксазин/эпоксидная смола» оксазиновое кольцо расщепляется амином, что приводит к образованию гетерогенной совместной сетки (полибензоксазиновые и эпоксидные домены). Введение бензоксазиновой смолы значительно увеличивает температуру стеклования и прочность. В то же время бензоксазины могут использоваться в качестве отвердителя для эпоксидной смолы, оказывая при этом положительный эффект на конечные свойства материала. Авторами статьи [29] получен новый полимер с памятью формы на основе бензоксазина, эпоксидной смолы и аминного отвердителя. Полученный в результате полимер имел при изгибе очень высокие прочность и модуль упругости. Затем в полученную систему вводили бензоксазиновую смолу на основе анилина для увеличения жесткости сшитой сетки.

При этом отмечалось, что значение температуры стеклования такой полимерной системы увеличивалось с возрастанием содержания бензоксазиновой смолы на основе анилина. Полученный полимер на основе полибензоксазинэпоксидной смолы с улучшенными термической стабильностью и механическими свойствами может использоваться при повышенных рабочих температурах и применяться для изготовления конструкций, выдерживающих большие нагрузки – например, в авиационной отрасли.

В некоторых научно-технических литературных источниках описано получение полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих с эффектом памяти формы. Так, в качестве армирования в композитах на основе эпоксидных смол традиционно используются различные волокна. Армирующие волокна могут быть синтетического (стекло, углерод, арамид) или природного происхождения (минеральные волокна – например, базальт; растительные волокна – например, лен, джут и т. п.). В их ассортимент входят нетканые маты, разные тканые структуры и ткани с различным направлением волокон – например, с однонаправленным расположением волокон [30]. Эпоксидные композиционные материалы обладают коэффициентом восстановления формы, равным 98–100 %, и модулем упругости, составляющим 1,5–3,5 ГПа [31]. Кроме того, они хорошо устойчивы к воздействию окружающей среды – например, к ультрафиолетовому излучению, влаге и температуре. Жесткость и прочность армированных эпоксидных связующих заметно больше, чем у матрицы. Более того, их свойства можно запрограммировать в техническом задании – например, по таким параметрам, как тип и количество армирования, наложение и ориентация ткани. Высокие жесткость и прочность являются желательными свойствами для восстановления композитов с памятью формы на основе эпоксидных смол. Поэтому прилагаются большие усилия для получения полимерных композитов с памятью формы с повышенным напряжением и уменьшенным временем восстановления. К сожалению, армирование волокнистыми структурами, особенно когда они присутствуют в большом количестве в соответствующем композите, снижает пластичность и деформируемость материала, тем самым ограничивая проектирование некоторых форм изделия [32].

В связи с актуальностью представленных в данной статье исследований предпринята попытка изготовления композитов на основе эпоксидных полимеров с памятью формы из полностью возобновляемых ресурсов. Для получения «биокомпозита» в качестве матрицы выбрано эпоксидированное льняное масло, отвержденное ангидридом, а для армирования использованы льняные ткани саржевого переплетения или нетканый мат [33]. Как связующее может создаваться на биологической основе, так и натуральные волокна могут применяться в качестве армирования для эпоксидных полимеров с памятью формы, поскольку его (наполнителя) присутствие придает деформируемость соответствующему композиту в меньшей степени, чем традиционные армирующие волокна. Содержание льняного волокна (<58 % (по массе)) варьировали в зависимости от количества слоев ткани, их поверхностной массы и толщины льняных волокон. Коэффициент сохранения формы такого материала на основе эпоксидированного льняного масла составил 92 %. Однако этот показатель все же меньше, чем у материалов на основе обычного, нефтяного сырья, что объясняется эффективностью восстановления контролируемой плотности сшивок, которая в материале на основе биосмолы намного меньше, чем в типичном эпоксидном полимере из нефтепродуктов.

В статье [34] описано получение композита, способного восстанавливать форму под воздействием электрического заряда. Такие композиционные материалы особенно актуальны для применения в космосе, где обычный нагрев невозможен. Для изготовления композитов с памятью формы с электрически активируемым (джоулевым

нагревом) восстановлением формы чаще всего используют углеродную ткань с дальнейшей модификацией и без нее. Изготовление композита обычно происходит путем пропитки углеродной ткани эпоксидным связующим под вакуумом или под давлением. С помощью модификации углеродной ткани можно решать различные задачи, такие как повышенная межфазная прочность, улучшенные электро-, теплопроводность. Например, чтобы повысить электропроводность полимерного композиционного материала можно наносить наночастицы серебра на углеродную ткань.

В настоящее время разрабатывается и создается очень большое количество самовосстанавливающихся материалов, способных сохранять и восстанавливать форму. Самовосстановление материалов позволяет быстро привести в рабочее состояние изделие после повреждений, таких как изгиб, растяжение, коррозия. Полимерные системы, способные к самовосстановлению, имеют в химической структуре длинные сегменты, которые можно перемещать относительно друг друга и модифицировать. Обычно чтобы достичь такого эффекта в полимерную композиционную систему вводят микрокапсулы с различным составом для обеспечения восстановления поверхности. Однако для полимеров с памятью формы не всегда необходимо введение микрокапсул, так как форма может восстанавливаться после повреждения в результате физических или химических процессов (табл. 2). Например, образуются ковалентные связи, а также ионные или надмолекулярные взаимодействия. В статье [35] подробно рассмотрены такие составы. Самовосстанавливающиеся композиты особенно важны для аэрокосмической отрасли – например, в тех случаях, когда внутренние повреждения трудно обнаружить или невозможно провести ремонт в полевых условиях. Автоматический ремонт во время эксплуатации также обеспечит более надежную и безопасную работу аэрокосмических конструкций.

Таблица 2

**Возможность различного воздействия на эффекты самовосстановления
и сохранения формы**

Вид воздействия	Самовосстановление	Эффект сохранения формы
Образование ковалентных связей	+	+
Нагрев	+	+
Изомеризация	–	+
Образование водородных связей	+	+

Заключения

Рассмотрены полимерные материалы с эффектом памяти формы на основе эпоксидных смол. Полимерные материалы с памятью формы благодаря своей способности принимать заданную конфигурацию и восстанавливаться до изначальной формы находят применение почти во всех областях науки и техники. Такие полимерные материалы широко применяются в аэрокосмических и авиационных конструкциях, 3D-печати и биомедицинских изделиях. Из-за все более серьезных экологических проблем, возникающих в мире, развитие производства экологически чистых материалов является перспективным направлением развития промышленности [36]. Эпоксидные материалы с памятью формы на биологической основе могут разлагаться и вторично перерабатываться.

С учетом небольшой массы, возможности изменения формы и восстанавливающей силы таких композиционных материалов ожидается, что они в ближайшем будущем найдут широкое применение во многих областях техники. В частности, будут разработаны полимерные композиты на основе эпоксидных матриц для применения главным образом в аэрокосмической отрасли [37]. Например, из таких композитов можно изготавливать петли

для запуска разворачивания солнечных батарей, системы разворачивания антенн, зеркал и отражателей, а также системы для улавливания мусора и др. Более того, солнечная радиация может быть использована для восстановления формы. Интерес к применению композиционных материалов с памятью формы на основе эпоксидной матрицы растет и в морской отрасли благодаря использованию композитов со свойствами самовосстановления в сэндвич-конструкциях для ремонта лодок или морских конструкций после удара [38]. Наконец, исходя из всех ранее заявленных преимуществ, нет сомнения в том, что такие полимерные композиты займут одно из ведущих мест в области интеллектуальных материалов и станут материалами для будущих инженерных конструкций.

Список источников

1. Zhou Y., Huang W.M. Shape memory effect in polymeric materials: mechanisms and optimization // *Procedia IUTAM*. 2015. Vol. 12. P. 83–92.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. док. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
3. Souril M., Lu Y.C., Erol A. et al. Characterization of unconstrained and constrained shape recoveries of an epoxy based shape memory polymer // *Polymer Testing*. 2015. Vol. 41. P. 231–238.
4. Leng J., Lan X., Liu Y., Du S. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications // *Progress in Materials Science*. 2011. Vol. 56. No. 7. P. 1077–1135.
5. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. Vol. 41. No. 12. P. 2034–2057.
6. Xia Y., He Y., Zhang F., Leng J. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications // *Advanced materials*. 2021. Vol. 33. No. 6. P. 2000713.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» 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.
8. 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.
9. Fan M., Yu H., Li X. et al. Thermomechanical and shape-memory properties of epoxy-based shape-memory polymer using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A // *Smart materials and structures*. 2013. Vol. 22. No. 5. P. 055034.
10. Jo M.J., Choi H., Jang H. et al. Preparation of epoxy-based shape memory polymers for deployable space structures using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A // *Journal of Polymer Research*. 2019. Vol. 26. P. 1–6.
11. 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.
12. Liu T., Hao C., Wang L. et al. Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability // *Macromolecules*. 2017. Vol. 50. No. 21. P. 8588–8597.
13. Santiago D., Guzman D., Ferrando F. et al. Bio-based epoxy shape-memory thermosets from triglycidyl phloroglucinol // *Polymers*. 2020. Vol. 12. No. 3. P. 542.
14. Zheng N., Fang G., Cao Z. et al. High strain epoxy shape memory polymer // *Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 6. No. 16. P. 3046–3053.
15. Shape memory polymer and adhesive combination and methods of making and using the same: pat. US 8685528 B2; appl. 15.04.09; publ. 12.11.09.
16. Shape memory epoxy polymers: pat. US 8618238 B2; appl. 04.10.07; publ. 23.10.08.
17. Polymer systems with multiple shape memory effect: pat. US 8641850 B2; appl. 02.03.09; publ. 04.02.10.
18. Shape memory material on the basis of a structural adhesive: pat. EP 2553034 B2; appl. 25.03.11; publ. 06.02.13.

19. Shape memory polymer which functions as a reversible dry adhesive and methods of making and using the same: pat. US 20140069578 A1; appl. 13.09.12; publ. 13.03.14.
20. Multi-shape product: pat. US 9878487 B2; appl. 03.03.11; publ. 08.09.11.
21. Fan M., Liu J., Li X. et al. Thermal, mechanical and shape memory properties of an intrinsically toughened epoxy/anhydride system // *Journal of Polymer Research*. 2014. Vol. 21. P. 1–8.
22. Brändle A., Khan A. Thiol-epoxy ‘click’ polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers // *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3. No. 12. P. 3224–3227.
23. Yakacki C.M., Willis S., Luders C., Gall K. Deformation limits in shape memory polymers // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10. No. 1–2. P. 112–119.
24. Flores M., Tomuta A., Fernandez-Francos X. A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier // *Polymer*. 2013. Vol. 54. No. 21. P. 5473–5481.
25. Belmonte A., Guzman D., Fernandez-Francos X., De la Flor S. Effect of the network structure and programming temperature on the shape-memory response of thiol-epoxy “click” systems // *Polymers*. 2015. Vol. 7. No. 10. P. 2146–2164.
26. Kumar K.S.S., Khatwa A.K., Nair C.P.R. High transition temperature shape memory polymers (SMPs) by telechelic oligomer approach // *Reactive and Functional Polymers*. 2014. Vol. 78. P. 7–13.
27. Luetzen H., Gesing T.M., Kim B.K., Hartwig A. Novel cationically polymerized epoxy/poly(ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect // *Polymer*. 2012. Vol. 53. No. 26. P. 6089–6095.
28. 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.
29. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Особенности формирования микро-структуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31.
30. Rimdusit S., Lohwerathama M., Hemvichian K. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // *Smart materials and structures*. 2013. Vol. 22. No. 7. P. 075033.
31. Xie F., Huang L., Leng J., Liu Y. Thermoset shape memory polymers and their composites // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2016. Vol. 27. No. 18. P. 2433–2455.
32. Basit A., L’Hostis G., Pac M.J., Durand B. Thermally activated composite with two-way and multi-shape memory effects // *Materials*. 2013. Vol. 6. No. 9. P. 4031–4045.
33. Fejős M., Karger-Kocsis J., Grishchuk S. Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2013. Vol. 32. No. 24. P. 1879–1886.
34. Lu H., Liang F., Gou J., Leng J. et al. Synergistic effect of Ag nanoparticle-decorated graphene oxide and carbon fiber on electrical actuation of polymeric shape memory nanocomposites // *Smart Materials and Structures*. 2014. Vol. 23. No. 8. P. 085034.
35. Luo H., Zhou X., Xu Y. et al. Multi-stimuli triggered self-healing of the conductive shape memory polymer composites // *Pigment & Resin Technology*. 2018. Vol. 47. No. 1. P. 1–6.
36. 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.
37. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: Проффессионал, 2008. 589 с.
38. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.

References

1. Zhou Y., Huang W.M. Shape memory effect in polymeric materials: mechanisms and optimization. *Procedia IUTAM*, 2015, vol. 12, pp. 83–92.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Proc. XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
3. Souiri M., Lu Y.C., Erol A. et al. Characterization of unconstraint and constraint shape recoveries of an epoxy based shape memory polymer. *Polymer Testing*, 2015, vol. 41, pp. 231–238.
4. Leng J., Lan X., Liu Y., Du S. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1077–1135.
5. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, vol. 41, no. 12, pp. 2034–2057.
6. Xia Y., He Y., Zhang F., Leng J. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications. *Advanced materials*, 2021, vol. 33, no. 6, p. 2000713.
7. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. 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.
9. Fan M., Yu H., Li X. et al. Thermomechanical and shape-memory properties of epoxy-based shape-memory polymer using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A. *Smart materials and structures*, 2013, vol. 22, no. 5, p. 055034.
10. Jo M.J., Choi H., Jang H. et al. Preparation of epoxy-based shape memory polymers for deployable space structures using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A. *Journal of Polymer Research*, 2019, vol. 26, pp. 1–6.
11. 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.
12. Liu T., Hao C., Wang L. et al. Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability. *Macromolecules*, 2017, vol. 50, no. 21, pp. 8588–8597.
13. Santiago D., Guzman D., Ferrando F. et al. Bio-based epoxy shape-memory thermosets from triglycidyl phloroglucinol. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 542.
14. Zheng N., Fang G., Cao Z. et al. High strain epoxy shape memory polymer. *Polymer Chemistry*, 2015, vol. 6, no. 16, pp. 3046–3053.
15. *Shape memory polymer and adhesive combination and methods of making and using the same*: pat. US 8685528 B2; appl. 15.04.09; publ. 12.11.09.
16. *Shape memory epoxy polymers*: pat. US 8618238 B2; appl. 04.10.07; publ. 23.10.08.
17. *Polymer systems with multiple shape memory effect*: pat. US 8641850 B2; appl. 02.03.09; publ. 04.02.10.
18. *Shape memory material on the basis of a structural adhesive*: pat. EP 2553034 B2; appl. 25.03.11; publ. 06.02.13.
19. *Shape memory polymer which functions as a reversible dry adhesive and methods of making and using the same*: pat. US 20140069578 A1; appl. 13.09.12; publ. 13.03.14.
20. *Multi-shape product*: pat. US 9878487 B2; appl. 03.03.11; publ. 08.09.11.
21. Fan M., Liu J., Li X. et al. Thermal, mechanical and shape memory properties of an intrinsically toughened epoxy/anhydride system. *Journal of Polymer Research*, 2014, vol. 21, pp. 1–8.
22. Brändle A., Khan A. Thiol-epoxy ‘click’ polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers. *Polymer Chemistry*, 2012, vol. 3, no. 12, pp. 3224–3227.
23. Yakacki C.M., Willis S., Luders C., Gall K. Deformation limits in shape memory polymers. *Advanced Engineering Materials*, 2008, vol. 10, no. 1–2, pp. 112–119.
24. Flores M., Tomuta A., Fernandez-Francos X. A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 21, pp. 5473–5481.

25. Belmonte A., Guzman D., Fernandez-Francos X., De la Flor S. Effect of the network structure and programming temperature on the shape-memory response of thiol-epoxy “click” systems. *Polymers*, 2015, vol. 7, no. 10, pp. 2146–2164.
26. Kumar K.S.S., Khatwa A.K., Nair C.P.R. High transition temperature shape memory polymers (SMPs) by telechelic oligomer approach. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 78, pp. 7–13.
27. Luetzen H., Gesing T.M., Kim B.K., Hartwig A. Novel cationically polymerized epoxy/poly (ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect. *Polymer*, 2012, vol. 53, no. 26, pp. 6089–6095.
28. 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.
29. Deev I.S., Zhelezina G.F., Lonsky S.L., Kurshev E.V. Features of forming of the microstructure of the polymeric matrix in organoplasty on the basis of the multicomponent epoxy binding. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 08, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
30. Rimdusit S., Lohwerathama M., Hemvichian K. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy. *Smart materials and structures*, 2013, vol. 22, no. 7, p. 075033.
31. Xie F., Huang L., Leng J., Liu Y. Thermoset shape memory polymers and their composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2016, vol. 27, no. 18, pp. 2433–2455.
32. Basit A., L'Hostis G., Pac M.J., Durand B. Thermally activated composite with two-way and multi-shape memory effects. *Materials*, 2013, vol. 6, no. 9, pp. 4031–4045.
33. Fejős M., Karger-Kocsis J., Grishchuk S. Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, vol. 32, no. 24, pp. 1879–1886.
34. Lu H., Liang F., Gou J., Leng J. et al. Synergistic effect of Ag nanoparticle-decorated graphene oxide and carbon fiber on electrical actuation of polymeric shape memory nanocomposites. *Smart Materials and Structures*, 2014, vol. 23, no. 8, p. 085034.
35. Luo H., Zhou X., Xu Y. et al. Multi-stimuli triggered self-healing of the conductive shape memory polymer composites. *Pigment & Resin Technology*, 2018, vol. 47, no. 1, pp. 1–6.
36. 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.
37. Petrova A.P., Donskoy A.A. *Adhesive materials. Sealants*. St. Petersburg: Professional, 2008, 589 p.
38. Isaev A.Yu., Rubtsova E.V., Kotova E.V., Sutyagin M.N. Research of properties of glues and glue binding, made with use of modern domestic component base. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.

Информация об авторах

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

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

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

Information about the authors

Anastasiia S. Lyubimova, 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

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

Статья поступила в редакцию 21.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.04.2024.

The article was submitted 21.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 01.04.2024.

Научная статья

УДК 541.64.539.199

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ НАНООРГАНИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Л.В. Соколова¹, А.В. Лосев², Е.Д. Политова³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия; mirea@mirea.ru

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

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия; icp@chph.ras.ru

Аннотация. Формирование нескольких видов нанообразований размером 4–80 нм во фторкаучуках в зависимости от предварительного температурного воздействия обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа. На процесс изменения структуры их наноорганизации при фазовых переходах оказывает влияние и химическое строение развязок в макромолекулах, что определяет, в частности, сложный и неодинаковый характер изменения их динамической вязкости. Диоксид титана облегчает не только формирование новых видов нанообразований во фторкаучуках, но и полиморфный переход винилиденфторидных звеньев из конформации транс-гош-транс-гош в конформацию «зигзаг».

Ключевые слова: наноорганизация, диоксид титана, фторкаучуки, композит

Для цитирования: Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. Влияние диоксида титана на структуру наноорганизации двойных сополимеров // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82.

Scientific article

INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ON STRUCTURE NANOORGANIZATIONS OF BINARY COPOLYMERS

L.V. Sokolova¹, A.V. Losev², E.D. Politova³

¹Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University», Moscow, Russia; mirea@mirea.ru

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

³N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, Russia; icp@chph.ras.ru

Abstract. The formation of several types of nanoformations with a size of 4–80 nm in fluorine rubbers, depending on the history, was detected using XRD. The process of changing the structure of their nanoorganization with the manifestation of phase transitions is also influenced by the chemical structure of junctions in macromolecules, which determines, in particular, the complex and unequal nature of changes in their dynamic viscosity. Titanium dioxide not only facilitates the formation of new types of nano-formations in fluoro-rubbers, but also the polymorphic transition of vinylidene fluoride links from the trans-gosh-trans-gosh conformation to the «flat zigzag» conformation.

Keywords: nanoorganization, titanium dioxide, fluorine rubber, composite

For citation: Sokolova L.V., Losev A.V., Politova E.D. Influence of titanium dioxide on the structure nano-organization of binary copolymers. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82.

Введение

Важным направлением работы НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ является улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций и разработка новых функциональных материалов [1, 2]. Материалы на основе синтетических каучуков применяются в авиастроении в первую очередь в качестве уплотнительных и герметизирующих.

Фторкаучуки обладают высокой химической стойкостью, термостойкостью и отличными диэлектрическими характеристиками, что обуславливает их активное применение в авиастроении при создании герметизирующих [3], резинотехнических [4], лакокрасочных [5] и других материалов как в качестве модифицирующих добавок [6, 7], так и в качестве композитов на их основе [8]. При получении высокоэффективных полимерных материалов необходимо учитывать особенности изменения nanoорганизации полимеров в процессе их наполнения, а также условия их температурной обработки (продолжительность, давление и т. д.).

При анализе поведения полимеров различного химического строения принято обращаться к модели Флори [9–11]. Тем не менее в ряде случаев (в частности, при деформации полимеров [12] или при сдвиговом течении [13]) допускается формирование упорядоченных образований исключительно флуктуационной природы как проявление самоорганизации полимеров. Nanoорганизация полимеров – это упорядоченное фазовое состояние, которое перестраивается с четкой периодичностью при множественных фазовых переходах p' выше температуры размягчения полимеров (T_c) независимо от химического строения их макромолекул [14–17]. Температурный интервал nanoорганизации полимеров определяется в первую очередь кинетической гибкостью их макромолекул и молекулярной массой.

Цель работы – установить особенности влияния наноразмерного наполнителя на структуру nanoорганизации двойных сополимеров.

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

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны фторкаучуки СКФ-26 (сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена) и СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена) с молекулярной массой $\sim 3 \cdot 10^5$. Образцы каучуков наполняли диоксидом титана марки Hombifine N (ДТН) фирмы Evonik Ind. с размером частиц 12 [18, 19] и 10 нм (по данным работы [20], только частицы размером 10 нм полностью состоят из анатазной модификации). Наполнитель вводили многократно малыми дозами при тщательном перемешивании смеси на лабораторных микровальцах. Термообработку образцов проводили в свободном (ненагруженном) состоянии в термошкафу и в гидравлическом прессе (при давлении 20 МПа).

Рентгеновская съемка образцов фторкаучуков и их смесей с наполнителем проведена в режиме отражения на порошковом дифрактометре. Диапазон съемки углов 2θ составлял 3–60 градусов. Средние размеры (D) упорядоченных образований (в первом приближении) рассчитаны по формуле Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

где длина волны $\lambda = 0,15418$ нм; β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции; коэффициент формы nanoобразований $K = 0,9$.

Средние межплоскостные расстояния (d) в нанообразованиях фторсополимеров рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [21]. Точность измерения углов отражения составляла 0,02 градуса.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) каучуков измеряли на автоматическом дифрактометре АМУР-К [22] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ (Cu K_α -излучение, $\lambda = 0,1542$ нм, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Обработку и анализ данных МУРР проводили с помощью программного обеспечения, входящего в пакет ATASAS [23, 24]. Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения каучука СКФ-26 регистрировали в интервале длин волн $400\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра.

Методом парамагнитного зонда на автоматизированном радиоспектрометре ЭПР-В исследовали изменение молекулярной динамики фторкаучуков, которую характеризовали временем корреляции вращательной подвижности (τ_c) стабильного нитроксильного радикала – 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) – в интервале температур $18\text{--}118^\circ\text{C}$. Радикал вводили во фторкаучуки из газовой фазы при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ [25–27]. Температуру образца в радиоспектрометре повышали ступенчато по $5\text{--}7^\circ\text{C}$ и во время измерения параметра τ_c радикала поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Динамическую вязкость каучуков и их смесей с наполнителем регистрировали на частотах $0,3\text{--}25$ Гц при амплитудах деформации 0,2; 0,5 и 6,95 градуса и давлении 0,42 МПа с помощью безроторного реометра. Образец термостатировали при заданной температуре в течение 35 мин в приборе и регистрировали его динамическую вязкость при амплитуде деформации 0,5 градуса, а через 15 мин – при 6,95 градуса. Дифрактограмму рентгеноструктурного анализа (РСА) этого образца регистрировали через 24 ч. Температуру во время измерения динамической вязкости поддерживали с точностью $0,5^\circ\text{C}$. Погрешность метода определения динамической вязкости составляла 10 %.

Результаты и обсуждение

Макромолекулы фторкаучука СКФ-26 содержат блоки двух или трех винилиденфторидных (ВДФ) звеньев, которые разделены изолированными гексафторпропиленовыми (ГФП) звеньями $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, т. е. развязками. Первые звенья соединены преимущественно регулярно – «голова к хвосту». Число расположенных подряд ВДФ-звеньев может меняться, но наличие стоящих рядом двух звеньев ГФП маловероятно, так как этот мономер практически не образует гомополимеров.

Главная структурная единица макромолекул фторкаучука СКФ-32 триада $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, т. е. звено $-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$ является развязкой, которая в этом случае – преимущественно изолированная. Из-за столь сложного строения макромолекул фторкаучуки не кристаллизуются [28–30]. Содержание фтора в каучуках СКФ-26 и СКФ-32 составляет соответственно 67 и 56 % (по массе).

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с аморфным гало содержат интенсивные рефлексы с максимумами при углах 2θ , равных 16,41 и 17,51 градуса, которые обусловлены нанообразованиями размером 4 и 5 нм (далее по тексту – основные рефлексы) (рис. 1, кривая 1). Средние межмолекулярные расстояния во фторкаучуках имеют небольшие значения, что объясняется их высокой энергией когезии [28–30] и высоким содержанием упорядоченных образований, недоступных для радикала ТЕМПО, особенно в каучуке СКФ-26.

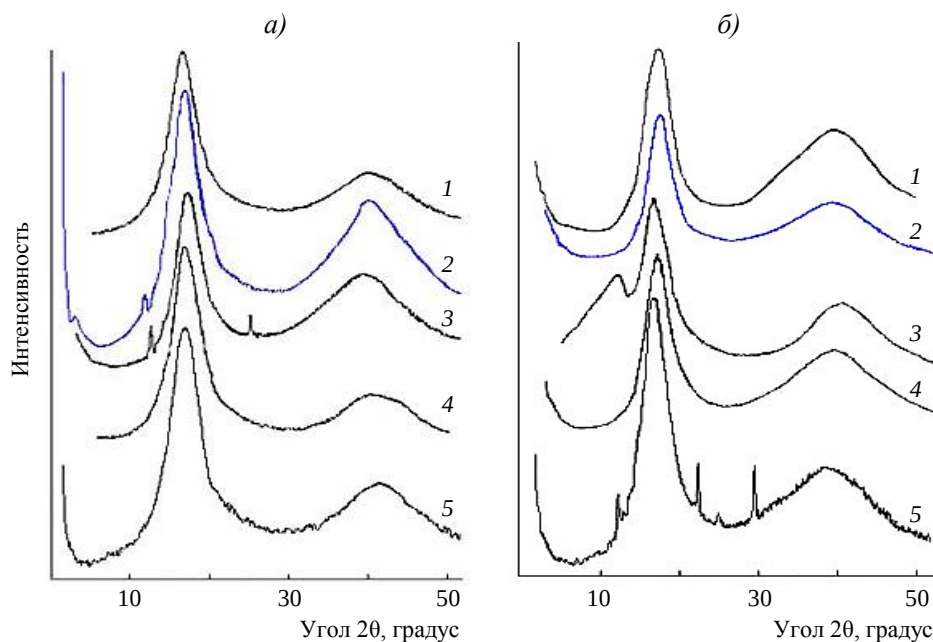


Рис. 1. Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 (а) и СКФ-32 (б) в исходном состоянии (1), после термообработки при температурах 90 (2, 3) и 100 °С (4) в течение 30 мин в прессе (2, 4) и в термошкафу (1, 3, 5), а также с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Hombifine N (5)

При синтезе и последующем хранении во фторкаучуках формируются два вида нанобразований с отличающимися параметрами структуры, согласно данным МУРР (рис. 2, кривые 1 и 2). Упорядоченные образования в каучуке СКФ-26 имеют преимущественно размеры 41 и 62 нм, а в каучуке СКФ-32: 33 и 55 нм. Объемное содержание бо́льших по размеру нанобразований выше во фторкаучуке СКФ-26 (рис. 2, кривая 1).

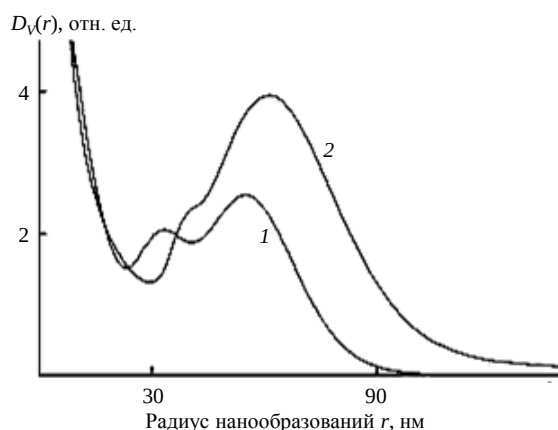


Рис. 2. Объемное распределение нанобразований по размерам для фторкаучуков СКФ-32 (1) и СКФ-26 (2)

Обнаруженные во фторкаучуках с помощью электронной микроскопии [29, 31] неоднородности размером 30–150 нм предположительно связаны с образованием глобул, содержащих микрогель каучука [29].

С увеличением температуры во фторкаучуках обнаружены фазовые переходы выше температуры T_c , что характерно и для других полимеров [14, 32]. Так, фазовый

переход ρ'_2 при 35 °С в каучуке СКФ-32 и при 40 °С в каучуке СКФ-26, а также фазовый переход ρ'_3 при 85 °С в каучуке СКФ-32 обнаружены с помощью ЭПР-спектроскопии. Эффективная энергия активации вращательной подвижности ($E_{эфф}$) радикала ТЕМПО в каучуке СКФ-26 увеличилась при переходе ρ'_2 , а в случае каучука СКФ-32, наоборот, уменьшилась. Обозначение фазовых переходов ρ'_i , ответственных за особенности движения основной цепи полимера и обуславливающих изменение структуры его nanoорганизации выше температуры T_c , введено в работах [14, 33].

Фазовые переходы ρ'_2 и ρ'_3 обнаружены и на температурных зависимостях динамической вязкости фторкаучуков при температурах 40 и 85 °С, а фазовый переход ρ'_4 – при температуре 130 °С в каучуке СКФ-26 при амплитуде деформации 0,5 градуса (рис. 3, кривые 1 и 2). Температура фазовых переходов сопряжена с температурой T_c фторкаучуков (255 К – для СКФ-26 и 253 К – для СКФ-32 [28–30]) уравнением:

$$T'_i = \{[(1,2 + 0,2(i - 2)) \pm 0,2]T_c\},$$

где $i \geq 2$ – порядковый номер перехода ρ'_i ; температуры T'_i и T_c измеряются в кельвинах, как и в случае для других полимеров [14, 32].

Температурные зависимости динамической вязкости фторкаучуков претерпели изменение с увеличением амплитуды деформации до 6,95 градуса (рис. 3, кривые 3 и 4) – особенно благодаря переходу каучука СКФ-26 в вязкотекучее состояние в области температур ~ 110 °С (T_T), который спровоцирован фазовым переходом ρ'_3 (в отличие от каучука СКФ-32). Это означает, что межмолекулярные упорядоченные образования, которые сформировали единую сетку в каучуке СКФ-26, препятствующую его течению, менее прочные и, соответственно, меньшего размера, чем в каучуке СКФ-32 [32]. О перестроении и частичном распаде упорядоченных образований при росте температуры свидетельствуют также и тепловые эффекты на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для фторкаучуков и других полимеров [16, 33–35].

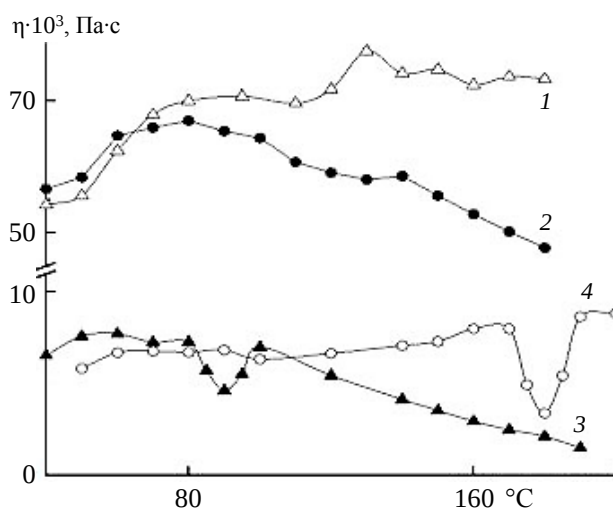


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости от температуры для каучуков СКФ-26 (1, 3) и СКФ-32 (2, 4) при угле деформации 0,2 (1, 2) и 6,95 градуса (3, 4) на частоте 0,8 Гц

Переходы обнаружены и на кривой термомеханического анализа для каучука СКФ-32 при температурах –28, 57, 166, 226, 275 и 304 °С, которые авторы работы [36]

связали с температурой T_c , плавлением трех его кристаллических модификаций и с температурой T_t соответственно. Однако отношения температур этих переходов к температуре T_c фторкаучука составляют 1,35; 1,79; 2,04; 2,24 и 2,36 и удовлетворительно соотносятся с уравнением, приведенным ранее.

При пластикации фторкаучуков также наблюдаются различия в структуре их наноорганизации. Так, для вальцованного образца каучука СКФ-26 вязкость по Муни резко уменьшается, но практически не изменяется для каучука СКФ-32 [29]. Это следствие уменьшения количества нанообразований величиной 4 нм в каучуке СКФ-26 (рис. 4, а, кривая 1). Средние значения параметра d в оставшихся нанообразованиях размером 4 нм для каучука СКФ-26 уменьшились до 0,52 нм, а средние межмолекулярные расстояния – до 0,22 нм (по сравнению с непластицированным образцом). Это подтверждается сдвигом максимумов основного рефлекса и аморфного гало в область дальних углов 2θ – до 17,03 и 40,88 градуса. Из этого следует, что степень упорядочения наноорганизации каучука СКФ-26, наоборот, возросла при пластикации благодаря увеличению содержания упорядоченных образований небольшого размера, входящих в область диффузного рассеяния – $2\theta = 30$ –50 градусов. Часть нанообразований размером 4 нм, которые распались при пластикации каучука СКФ-26, относятся к упорядоченным межмолекулярным образованиям, формирующим единую сетку, препятствующую его течению [32].

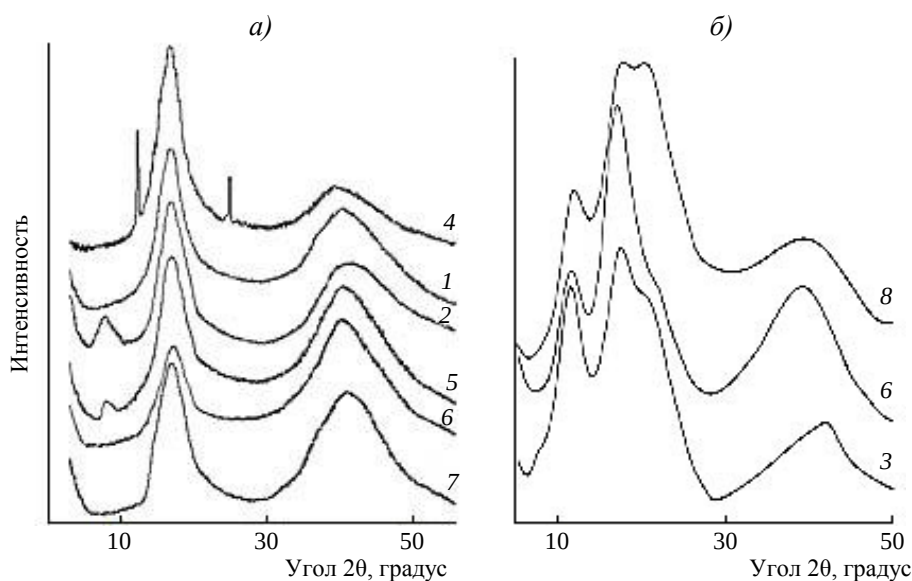


Рис. 4. Дифрактограммы каучуков СКФ-26 после вальцевания (1) (а) и СКФ-32 (б), с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Hombifine N, после определения динамической вязкости смесей при температурах 40 (2), 60 (3), 65 (4), 90 (5), 110 (6), 130 (7) и 190 °С (8)

Нанообразования размером 5 нм в каучуке СКФ-32 не распались за то же время пластикации, что свидетельствует об их большей прочности по сравнению с нанообразованиями размером 4 нм для каучука СКФ-26. В результате динамическая вязкость каучука СКФ-32 и в жестких условиях изменяется иначе, чем у каучука СКФ-26 (рис. 3, кривые 3 и 4). При этом в каучуке СКФ-32 обнаружены фазовые переходы ρ'_2 при температуре 40 °С и ρ'_5 при температуре 180 °С.

Таким образом, большее количество упорядоченных образований в каучуке СКФ-26, чем каучуке СКФ-32, большая заторможенность вращательной подвижности

радикала ТЕМПО во втором каучуке, более широкая область высокоэластического состояния второго каучука являются следствием неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах при почти идентичном содержании ВДФ-звеньев (~70 % (по массе)), молекулярной массе и незначительно отличающихся температурах T_c .

Таблица 1

Основные структурные параметры дифрактограмм фторкаучуков

Температура термообработки образца, °С	Угол 2θ , градус	d , нм	D , нм	Угол 2θ , градус	d , нм	D , нм
	для каучука СКФ-26			для каучука СКФ-32		
Без термообработки	16,41	0,54	4	17,51	0,51	5
	39,94	0,23	—	39,52	0,23	—
90 (в прессе)	16,95	0,52	4	17,40	0,51	5
	11,90	0,74	43	—	—	—
	3,30	2,68	34	—	—	—
	39,92	0,23	—	39,43	0,23	—
90 (в термошкафу)	17,28	0,51	4	16,87	0,53	5
	12,53	0,71	80	12,05	0,73	6
	25,49	0,35	60	—	—	—
	39,47	0,23	—	40,85	0,22	—
100 (в прессе)	16,47	0,54	4	16,76	0,53	5
	40,28	0,22	—	39,33	0,23	—

Сложный характер кривых динамической вязкости для фторкаучуков при не-большой амплитуде деформации объясняется изменением структуры их наноорганизации при переходах ρ'_3 и ρ'_4 при температурах 85 и 130 °С соответственно. Так, вследствие термообработки образцов каучука СКФ-26 путем прессования при температуре 90 °С средние значения параметра d в нанообразованиях размером 4 нм уменьшились и проявились рефлексы от нанообразований двух новых видов (табл. 1; рис. 1, *а*, кривая 2). Незначительно отличающийся размер нанообразований по данным РСА (43 нм) и МУРР (41 нм) позволяет допустить, что при фазовом переходе ρ'_3 содержание их увеличилось настолько существенно, что на дифрактограмме РСА этого образца каучука СКФ-26 проявился рефлекс при угле $2\theta = 11,90$ градуса небольшой интенсивности (табл. 1).

Наноорганизация каучука СКФ-26 значительно изменяется в процессе вторичной термообработки при температуре 90 °С в термошкафу (рис. 1, *а*, кривая 3). Величина параметра d в нанообразованиях размером 4 нм уменьшилась, распались нанообразования размером 34 нм и при этом сформировался новый вид нанообразований.

Наноорганизация каучука СКФ-32 изменяется в меньшей степени при термообработке в прессе по сравнению со структурой каучука СКФ-26 (рис. 1, *б*). Более сложная структура наноорганизации каучука обнаружена только после вторичной обработки при температуре 90 °С в термошкафу (табл. 1, рис. 1, *б*, кривая 3). Появились нанообразования второго типа, а количество образований размером 5 нм возросло. При этом доля упорядоченных образований небольшого размера, входящих в диффузное рассеяние, возросла при одновременном уменьшении средних межмолекулярных расстояний в каучуке.

Структура наноорганизации фторкаучуков после прессования в течение 30 мин при температуре 100 °С несколько изменилась: количество нанообразований размером 4 и 5 нм и средние межмолекулярные расстояния в них увеличились (рис. 1, кривая 4),

т. е. превышение температуры фазового перехода ρ'_3 на $\sim 20^\circ\text{C}$ сделало невозможным формирование нанообразований большого размера во фторкаучуках, кроме нанообразований, ответственных за основной рефлекс.

Существенные изменения дифрактограмм РСА фторкаучуков (особенно каучука СКФ-26), а также независимость температур переходов $\rho'_3 - \rho'_5$ от частоты методов их определения подтверждают их фазовую природу и высказанное ранее положение о сложности этого процесса [14, 15], что отразилось на инфракрасных спектрах (рис. 5). Для каучука СКФ-26 характерны две полосы поглощения при длинах волн 2990 и 3032 cm^{-1} от симметричных и асимметричных валентных колебаний связи С–Н группы CH_2 ВДФ-звеньев соответственно [37]. После термообработки каучука СКФ-26 при температуре 90°C проявились две новые полосы поглощения: 2850 и 2930 cm^{-1} (рис. 5, кривые 1–3). Вторая полоса поглощения ответственна за валентные колебания связи С–Н группы CH_2 микроблоков ВДФ-звеньев с конформацией «зигзаг» [37–39]. Полоса поглощения при длине волны 2850 cm^{-1} обусловлена иной конформацией микроблоков ВДФ-звеньев, но ее природа в настоящее время непонятна. Следует отметить, что интенсивность полос поглощения 2850 cm^{-1} изменяется экстремально с увеличением продолжительности термообработки и зависит от температуры перехода: наибольшая – для перехода ρ'_3 , а наименьшая – для перехода ρ'_5 . Это дополнительно подтверждает фазовую природу рассмотренных переходов, как и для каучука *цис*-1,4-полиизопрена [16]. Получить аналогичные данные для каучука СКФ-32 не представляется возможным из-за более сложного химического строения его развязок – звеньев трифторхлорэтилена.

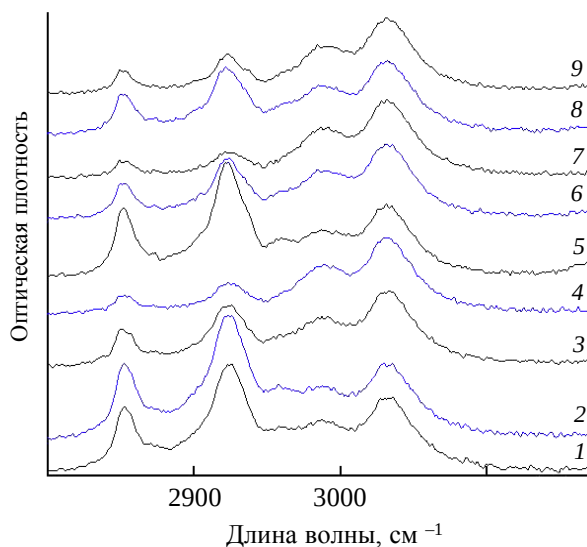


Рис. 5. Инфракрасные спектры каучука СКФ-26 после термообработки при температурах 90°C (1–3), 140°C (4–6) и 190°C (7–9) в течение 20 (1, 4, 7), 45 (2, 5, 8) и 90 мин (3, 6, 9) в прессе

Разное температурное поведение фторкаучуков и слабая способность структуры nanoорганизации каучука СКФ-32 изменяться при термообработке, как и ее отличие от структуры nanoорганизации каучука СКФ-26, объясняется присутствием атома Cl с большим ковалентным радиусом в его развязках, который негативно влияет на величину потенциального барьера, ограничивающего вращение вокруг связей С–С в этих звеньях, создавая определенные стерические затруднения при ее формировании. Именно химическому строению этих развязок обязаны особенности изменения параметра $E_{\text{эфф}}$ радикала ТЕМПО во фторкаучуках, более высокая температура T_t для каучука

СКФ-32 и формирование нанообразований размером 5 нм с большей прочностью, чем у образований размером 4 нм в каучуке СКФ-26.

Отличия в структуре нанорганizations фторкаучуков проявляются даже при введении небольших концентраций наполнителя (0,1 % (по массе) ДТН), что отражается на характере температурных зависимостей динамической вязкости композитов на их основе (рис. 6).

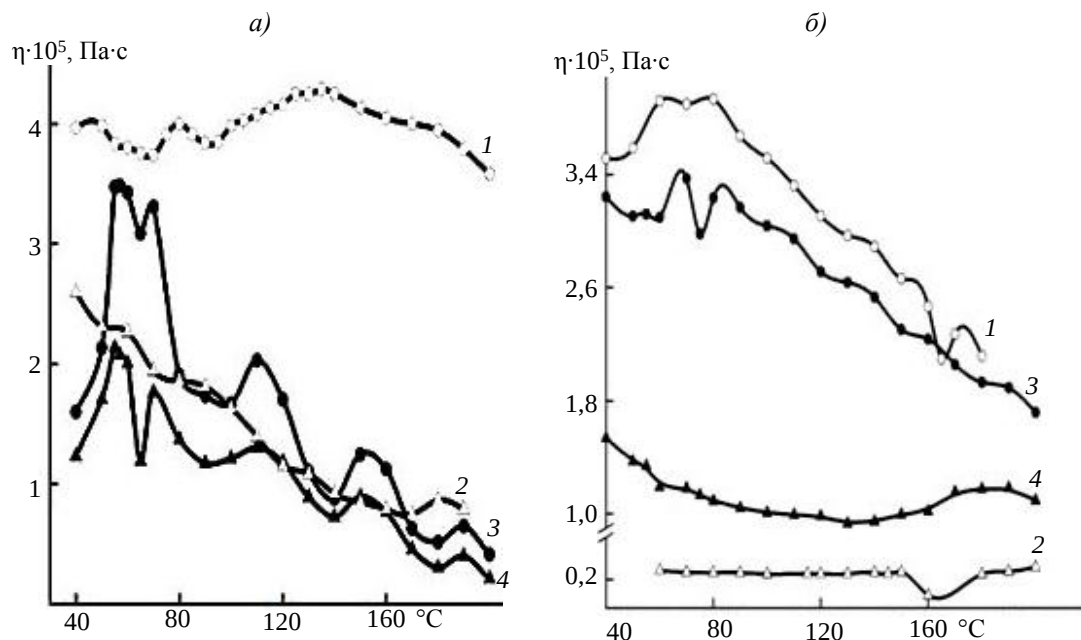


Рис. 6. Температурные зависимости динамической вязкости каучуков СКФ-26 (а) и СКФ-32 (б) с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Hombifine N при угле деформации 0,5 (1, 3) и 6,95 градуса (2, 4) на частоте 0,3 Гц

На дифрактограмме ДТН присутствует брэгговский дифракционный пик при угле $2\theta = 25$ градусов и несколько пиков небольшой интенсивности [19, 20]. На дифрактограммах его механических смесей с фторкаучуками рефлекс на этом угле не всегда наблюдается из-за небольшой концентрации наполнителя (рис. 1). Следует отметить, что интенсивность рефлекса при угле $2\theta = 25$ градусов неявно отражает степень упорядочения композита, поскольку наполнитель не проникает в пространство упорядоченных образований полимеров из-за большого размера его частиц, аналогично радикалу ТЕМПО. Следовательно, чем выше степень упорядочения наноорганизации композита, тем больше в ее неупорядоченной части содержится наполнителя и тем больше на дифрактограмме интенсивность этого рефлекса.

Интенсивность рефлекса при угле $2\theta = 16,77$ градуса для каучука СКФ-26 заметно возрастает после введения 0,1 % (по массе) ДТН (рис. 1, а, кривая 5). В нанообразованиях размером 4 нм значения параметра d возросли до 0,53 нм, а средние межмолекулярные расстояния (такие же как в пластицированном каучуке) – до 0,22 нм, что демонстрирует увеличение степени упорядочения смеси.

Введение ДТН в смеси сильнее повлияло на структуру наноорганизации каучука СКФ-32, чем каучука СКФ-26 (рис. 1, кривая 5). Помимо нанообразований размером 5 нм с параметром $d = 0,52$ нм, в композите сформировались нанообразования трех новых видов размером 47; 55 и 100 нм с параметром d соответственно 0,70; 0,40 и 0,30 нм,

что подтверждают рефлексы разной интенсивности при угле 2θ , равном 16,96; 12,45; 22,4 и 29,54 градуса соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в его полимерной матрице (0,23 нм) совпадают с теми, что и в ненаполненном каучуке СКФ-32, т. е. степень упорядочения композита в значительной степени возрастает благодаря формированию нанообразований большего размера трех новых видов.

Вид температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков также претерпел кардинальное и неодинаковое изменение с введением 0,1 % (по массе) ДТН (рис. 6). Так, в случае композита на основе каучука СКФ-26 проявились переходы $\rho'_2 - \rho'_5$ при температурах 60, 100, 140 и 180 °С соответственно, а его динамическая вязкость увеличилась в $\sim 1,5$ раза в интервале температур 50–80 °С при $\text{де} \rho'_2$ (рис. 6, а, кривая 3). Переход композита в вязкотекучее состояние ($T_t \approx 90$ °С при амплитуде 0,5 градуса) спровоцирован фазовым переходом ρ'_3 , как и в ненаполненном каучуке СКФ-26.

При добавлении 0,1 % (по массе) ДТН на температурной зависимости динамической вязкости каучука СКФ-32 проявился переход ρ'_2 при температуре 60 °С (рис. 6, б, кривая 3). Увеличение амплитуды деформации до 6,95 градуса обусловило резкое уменьшение динамической вязкости композита в интервале температур 40–180 °С в отличие от температурного поведения композита на основе каучука СКФ-26. Проявился переход ρ'_5 при температуре 170 °С (рис. 6, б, кривая 4). Однако переход этого композита в вязкотекучее состояние не наблюдается даже при большой деформации в отличие от композита на основе каучука СКФ-26, т. е. размер нанообразований межмолекулярного типа, сформировавших единую сетку в композите, не меньше, чем в ненаполненном каучуке СКФ-32.

Рассмотрим подробно оказываемое воздействие ДТН на каучук СКФ-26, степень упорядочения которого выше, чем у каучука СКФ-32 (табл. 2). Доля нанообразований размером 4 нм несколько увеличилась, а средние межплоскостные расстояния уменьшились после термообработки в течение 35 мин при температуре 40 °С, т. е. за время измерения динамической вязкости (рис. 4, а, кривая 2). Сформировалось и небольшое количество нанообразований второго вида, средние межмолекулярные расстояния в композите меньше, чем в пластицированном и ненаполненном каучуке СКФ-32. Другими словами, полимерная матрица композита заметно уплотнилась при наличии наполнителя.

Таблица 2

**Энергия активации вращательной подвижности радикала ТЕМПО
во фторкаучуках**

Каучук	Время корреляции $\tau \cdot 10^{10}$, с		$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, с		ϕ , % (по массе)	Температура перехода ρ'_2 T'_2 , °С
	τ_1	τ_2	E_1	E_2	τ_0^1	τ_0^2		
СКФ-32	186	199	33,1	27,8	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	90	35
СКФ-26	263	297	32,9	43,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	98	40

Примечание. τ_1 и τ_2 – в более и менее плотных областях соответственно; ϕ – содержание упорядоченных образований при температуре 22 °С определено по методике, представленной в работах [26, 27].

Однако после термообработки этого композита в течение 35 мин при температуре 90 °С размер нанообразований второго вида и количество нанообразований

размером 4 и 5 нм, наоборот, несколько уменьшилось, средние межплоскостные расстояния в них увеличились, т. е. его полимерная матрица и при температуре 90 °С более плотно упакована, чем каучук (рис. 4, а, кривая 5). Обнаруженное уменьшение содержания больших нанобразований обоих типов при температуре 90 °С вызвано началом перехода композита в состояние вязкого течения (рис. 6).

Переход этого композита из высокоэластического состояния в вязкотекучее при температуре ~90 °С сопровождается резким уменьшением интенсивности его основного рефлекса после термообработки при температуре 110 °С (рис. 4, а, кривая 6). Очевидно, часть нанобразований размером 4 нм участвует в формировании единой сетки, препятствующей течению композита. В оставшихся нанобразованиях размером 4 нм резко уменьшились средние межплоскостные расстояния по сравнению с таковыми при более низкой температуре (табл. 3). Средние межмолекулярные расстояния в композите меньше, чем в каучуке, т. е. степень упорядочения его полимерной матрицы не уменьшилась, а, наоборот, возросла благодаря увеличению содержания упорядоченных образований меньшего размера, вносящих вклад в диффузное рассеяние. Другими словами, последние создают небольшие стерические препятствия переходу композита в вязкотекучее состояние.

Количество образований размером 4 нм в этом композите обнаружило тенденцию к увеличению при температуре 130 °С, как и параметр d в них (рис. 4, а, кривая 7). Средние межмолекулярные расстояния в композите оказались существенно меньше, чем в каучуке СКФ-26. Впервые обнаруженная особенность температурного изменения количества нанобразований размером 4 нм подтверждает тот факт, что часть последних относится к нанобразованиям межмолекулярного типа, которые формируют единую сетку, разрушающуюся при температуре ~90 °С (T_g).

Таблица 3

Основные структурные параметры дифрактограмм каучука СКФ-26, содержащего наполнитель ДТН

Температура термообработки*, °С	Угол 2 θ , градус	d , нм	D , нм	Температура/время нагревания, °С/мин	Угол 2 θ , градус	d , нм	D , нм
40	17,22	0,51	4	60/20	17,30	0,52	4
	8,14	1,07	8		12,74	0,70	44
	41,50	0,22	—		8,68	1,02	13
65	17,44	0,51	4	60/40	41,20	0,22	—
	12,15	1,06	70		17,10	0,52	4
	40,18	0,22	—		12,55	0,71	30
90	17,10	0,52	4	60/60	16,90	0,53	4
	8,35	1,06	5		12,45	0,71	44
	40,86	0,22	—	70/20	17,05	0,52	4
110	17,59	0,50	4		12,70	0,70	19
	41,71	0,22	—	70/40	16,66	0,53	4
130	17,24	0,52	4		12,40	0,71	48
	41,12	0,22	—	70/60	17,10	0,52	4
					13,50	0,66	12

* Время термообработки до записи дифрактограммы 35 мин.

Дифрактограмма композита СКФ-26 с 0,1 % (по массе) ДТН после термообработки при температуре 65 °С (рис. 4, а, кривая 4) отражает увеличение доли нанобразований размером 4 нм и формирование нанобразований второго типа (табл. 3).

Содержание этих нанообразований в композите существенно выше, чем в каучуке после термообработки при температуре 90 °С (рис. 1, *а*, кривые 2 и 3). Степень упорядочения композита существенно выше, чем при остальных температурах регистрации его динамической вязкости, поскольку на дифрактограмме обнаружен достаточно интенсивный рефлекс при угле $2\theta = 25$ градусов от наполнителя ДТН (рис. 1 и 4). Другими словами, увеличение динамической вязкости композита в интервале температур 50–80 °С обусловлено не только резким увеличением содержания нанообразований обоих типов, но и особенно – размера нанообразований второго вида. Это свидетельствует о том, что формирование таких нанообразований протекает легче и с большей эффективностью благодаря локальному снижению гибкости проходных цепей, адсорбированных на поверхности активного наполнителя, а точнее – направленному изменению их конформационного набора.

Таким образом, полимерная матрица композита на основе каучука СКФ-26 после термообработки в интервале температур 40–140 °С и даже при 110 °С (при переходе его в вязкотекучее состояние) заметно уплотняется при наличии ДТН, в основном благодаря увеличению количества упорядоченных образований небольшого размера, которые находятся в диапазоне углов отражения аморфного гало.

Степень упорядочения каучука СКФ-32, содержащего 0,1 % (по массе) ДТН, существенно возросла после определения его динамической вязкости при температуре 60 °С (рис. 4, *б*, кривая 3). Содержание нанообразований размером 5 нм, ответственных за основной рефлекс с максимумом при угле $2\theta = 17,33$ градуса, и параметр d в них (до 0,51 нм) увеличились. При этом возросло и содержание нанообразований двух других видов, их структурные параметры существенно изменились по сравнению с исходным композитом. Размер их составил 5 и ~3 нм, а параметр d равен 0,77 и 0,42 нм соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в композите уменьшились до 0,21 нм. На это указывает угловое положение рефлексов разной интенсивности и аморфного гало с максимумами при угле 2θ , равном 11,43; 20,93 и 41,93 градуса соответственно. Это означает, что степень упорядочения его полимерной матрицы существенно увеличилась.

С повышением температуры регистрации динамической вязкости этого композита до 110 °С обнаружено опережающее увеличение содержания нанообразований размером 5 нм с параметром $d = 0,52$ нм по сравнению с нанообразованиями размером 7 и ~3 нм с параметром d , равным 0,74 и 0,44 нм соответственно (рис. 4, *б*, кривая 6). Средние межмолекулярные расстояния в композите составляют 0,23 нм. Об этом свидетельствуют рефлексы разной интенсивности и аморфное гало с максимумами при угле 2θ , равном 17,14; 11,92; 20,31 и 38,61 градуса соответственно.

Важно, что и при температуре 190 °С, т. е. на ~210 °С выше температуры T_c для этого композита, не только сохранились все три вида нанообразований большого размера, но и существенно возросло содержание нанообразований размером 8 нм, и особенно ~3 нм, а также первых нанообразований размером до 7 нм (рис. 4, *б*, кривая 8). Средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 0,51; 0,75 и 0,43 нм. Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,23 нм). На это указывают рефлексы разной интенсивности и аморфное гало с максимумами при угле 2θ , равном 17,23; 11,78; 20,61 и 38,97 градуса соответственно (рис. 4, *б*, кривая 8).

Благодаря высокому содержанию больших нанообразований в композите на основе каучука СКФ-32 свободный объем в неупорядоченной части композита больше, чем в композите на основе каучука СКФ-26, поскольку на его дифрактограммах не проявился рефлекс от наполнителя.

Эта особенность структуры наноорганизации композита на основе каучука СКФ-32 обусловила, в частности, резкое уменьшение его динамической вязкости при большой деформации (рис. 6, б, кривая 4). Однако принято считать, что вязкость у композитов с активным наполнителем, наоборот, выше, чем у полимеров [40, 41].

Структура наноорганизации каучука СКФ-26 с 0,1 % (по массе) ДТН изменяется медленно даже при ограниченном свободном объеме (табл. 3, рис. 7). Так, после термообработки в течение 20 мин при температуре 60 °С в прессе, кроме образований размером 4 нм в небольшом количестве сформировались и нанообразования двух новых типов (рис. 7, кривая 1). Степень упорядочения композита увеличилась, так как средние межмолекулярные расстояния в нем меньше, чем в чистом образце каучука.

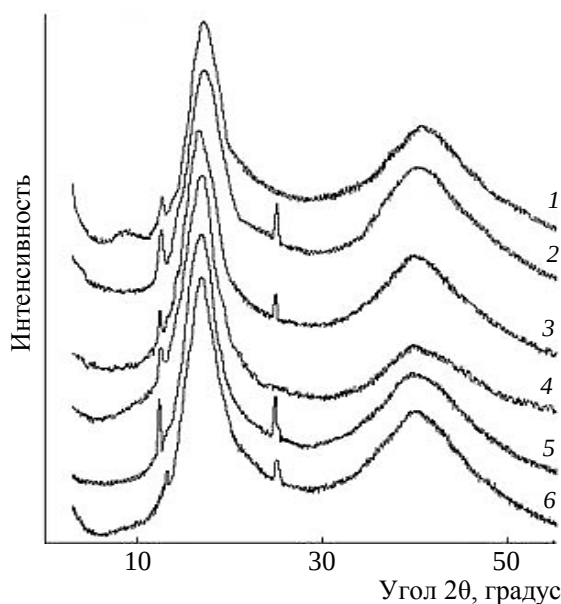


Рис. 7. Дифрактограммы смесей каучука СКФ-26 с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Nombifine N после выдерживания при температурах 60 (1–3) и 70 °С (4–6) в течение 20 (1, 4), 40 (2, 5) и 60 мин (3, 6) в прессе

Нанообразования размером 13 нм (табл. 3) распались после термообработки этого композита в течение 40 мин при температуре 60 °С в прессе (рис. 7, кривая 2). Количество нанообразований размером 4 нм и другого вида, а также параметры d в них возросли, при этом размер последних нанообразований уменьшился. Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,22 нм). На увеличение степени упорядочения композита указывает и проявившийся на его дифрактограмме рефлекс с максимумом при угле $2\theta = 25$ градусов от наполнителя ДТН.

Увеличение продолжительности термообработки композита до 60 мин при температуре 60 °С обусловило увеличение содержания нанообразований размером 4 нм и параметра d в них, однако снизилось количество нанообразований второго вида (рис. 7, кривая 3) – их размер и параметр d в них увеличились, что сопровождалось уменьшением степени упорядочения композита.

Повышение температуры термообработки до температуры 70 °С привело к невозможности формирования нанообразований, ответственных за рефлекс при угле $2\theta = 8,68$ градуса (рис. 7, кривые 4–6). В первые 20 мин сформировалось небольшое

количество нанообразований второго вида и возросло содержание нанообразований размером 4 нм по сравнению с композитом, выдержанным при температуре 60 °С (рис. 7, кривая 4). Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,22 нм).

Количество и размер нанообразований второго типа существенно увеличились в композите после термообработки в течение 40 мин при температуре 70 °С (рис. 7, кривая 5). В нанообразованиях обоих видов параметры d увеличились и возросла степень его упорядочения, поскольку средние межмолекулярные расстояния в нем остались на прежнем уровне (0,22 нм), а также проявился интенсивный рефлекс при угле $2\theta = 25$ градусов от диоксида титана.

С увеличением продолжительности термообработки этого композита до 1 ч при температуре 70 °С снизились количество и размер нанообразований второго вида и параметр d в них (рис. 7, кривая 6).

Таким образом, особенности изменения дифрактограмм каучука СКФ-26 и композита на его основе указывают на то, что нанообразования размером 4 нм являются термодинамически наиболее устойчивыми в их структурной организации – по крайней мере до температуры ~200 °С. Интенсивность рефлекса с максимумом при угле $2\theta \approx 12$ градусов и интенсивность рефлекса от наполнителя изменяются при этом экстремально при продолжительности нагревания ~40 мин. Интенсивность этого рефлекса на дифрактограмме композита на основе каучука СКФ-26 больше, чем для фторкаучука с аналогичным предварительным температурным воздействием. Выявлено, что и интенсивность двух новых инфракрасных полос поглощения (особенно при частоте колебаний 2930 см^{-1}) для каучука СКФ-26 также экстремально увеличивается к ~45 мин выдерживания, и особенно при температурах 90 и 140 °С, т. е. при переходах ρ'_3 и ρ'_4 . Другими словами, полиморфный переход конформации *транс-гош-транс-гош* ВДФ-звеньев в конформацию «зигзаг» (*транс-транс-транс-транс*) происходит легче и более эффективно в присутствии активного наполнителя. Все это позволяет связать рефлекс с максимумом при угле $2\theta \approx 12$ градусов с нанообразованиями, сформированными последовательностями ВДФ-звеньев с конформацией «плоского зигзага».

Заключения

В связи с высокой термостабильностью и повышенной устойчивостью фторкаучуков к действию кислорода и озона воздуха изучили изменения в структуре их наноорганизации в интервале температур 20–200 °С. Обнаруженное существенное увеличение содержания нанообразований размером 4 и 5 нм в каучуках СКФ-26 и СКФ-32 соответственно при росте температуры указывает на то, что процесс их формирования не завершается полностью при их синтезе, а активно продолжается даже в вязкотекучем состоянии. Разница в размере этих нанообразований – следствие неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах, что определяет и различие в их температурном поведении.

Рассмотренные переходы $\rho'_3 - \rho'_5$ относятся к фазовым переходам первого рода и обуславливают сложный характер изменения структуры наноорганизации фторкаучуков и их композитов, включающий увеличение размера упорядоченных образований, изменение конформации фрагментов цепей в них параллельно с уменьшением их количества, а также изменение свободного объема. Процесс достаточно продолжительный и требует ~60 мин, как и для иных полимеров [15, 16].

Обнаруженный впервые сложный характер температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков и композитов на их основе в интервале температур 40–200 °С обусловлен особенностями структуры их наноорганизации, т. е. механизм их вязкого течения включает две составляющие: энергетическую и энтропийную.

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 нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технология*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 3. С. 7–12.
4. Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.
5. Лосев А.В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 4 (122). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.
6. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Старостина И.В., Сапего Ю.А. Исследование путей совмещения полиуретановых термопластов с фторполимерами // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
7. Кузнецова В.А. Влияние эластомерного модификатора на механические и вязкоупругие свойства эпоксидно-каучуковых композиций для эрозионностойких покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
8. Иванов М.С., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Донских И.Н. Новый отечественный тканепленочный материал для гибких трубопроводов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 4 (76). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. Аржаков М.С. Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication. 2018. 136 с.
10. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
11. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
12. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 232 с.
13. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем (обзор) // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2010. Т. 52. С. 1879–1902.
14. Соколова Л.В. Особенности высокотемпературных переходов в полимерах // *Пластические массы*. 2006. №5. С. 13–25.
15. Соколова Л.В. Гибкость макромолекул и структурообразование в аморфных полимерах // *Высокомолекулярные соединения. А*. 2017. Т. 59. № 4. С. 318–330. DOI: 10.7868/S2308112017040113.

16. Соколова Л.В. Изучение структуры природного и синтетического *цис*-1,4-полиизопренов методом ИК-спектроскопии // Высокомолекулярные соединения. В. 1994. Т. 36. № 10. С. 1737–1748.
17. Соколова Л.В., Лосев А.В., Пронин Д.С., Политова Е.Д. Влияние наноразмерных модификаций диоксида титана на nanoорганизацию эластомеров // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 479–487.
18. Кузьмичева Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана (IV). Получение. Характеризация. Свойства // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5–36.
19. Кузьмичева Г.М., Юловская В.Д., Доморошина Е.Н. и др. Влияние наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η -TiO₂ на структурные характеристики и свойства нанокомпозитов на основе 1,2-полибутадиена // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 6–11.
20. Матюшенко Д.В. Исследование стимулированных нагревом и ударным сжатием структурных превращений в нанопорошках диоксида титана: автореф. дис. ... к.ф.-м.н. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2011. 23 с.
21. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
22. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R., Kikhney A.G., Petoukhov M.V. ATSAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis // Journal of Applied Crystallography. 2021. Vol. 54. No. 2. P. 343. DOI: 10.1107/S1600576720013412.
23. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., Koch M.H.J., Sager W.F.C., Smeets J., Blokhuis E.M. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions // The Journal Chemical Physics 2000. Vol. 113. No. 11. P. 1651–1665. DOI: 10.1063/1.481954.
24. Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm // ACM Transactions on Mathematical Software. 1981. Vol. 7. No. 3. P. 369. DOI: 10.1145/355958.355966.
25. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 244 с.
26. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm // Journal of Magnetic Resonance, Series A. 1996. Vol. 120. P. 155. DOI: /10.1006/jmra.1996.0113.
27. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. Моделирование спектров ЭПР радикала ТЕМПО в водно-липидных системах в различных частотных диапазонах // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
28. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС. 2007. 384 с.
29. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия. 1988. 240 с.
30. Moore A.L. Fluoroelastomers Handbook: The definitive user's guide and databook. Norwich, NY.: William Andrew. 2005. 366 p.
31. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия. 1967. 231 с.
32. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. Влияние высокотемпературных переходов на деформируемость ряда гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
33. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966. 235 с.
34. Крахт Л.Н., Игуменова Т.И., Чичварин А.В. О механизме взаимодействия смеси фуллеренов с макромолекулами полимеров различной структуры // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 179–185.
35. Boyer R.F. Order in the Amorphous State of Polymers. Plenum Press, New York. 1987. P. 477.
36. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г. Исследование гамма-облученного сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена методами радиотермолюминисценции и термомеханической спектроскопии // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 177–183.

37. Кочервинский В.В. Влияние радиационного излучения на сегнетоэлектрические характеристики поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
38. Hussein A.D., Sabry R.S., Dakhil O.A.A. Fabrication of stretchable PVDF piezoelectric Nano-Generator // Journal of College of Education. 2019. Vol. 1. No. 1. P. 17.
39. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // RSC Advances. 2017. Vol. 7. No. 25. P. 15382. DOI: 10.1039/c7ra01267e.
40. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
41. Гамлицкий Ю.А. Наномеханика явления усиления наполненных эластомеров // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 5. С. 308–317.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. New generation materials are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellect i tekhnologiya*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. Study of epoxy-polysulfone polymer systems as the basis for high-strength aviation adhesives. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12.
4. Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.
5. Losev A.V. Properties and features of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and its copolymers (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.
6. Petrova G.N., Perfilova D.N., Starostina I.V., Sapogo Yu.A. Research of ways of combination polyurethane thermoplastics with fluoropolymers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
7. Kuznetsova V.A. Influence of the elastomeric modifier on mechanical and viscoelastic properties of epoxy and rubber compositions for erosion resistant coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
8. Ivanov M.S., Veshkin E.A., Satdinov R.A., Donskikh I.N. New domestic coated textile material for flexible air conditioning ducts of flight vehicles. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. Arzhakov M.S. *Relaxation phenomena in polymers*. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018, 136 p.
10. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure of the Polymer Amorphous State*. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
11. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. *Physics and mechanics of polymers*. Moscow: Vysshaya shkola, 1983, 391 p.
12. Volynsky A.L., Bakeev N.F. *Structural self-organization of amorphous polymers*. Moscow: FIZMATLIT, 2005, 232 p.
13. Malkin A.Ya., Semakov A.V., Kulichikhin V.G. Structure formation during the flow of polymer and colloidal systems (review). *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 2010, vol. 52, pp. 1879–1902.

14. Sokolova L.V. Features of high-temperature transitions in polymers. *Plasticheskiye massy*, 2006, no. 5, pp. 13–25.
15. Sokolova L.V. Flexibility of macromolecules and structure formation in amorphous polymers. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 318–330. DOI: 10.7868/S2308112017040113.
16. Sokolova L.V. Study of the structure of natural and synthetic cis-1,4-polyisoprenes using IR spectroscopy. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: B*, 1994, vol. 36, no. 10, pp. 1737–1748.
17. Sokolova L.V., Losev A.V., Pronin D.S., Politova E.D. The influence of nanosized modifications of titanium dioxide on the nanoorganization of elastomers. *Kristallografiya*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 479–487.
18. Kuzmicheva G.M. Nanosized systems with titanium (IV) oxides. Receipt. Characterization. Properties. *Tonkie khimicheskiye tekhnologii*, 2015, vol. 10, no. 6, pp. 5–36.
19. Kuzmicheva G.M., Yulovskaya V.D., Domoroshchina E.N. et al. Influence of nanosized modifications of titanium dioxide with anatase and η -TiO₂ structures on the structural characteristics and properties of nanocomposites based on 1,2-polybutadiene. *Kauchuk i rezina*, 2013, no. 5, pp. 6–11.
20. Matyushenko D.V. *Study of structural transformations stimulated by heating and shock compression in titanium dioxide nanopowders*: thesis abstract, Cand. Sc. (Phys.&Math.). Chernogolovka: IPCP RAS, 2011, 23 p.
21. Umansky Ya., Skakov Yu., Ivanov A. *Crystallography, radiography and electron microscopy*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p.
22. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R., Kikhney A.G., Petoukhov M.V. ATAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, vol. 54, no. 2, p. 343. DOI: 10.1107/S1600576720013412.
23. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., Koch M.H.J., Sager W.F.C., Smeets J., Blokhuis E.M. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 113, no. 11, pp. 1651–1665. DOI: 10.1063/1.481954.
24. Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 1981, vol. 7, no. 3, p. 369. DOI: 10.1145/355958.355966.
25. Wasserman A.M., Kovarsky A.L. *Spin labels and probes in the physical chemistry of polymers*. Moscow: Nauka, 1986, 244 p.
26. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm. *Journal of Magnetic Resonance, Ser.: A*, 1996, vol. 120, p. 155. DOI: /10.1006/jmra.1996.0113.
27. Timofeev V.P., Misharin A.Yu., Tkachev Ya.V. Modeling of ESR spectra of the TEMPO radical in water-lipid systems in different frequency ranges. *Biofizika*, 2011, vol. 56, no. 3, p. 420.
28. Nudelman Z.N. *Fluororubbers: basics, processing, application*. Moscow: PIF RIAS, 2007, 384 p.
29. Novitskaya S.P., Nudelman Z.N., Dontsov A.A. *Fluoroelastomers*. Moscow: Chemistry, 1988, 240 p.
30. Moore A.L. *Fluoroelastomers Handbook: The definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: William Andrew, 2005, 366 p.
31. Kargin V.A., Slonimsky G.L. *Brief essays on the physical chemistry of polymers*. Moscow: Khimiya, 1967, 231 p.
32. Sokolova L.V., Evreinov Yu.V. The influence of high-temperature transitions on the deformability of a number of flexible-chain polymers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, Ser.: A*, 1993, vol. 35, no. 5, p. 244.
33. Galil-Ogly F.A., Novikov A.S., Nudelman Z.N. *Fluorine rubbers and rubbers based on them*. Moscow: Khimiya, 1966, 235 p.
34. Krakht L.N., Igumenova T.I., Chichvarin A.V. On the mechanism of interaction of a mixture of fullerenes with macromolecules of polymers of various structures. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 6, pp. 179–185.
35. Boyer R.F. *Order in the Amorphous State of Polymers*. Plenum Press, NY, 1987, p. 477.

36. Olkhov Yu.A., Allayarov S.R., Nikolsky V.G. Study of gamma-irradiated copolymer of vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene using radiothermoluminescence and thermomechanical spectroscopy methods. *Khimiya vysokikh energiy*, 2016, vol. 50, no. 3, pp. 177–183.
37. Kochervinsky V.V. The influence of radiation on the ferroelectric characteristics of polyvinylidene fluoride. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 1993, vol. 35, no. 12, p. 1978.
38. Hussein A.D., Sabry R.S., Dakhil O.A.A. Fabrication of stretchable PVDF piezoelectric Nano-Generator. *Journal of College of Education*, 2019, vol. 1, no. 1, p. 17.
39. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 25, p. 15382. DOI: 10.1039/c7ra01267e.
40. *Polymer nanocomposites*. Eds. Yu-Wing Mai, Zhon-Zhen Yu. Moscow: Technosphere, 2011, 687 p.
41. Gamlitsky Yu.A. Nanomechanics of the phenomenon of strengthening of filled elastomers. *Kauchuk i rezina*, 2017, vol. 76, no. 5, pp. 308–317.

Информация об авторах

Соколова Людмила Витальевна, доцент,
к.х.н., РТУ МИРЭА, mirea@mirea.ru

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

Политова Екатерина Дмитриевна, заведующая лабораторией, д.ф.-м.н., ФИЦ ХФ РАН,
icp@chph.ras.ru

Information about the authors

Liudmila V. Sokolova, Associate Professor, Candidate of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, mirea@mirea.ru

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

Ekaterina D. Politova, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), FRCCP RAS, icp@chph.ras.ru

Статья поступила в редакцию 15.03.2024; получена после доработки 18.03.2024;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.03.2024.
The article was submitted 15.03.2024; received in revised form 18.03.2024;
approved and accepted for publication after reviewing 26.03.2024

Научная статья

УДК 629.7.026.56

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-83-97

К ВОПРОСУ О РЕМОНТЕ ЛОПАСТЕЙ НЕСУЩЕГО ВИНТА ВЕРТОЛЕТНОЙ ТЕХНИКИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

А.А. Баранников¹, Е.А. Вешкин¹, Ю.И. Судьин¹, В.Ю. Чертищев¹

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

Аннотация. Проанализированы конструктивно-силовые схемы лопастей несущего винта отечественной вертолетной техники и основные этапы технологического процесса их ремонта. По результатам анализа выявлены и представлены вводные параметры для разработки технологии ремонта лопастей несущего винта вертолетной техники из полимерных композиционных материалов в полевых условиях. Показаны направления развития ремонтных технологий и основные инновационные разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова: вертолетная техника, лопасть несущего винта, полимерные композиционные материалы, подготовка поверхности, плазма атмосферного давления, методы неразрушающего контроля, ремонт

Для цитирования: Баранников А.А., Вешкин Е.А., Судьин Ю.И., Чертищев В.Ю. К вопросу о ремонте лопастей несущего винта вертолетной техники из полимерных композиционных материалов в полевых условиях // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-83-97.

Scientific article

TO THE ISSUE OF HELICOPTER ROTOR BLADES REPAIR FROM POLYMER COMPOSITE MATERIALS IN FIELD CONDITIONS

A.A. Barannikov¹, E.A. Veshkin¹, Yu.I. Sudin¹, V.Yu. Chertischev¹

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 the analysis of the design-force diagrams of the main rotor blades of the domestic helicopter equipment and the main stages of the technological process of their repair. According to the results of the analysis the input parameters for the development of the technology of repair of helicopter rotor blades from polymer composite materials in field conditions are revealed and presented. In the process of narration the directions of repair technologies development and main innovations of SIC «Kurchatov Institute» – VIAM are shown.

Keywords: helicopter equipment, main rotor blade, polymer composite materials, surface preparation, atmospheric pressure plasma, nondestructive testing methods, repair

For citation: Barannikov A.A., Veshkin E.A., Sudin Yu.I., Chertischev V.Yu. To the issue of helicopter rotor blades repair from polymer composite materials in field conditions. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-83-97.

Введение

В настоящее время широкое применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в производстве летательных аппаратов – общемировая тенденция [1–5]. Использование ПКМ позволяет улучшить весовые характеристики, продлить жизненный цикл элементов конструкции, снизить трудоемкость производства, повысить экономическую эффективность и т. д. Одной из важнейших отраслей промышленности, в которой доля ПКМ достигает 90 %, является вертолетостроение [6].

В РФ вертолетная техника изготавливается в основном по двум схемам. Наиболее распространена одновинтовая схема с рулевым устройством (рулевой винт или рулевой винт в кольце (фенестрон)). По такой схеме выпускают вертолеты семейства «Ми», Ансат (АО «КВЗ») и Ка-62. В соответствии со второй схемой (с двумя несущими винтами, расположенными соосно) производят вертолеты семейства «Ка».

Одним из основных элементов несущего и рулевого винта является лопасть, определяющая летные характеристики и безопасность эксплуатации вертолета [7–15]. Для серийного производства лопастей применяются передовые методы проектирования, новейшие материалы и технологии. Все чаще отечественная вертолетная техника оснащается лопастями, полностью выполненными из ПКМ. Это способствует повышению надежности, ресурса, живучести лопастей и вертолета в целом.

В процессе эксплуатации лопастей несущего винта (ЛНВ), выполненных из ПКМ, могут возникнуть различные повреждения и дефекты, вызванные, как правило, чувствительностью ПКМ к ударным повреждениям. Они могут существенно ограничить дальнейшую эксплуатацию вертолетной техники вплоть до полного ее прекращения, поэтому необходимо проводить своевременный ремонт. Цель ремонта заключается в восстановлении поврежденной области для получения приемлемых характеристик лопасти (прочности, долговечности, жесткости, эксплуатационных качеств, безопасности, внешнего вида, срока службы и т. д.). Опыт эксплуатации ЛНВ как в нашей стране, так и за рубежом показывает, что вследствие ряда причин (высокая стоимость лопасти; трудоемкость демонтажа и замены; затраты на упаковку, транспортировку, ремонт в условиях производства и в результате простоя вертолета) необходимо разработать технологии, позволяющие проводить ремонт в полевых условиях.

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

Ремонт лопастей несущего винта в полевых условиях

Для разработки технологий ремонта ЛНВ в полевых условиях необходимо определить вводные параметры, для чего важно проанализировать:

- существующие и перспективные конструктивно-силовые схемы лопастей вертолетной техники;
- допустимые и недопустимые повреждения;
- существующие методы ремонта;
- существующие и перспективные материалы, оборудование и инструменты для проведения ремонта;
- методы контроля.

Существующие и перспективные конструктивно-силовые схемы лопастей вертолетной техники

В работах [7–15] показано, что в РФ наиболее широко применяется цельнокомполитная лопасть, представляющая собой лонжерон с отдельной хвостовой секцией (секциями) с заполнителем, что характерно для I–III этапов развития конструктивно-

силовых схем (рис. 1). Для вертолетной техники семейства «Ми» лонжерон получают методом намотки лентами из стеклонитей или гибридными лентами из стеклонитей и углеродных жгутов, предварительно пропитанных связующим ЭДТ-10П или УП-2227Н. Лонжерон лопастей для вертолетной техники семейства «Ка» и Ансат изготавливается методом ручной выкладки из стеклотканей Т-39, Т-25(ВМ)-78 и углеродной ленты ЛУ-П-0,2, предварительно пропитанных связующим 5-211Б с последующим формованием. Хвостовая часть лопастей на большинстве изделий семейства «Ми», как правило, разрезная и представляет собой трехслойную конструкцию, выполненную в виде клина. В качестве обшивок используется органопластик марки Органит 11ТЛ или стеклопластик марки ВПС-7, заполнителем служит, как правило, сотопласт марки ПСП-1 или алюминиевый сотовый наполнитель АМг2Н. Обшивки соединяют с сотовым наполнителем с помощью клея ВК-51, хвостовой отсек с лонжероном – с помощью клея ВК-9 или ВК-27А. Для вертолетов семейства «Ка» и Ансат применяется аналогичная конструкция хвостового отсека, что и для машин семейства «Ми», но с другим набором материалов. В качестве обшивок хвостового отсека применяется стеклотекстолит СК-5-211БП, приклеенный к сотовому наполнителю марки ПСП-1 или АМг2Н с помощью клея ВК-51. Хвостовой отсек соединяется с лонжероном с помощью клея ВК-9 или клея ВК-9 с подслоем клея ВК-25.



Рис. 1. Пример сечения существующих лопастей несущего винта (I–III этап развития конструктивно-силовых схем)

В настоящее время отечественные конструкторские бюро работают над проблемой повышения скоростных показателей вертолетов. Это объясняется расширением спектра военных и гражданских задач, связанных напрямую со скоростными показателями техники (например, срочная доставка жизненно важных грузов, в том числе в труднодоступные места, быстрая эвакуация тяжелораненных, больных и т. п.).

Разработка ремонтных составов для ЛНВ осложняется тем, что, согласно расчетным данным, ранее созданные аэродинамические компоновки, обеспечивающие заданную скорость, приемлемый уровень нагрузок и вибраций вертолета, не позволяют использовать отработанные методы изготовления лопастей из ПКМ.

По итогам опытно-конструкторских работ, проведенных с целью повышения скорости существующих вертолетов и достижения скорости перспективных изделий ~400 км/ч, принято следующее решение. Лопасти несущего винта будут представлять собой цельнокомпозитное изделие из ПКМ нового поколения, изготовленное от наружного аэродинамического контура как одно целое (IV этап развития). В качестве основных материалов для изделий семейства «Ми» предусматриваются препреги на основе связующего ВСР-3М, семейства «Ка» – препреги на основе связующего ВСЭ-34. В качестве основного материала заполнителя рассматривается пеноакрилимид или синтактный пенопласт (рис. 2).

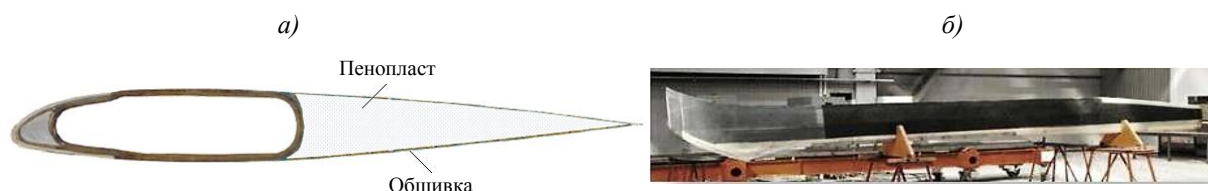


Рис. 2. Сечение (а) и общий вид (б) перспективной лопасти для изделий семейства «Ми»

Допустимые и недопустимые повреждения

Любой технологический процесс ремонта начинается с обнаружения и оценки повреждений (дефектов). Анализ научно-технической литературы [7–23] позволил классифицировать повреждения, при которых существующие лопасти подлежат и не подлежат ремонту (табл. 1 и 2).

Таблица 1

**Повреждения лопасти несущего винта в зоне лонжерона,
не подлежащие ремонту**

Повреждение	Характеристика повреждения
Забоина	Локальное углубление с острыми краями размером $>0,5$ мм
Вмятина	Поврежденная область, которая представляет собой углубление размером $>0,5$ мм, вызванное механическим воздействием
Трещина	Щелевое несквозное (затрагивающее часть слоев)/сквозное нарушение целостности лонжерона
Прокол	Сквозное повреждение диаметром <5 мм
Пробоина	Разрушение стенок лонжерона
Деформация	Изменение профиля и теоретического контура лонжерона

Таблица 2

**Повреждения лопасти несущего винта в зоне лонжерона и хвостового отсека,
подлежащие ремонту**

Повреждение	Характеристика повреждения
Лонжерон	
Выкрашивание связующего	Результат внешнего воздействия при отсутствии расслоений
Забоина	Локальное углубление с острыми краями глубиной $\leq 0,5$ мм при отсутствии расслоений
Вмятина	Поврежденная область, которая представляет собой углубление размером $\leq 0,5$ мм, вызванное механическим воздействием, при отсутствии расслоений
Оголение стекло-углепластика, углепластика и стеклопластика	Результат абразивного износа, механического или химического воздействия при отсутствии расслоений
Абразивный износ	Результат трения в процессе внешнего воздействия при отсутствии расслоений
Царапина	Щелевое несквозное углубление размером $\leq 0,5$ мм при отсутствии расслоений
Хвостовой отсек	
Выкрашивание связующего	Результат внешнего воздействия
Оголение стекло-углепластика, углепластика и стеклопластика	Результат абразивного износа, механического или химического воздействия
Абразивный износ	Результат трения в процессе внешнего воздействия

Окончание таблицы 2

Повреждение	Характеристика повреждения
Царапина	Щелевое несквозное углубление размером $\leq 0,5$ мм
Забоина	Локальное углубление с острыми краями глубиной $\leq 0,5$ мм при отсутствии расслоений
Вмятина	Поврежденная область, которая представляет собой углубление, вызванное механическим воздействием
Вспучивание	Результат ухудшения адгезии на границе раздела обшивки и заполнителя или механического воздействия
Трещина	Щелевое несквозное (затрагивающее часть слоев)/сквозное нарушение целостности хвостового отсека
Прокол	Сквозное повреждение диаметром < 5 мм, в том числе образовавшееся вследствие удаления влаги
Пробоина	Разрушение обшивок (с любой стороны или насквозь) с повреждением заполнителя
Надлом или вырыв задней кромки хвостового отсека	Разрушение, вызванное износом и/или внешним воздействием
Отслоение обшивки хвостового отсека от лонжерона	Результат ухудшения адгезии на границе раздела обшивки и лонжерона и/или внешнего воздействия
Накопление влаги	Наличие влаги в трехслойной сотовой конструкции хвостового отсека деталей из полимерных композиционных материалов

Информация о допустимых и недопустимых повреждениях перспективных лопастей в открытом доступе отсутствует. Можно предположить, что повреждения таких изделий будут схожи с повреждениями существующих ЛНВ.

Существующие методы ремонта

Для ремонта ЛНВ, выполненных из ПКМ, в основном используется клеевой метод с применением материалов горячего или холодного отверждения [23–50]. Данный метод позволяет обеспечить жесткие требования к прочности, аэродинамической гладкости и долговечности отремонтированной конструкции ЛНВ в заданном диапазоне температур и может быть реализован непосредственно на ЛНВ, в том числе без демонтажа – в полевых условиях.

За рубежом ремонт с применением материалов горячего отверждения проводится при структурном, постоянном ремонте в условиях эксплуатирующей организации авиационными техниками и инженерно-авиационной службой с целью восстановления эксплуатационных характеристик лопастей [19–22]. При наличии соответствующего оборудования и материалов инженерно-авиационная служба может проводить клеевой ремонт в полевых условиях, что позволяет использовать отремонтированные лопасти в течение ограниченного времени для выполнения текущей задачи.

Для ремонта в полевых условиях в основном применяют материалы холодного отверждения. Однако зарубежная и отечественная практика показывает, что клеевой ремонт с применением материалов холодного отверждения обеспечивает полное восстановление эксплуатационных характеристик ЛНВ, т. е. позволяет проводить постоянный структурный ремонт.

Материалы, оборудование и инструменты для проведения ремонта

В настоящее время в отечественной практике структурный ремонт ЛНВ осуществляют только в зоне хвостового отсека. Как правило, с этой целью применяют материалы холодного отверждения – клеи ВК-9 и ВК-27, конструкционный стеклянный армирующий наполнитель с поверхностной плотностью 290 г/м^2 или листовой органо-пластик. В качестве заполнителя, помимо сотового заполнителя в конструкции ЛНВ, используют пенопласты.

Однако появление новых конструкций требует современных подходов к проведению ремонта ЛНВ. Для структурного ремонта конструкций из ПКМ за рубежом разработаны специализированные материалы и технологии. Например, к таким материалам можно отнести препреги на основе стеклянного и углеродного наполнителя, полимерной матрицы M20 (компания Hexcel), BT250E-6 (компания Toray) и др., отличительными особенностями которых являются повышенная энергоэффективность (отверждение происходит при температуре 120–130 °С) и универсальность. При создании данных материалов разработчики руководствовались необходимостью снижения издержек при ремонте конструкций из ПКМ за счет:

- сокращения продолжительности цикла отверждения, т. е. времени выхода на заданную температуру отверждения ремонтного материала;
- сокращения количества электроэнергии, необходимой для выхода на заданную температуру отверждения ремонтного материала;
- сокращения номенклатуры материалов (так как в различных изделиях авиационной техники применяются широкий спектр материалов на основе различных видов полимерных матриц и армирующих наполнителей) и перехода к универсальным системам. Это позволит проводить ремонт конструкций из ПКМ независимо от вида исходного материала и, как следствие, сократить площадь складских помещений, оборудованных холодильными и морозильными камерами, и затрачиваемые на их эксплуатацию издержки, а также исключить необходимость постоянной перепроверки материалов на соответствие требованиям нормативной документации;
- исключения дорогостоящего оборудования, применяемого в процессе ремонта – автоклавов и электропечей;
- возможности применения так называемых мобильных технологий ремонта.

В настоящее время в РФ специализированные материалы для проведения структурного ремонта отсутствуют. Однако в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработана линейка материалов на основе стеклянных и углеродных наполнителей, а также связующего с повышенной энергоэффективностью (ВСЭ-34), не уступающих по своим характеристикам материалам на основе связующего M20 (табл. 3).

Таблица 3

**Свойства углепластиков марок M20/40%/G904
и ВКУ-45/УМТ-3К.РТИ на основе связующего ВСЭ-34**

Свойства	Значения свойств для углепластика	
	M20/40%/G904 (углеродная ткань G904)	ВКУ-45/УМТ-3К.РТИ (углеродная ткань АСМ С200Т)
Поверхностная плотность наполнителя, г/м ²	193	200
Массовое содержание связующего, %	40–48	38
Плотность волокна, г/см ³	1,78	1,78
Ширина препрега, мм	1000	1000
Объемное содержание наполнителя в полимерном композиционном материале, %	52–60	53
Толщина монослоя, мм	0,211	0,215
Температура стеклования, °С	155	155
Предел прочности при растяжении при температуре 20 °С в направлении приложения нагрузки [0°], МПа	877	750
Модуль упругости при растяжении при температуре 20 °С в направлении приложения нагрузки [0°], ГПа	65	74

Для формирования ремонтного материала и сушки зоны ремонта за рубежом используют мобильные системы ремонта, представляющие собой автоматизированные системы контроля температуры и давления с комплектом нагревательных матов и термопар (рис. 3).



Рис. 3. Оборудование для мобильного ремонта: а – HB-2 Composite Repair System; б – HCS9200B Dual Zone Hot Bonder; в – ACR 3 Hot Bonder; г – GMIEZ0901 Anita bonding console; д – комплект нагревательных матов и термопар

В 2019 г. с целью исключения зависимости от продукции иностранного производства в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны оборудование и технология ремонта конструкций из ПКМ с основными характеристиками на уровне мировых аналогов.

Оборудование и технологическое оснащение, которое используется при проведении ремонта эксплуатирующими организациями и инженерно-авиационными службами как в зарубежной, так и отечественной практике, схожи. Как правило, в качестве инструмента для проведения механической обработки (подготовки зоны ремонта) применяются ручные пневматические шлифовальные (со скоростью вращения ≤ 13000 об/мин) и сверлильные машины (≤ 3000 об/мин). Это обусловлено рекомендациями производителей режущего инструмента для ПКМ. В качестве режущего инструмента применяются борфрезы, специальные сверла для ПКМ, абразивные головки, лепестковые шлифовальные круги и другие инструменты.

Наряду с механизированными способами обработки поверхности при проведении клеевого ремонта используют стандартные методы подготовки (обезжиривание, зашкуривание, применение жертвенных слоев). Однако классические методы являются трудоемкими, приводят к значительному количеству отходов, а получаемые результаты в значительной степени зависят от квалификации специалиста. Разработаны новые более эффективные способы подготовки поверхности, такие как обработка плазмой атмосферного давления и лазерная обработка. Метод обработки плазмой атмосферного давления разработан в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, выпущена необходимая нормативная документация. Следует отметить, что в отдельных эксплуатирующих организациях стали появляться автоматизированные и роботизированные комплексы для механической обработки зоны ремонта с модулями неразрушающего контроля, позиционирования и плазмы атмосферного давления, такие как ULTRASONIC mobileBLOCK DMG, CAIRE, AGFM's (PS/CRS) и др. (рис. 4).

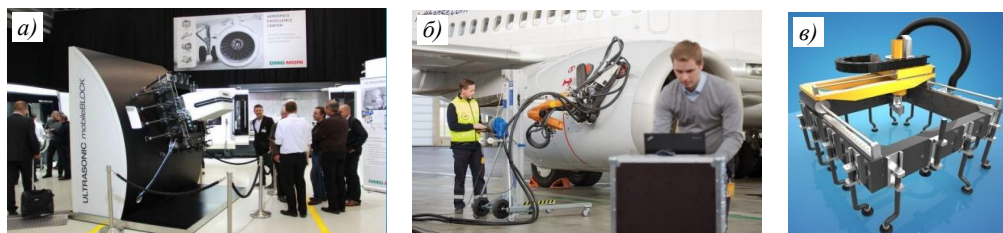


Рис. 4. Автоматизированные и роботизированные устройства для подготовки зоны ремонта: а – ULTRASONIC mobileBLOCK DMG; б – CAIRE; в – AGFM's (PS/CRS)

Методы контроля

Анализ научно-технической литературы показал, что вопросы использования неразрушающих методов контроля зон ремонта конструкций из ПКМ (монолитных и трехслойных), применяемых в лопастях вертолетной техники, в доступных источниках информации освещены недостаточно. Так, в работе [49] описано применение ультразвукового эхо-импульсного метода для контроля ремонта монолитных образцов из углепластика, а в работе [50] упоминается об использовании ультразвуковых методов и радиографии при ремонте. Несмотря на это, требования к методам и средствам неразрушающего контроля можно сформулировать на основании анализа способов и материалов, используемых для ремонта конструкций из ПКМ применительно к лопастям несущего и рулевого винта вертолетной техники.

Лонжерон перспективной лопасти вертолета будет представлять собой монолитную конструкцию из ПКМ. Ремонт монолитных конструкций осуществляется путем выфрезеровывания дефектной зоны и наложения заплата из аналогичного ПКМ и клеев горячего или холодного отверждения. Исходя из этого, для контроля зон ремонта в данном случае можно применять ультразвуковые методы неразрушающего контроля. При сравнительно невысоком коэффициенте затухания ультразвука в материале ремонтной заплаты предпочтительно использовать ультразвуковой эхо-импульсный метод, который требует лишь одностороннего доступа к объекту контроля. Для реализации данного метода при контроле ремонта в полевых условиях подойдут как стандартные ультразвуковые дефектоскопы с одноэлементными пьезоэлектрическими преобразователями, так и дефектоскопы, работающие с фазированными решетками. При контроле зон ремонта эхо-импульсным методом можно выявить непроклеи, расслоения, посторонние включения с чувствительностью, эквивалентной выявлению искусственных отражателей диаметром от 5 до 10 мм.

Хвостовая часть лопасти, как правило, представляет собой трехслойную конструкцию с сотовым или вспененным заполнителем. Ремонт таких зон проводится путем вырезания поврежденного участка, вклеивания нового заполнителя и восстановления обшивок. Для контроля качества ремонта таких зон применяется акустический низкочастотный импедансный метод с использованием стандартных импедансных дефектоскопов (например, ДАМИ-С). В качестве преобразователей используется совмещенный или раздельно-совмещенный преобразователь (в зависимости от толщины обшивок). Импедансный метод обеспечивает выявление нарушений сплошности типа расслоений и непроклеев между монолитными обшивками и вспененным и/или сотовым заполнителем минимальным диаметром от 10 мм (в зависимости от типа конструкции и места расположения дефекта).

Заключения

Разрабатываемая технология должна обеспечить возможность проведения ремонта ЛНВ в полевых условиях с применением клеевого метода. При этом должны использоваться отечественные основные и вспомогательные материалы, оборудование и режущие инструменты.

Оборудование для контроля должно выявлять расслоения, посторонние включения, другие характерные производственные и эксплуатационные дефекты в монолитных зонах лонжерона и непроклеи с минимальным линейным размером ≥ 10 мм; трещины и раковины в пенопласте, расслоения во внутренних (не выходящих на наружную поверхность лопасти) стенках лонжеронов размером более 2 % от толщины.

Для механической обработки зоны ремонта следует применять пневмо- (минимальное рабочее давление 6 ат (0,6 МПа)) и электроинструменты (с защитой от попадания

углеродной и стеклянной пыли). В качестве режущего инструмента необходимо использовать средства, предназначенные для механической обработки ПКМ. При этом важно учитывать возможность подготовки поверхности ПКМ под склеивание без механического воздействия.

Оборудование, применяемое для обеспечения заданной температуры и давления в зонах ремонта, должно обладать следующими характеристиками:

Максимальная температура нагрева, °C	250
Разрежение под вакуумным мешком, МПа (не более)	–0,095
Допустимая мощность, кВт	6
Напряжение сети, В	220
Габаритные размеры, мм (не более)	350×220×260
Масса, кг (не более)	12

При выборе материалов для ремонта ЛНВ необходимо учитывать следующие факторы:

- возможность применения клеев холодного и горячего отверждения (с температурой формования до 135 °C);
- возможность использования препрегов на основе углеродной ткани с поверхностной плотностью 200 г/м² и на основе стеклоткани с поверхностной плотностью 290 г/м² (конечная температура формования до 135 °C);
- возможность формования под вакуумным давлением;
- срок хранения препрега в морозильной камере при температуре –18 °C – до 2 лет;
- диапазон рабочих температур при эксплуатации – от –60 до +80 °C;
- диапазон температур для работы с препрегом – от 10 до 35 °C;
- физико-механические характеристики ПКМ на основе углеродной ткани: предел прочности при растяжении ≥ 740 МПа, модуль упругости при растяжении ≥ 55 ГПа, предел прочности при межслойном сдвиге ≥ 70 МПа; ПКМ на основе стеклоткани: ≥ 550 МПа, ≥ 40 ГПа и ≥ 50 МПа соответственно.

Применение технологии ремонта лопастей несущего и рулевого винта вертолетной техники из ПКМ в полевых условиях позволит:

- повысить качество работ (снижение объемной доли пор, повышение прочностных показателей на границе раздела заплат и ремонтируемого элемента конструкции и т. д.) за счет применения вакуумного давления в процессе формования заплат;
- сократить продолжительность технологического цикла (за счет проведения ремонта непосредственно на ЛНВ без выемки из состава вертолета, применения материалов с коротким циклом отверждения и т. д.);
- сократить издержки при ремонте конструкций из ПКМ (за счет применения материалов с коротким циклом отверждения, сокращения номенклатуры материалов, исключения из процесса дорогостоящего оборудования – автоклавов, электропечей и др.).

Использование неразрушающих методов контроля позволит обнаруживать скрытые повреждения и оценивать фактический размер скрытых и видимых повреждений, а также выявлять непрочности, расслоения и другие дефекты, характерные для зон ремонта монолитных и трехслойных конструкций из ПКМ.

Список источников

1. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
2. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.

3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
4. Ерасов В.С., Сибачев И.Г. Схема разработки и оценки свойств конструкционных авиационных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-61-81.
5. 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: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
6. Вертолет NH-90 на службе ВС Германии. URL: <https://topwar.ru> (дата обращения: 14.11.2023).
7. Дорошенко Н.И. Применение ПКМ в конструкции лопастей винтов вертолетов // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли». М.: ВИАМ, 2019. С. 23–41.
8. Гребеников А.Г., Дьяченко Ю.В., Коллеров В.В. и др. Конструктивно-технологические особенности несущих поверхностей вертолета из полимерных композиционных материалов // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. 2019. № 84. С. 4–49.
9. Башаров Е.А., Вагин А.Ю. Анализ применения композиционных материалов в конструкции планеров вертолетов // Труды МАИ. 2017. № 92. С. 1–33.
10. Богданов Ю.С., Михеев Р.А., Скулков Д.Д. Конструкция вертолетов: учебник для авиационных техникумов. М.: Машиностроение, 1990. 272 с.
11. Завалов О.А., Башаров Е.А. Методические указания к лабораторной работе «Конструкция лопастей несущих и рулевых винтов». URL: <http://elibrary.mai.ru/MegaPro/Download/ToView/15843?idb=NewMAI2014> (дата обращения: 14.11.2023).
12. Слюсарь Б.Н., Флек М.Б., Гольдберг Е.С. и др. Технология вертолетостроения. Технология производства лопастей вертолетов и авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов. Ростов н/Д: ЮНЦ РАН, 2013. 230 с.
13. Завалов О.А. Конструкция несущих и рулевых винтов вертолетов: учеб. пособие к курсовому и дипломному проектированию. М.: МАИ, 2019. 72 с.
14. Mikheyev S.V., Bourtsev B.N., Danilkina V.L. et al. Kamov Composite Blades // 31st European Rotorcraft Forum. Florence, 2015. P. 1650–1672p.
15. Тополев В.В. Конструкция и эксплуатация вертолета Ми-171: учеб. пособие. Тюмень: НП «Центр подготовки персонала», 2008. 158 с.
16. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
17. Постнов В.И., Вешкин Е.А., Макрушин К.В., Судьин Ю.И. Технологические особенности изготовления из полимерных композиционных материалов лопастей несущего винта для легкого вертолета // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
18. Вертолет Ми-8. Инструкция по технической эксплуатации. URL: <https://tehclub.site/storage/products/07-20/vertolet-mi-8-instruktsiya-po-tekhnicheskoy-ekspluatatsii.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
19. Aviation unit and aviation intermediate maintenance manual. CH-47D helicopter. URL: http://www.chinook-helicopter.com/Publications/CH-47D_Technical_Publications/23_Series/TM_55-1520-240-23-1.pdf (дата обращения: 04.12.2023).
20. Helicopter maintenance by Joe Schafer. URL: <https://linguisticstudentindonesia.files.wordpress.com/2020/08/helicopter-maintenance.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).

21. Bell 212. Maintenance manual. URL: https://www.bellcustomer.com/Bulletins/Download?FileName=212-Inspection_and_Airworthiness_Limitations.pdf&CategoryID=139 (дата обращения: 04.12.2023).
22. Bell 429. Maintenance planning information. URL: https://www.bellcustomer.com/Bulletins/Download?FileName=429-Airworthiness_Limitations_and_Scheduled_Maintenance.pdf&CategoryID=-1&categoryname=Airworthiness%20Limitations%20and%20Scheduled%20Maintenance (дата обращения: 04.12.2023).
23. Joachim T. Repair and Substantiation of the NH90 Sandwich Composite Bottom Shell. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Repair%20and%20Substantiation%20of%20the%20NH90%20Sandwich%20Composite%20Bottom%20Shell&s=Search%20All%20STO%20Reports> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.14339/STO-MP-AVT-266-05-PDF.
24. Mazza J.J., Storage K.M. Bonded Repair in the United States Air Force and Work to Expand Future Capability. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Bonded%20Repair%20in%20the%20United%20States%20Air%20Force%20and%20Work%20to%20Expand%20Future%20Capability&s=Search%20All%20STO%20Reports> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.14339/STO-MP-AVT-266-04-PDF.
25. Xie Z., Li X., Wang S. Parametrical study on stepped-lap repair of composite laminates. URL: http://www.i-asem.org/publication_conf/structures16/11.ICAAS16/M4J.2.AS703_1256F1.pdf (дата обращения: 04.12.2023).
26. Xie Z., Wang S., Li X. Composite Tapered Scarf Joint Repair: Analytical Model and Experimental Validation. Amsterdam: Atlantis Press, 2016. P. 720–726.
27. Orsatelli J.-P., Paroissien E., Lachaud F., Schwartz S. Bonded flush repairs for aerospace composite structures: A review on modelling strategies and application to repairs optimization, reliability and durability // *Composite Structures*. 2023. Vol. 304. Part 2. Art. 116338. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.116338.
28. Campilho R., Pinto A., Moura M. et al. Taper angle optimization of scarf repairs in carbon-epoxy laminates. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Taper-angle-optimization-of-scarf-repairs-in-Campilho-Pinto/c2222cdcaa9b3ac70d9bd79dd24e6b820e424ce3> (дата обращения: 04.12.2023).
29. Collombet F., Davila Y., Avila S. et al. Proof of a composite repair concept for aeronautical structures: a simplified method // *Mechanics & Industry*. 2019. No. 20 (8). P. 812. DOI: 10.1051/meca/2020056.
30. Marrón A. Scarf joint modeling and analysis of composite materials. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/36698412.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
31. Mollenhauer D., Storage K., Czabaj M. et al. United States Air Force Investigation and Evaluation of Composite Scarf Repairs. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=United%20States%20Air%20Force%20Investigation%20and%20Evaluation%20of%20Composite%20Scarf%20Repairs&s=Search%20All%20STO%20Reports> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.14339/STO-MP-AVT-266-14-PDF.
32. Ghafafian C., Popiela B., Trappe V. Failure Mechanisms of GFRP Scarf Joints under Tensile Load // *Materials*. 2021. Vol. 14 (7). P. 1806. DOI: 10.3390/ma14071806.
33. Sun C., Zhao W., Zhou J. et al. Mechanical behaviour of composite laminates repaired with a stitched scarf patch // *Composite Structures*. 2021. Vol. 255. P. 112928. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112928.
34. Gungner M., Ramström M. Robust repair methods of primary structures in composite. URL: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:632489/FULLTEXT01.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
35. Xie Z., Li X., Yan Q. Scarf Repair of Composite Laminates // *MATEC Web of Conferences*. URL: https://www.researchgate.net/publication/304575167_Scarf_Repair_of_Composite_Laminates (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.1051/mateconf/20166105019.
36. Tomblin J., Salah L., Yang C. Effects of repair procedures applied to composite airframe structures. URL: https://depts.washington.edu/amtas/events/jams_06/Salah_Repair.pdf (дата обращения: 04.12.2023).

37. Budhe S., Banea M.D., De Barros S. Bonded repair of composite structures in aerospace application: a review on environmental issues // *Applied Adhesion Science*. 2018. Vol. 6. Art. 3. DOI: 10.1186/s40563-018-0104-5.
38. Halliwell S. Repair of fibre reinforced polymer structures. URL: <https://compositesuk.co.uk/wp-content/uploads/2021/12/repairoffrpstructures.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
39. Ashfort C., Ilcewicz L. Certification of Bonded Aircraft Structure and Repairs. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Cynthia%20Ashfort&s=Search%20All%20STO%20Reports> (дата обращения: 04.12.2023).
40. Helicopter components, sections and systems. URL: https://www.faa.gov/sites/faa.gov/files/regulations_policies/handbooks_manuals/aviation/helicopter_flying_handbook/hfh_ch04.pdf (дата обращения: 04.12.2023).
41. Seneviratne W., Tomblin J., Saathoff C. Evaluation of aged bonded rotor blades. URL: https://www.wichita.edu/industry_and_defense/NIAR/Documents/jams-presentations-2021/Evaluation-of-Aged-Bonded-Rotor-Blades-Seneviratne.pdf (дата обращения: 04.12.2023).
42. Ilcewicz L., Cheng L. FAA composite guidance and relevant resource. URL: <https://www.aviation.govt.nz/assets/aircraft/composite-seminar/faa-composite-guidance.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
43. Salah L. CACRC depot bonded repair round robin investigation. URL: https://www.wichita.edu/industry_and_defense/NIAR/Documents/CACRCDepotBondedLSalah.pdf (дата обращения: 04.12.2023).
44. Composite Repair of Military Aircraft Structures. Neuilly sur Seine: AGARD, 1995. 24 p.
45. Sałaciński M., Kowalski R., Szmidt M., Augustyn S. A New Approach to Modelling and Testing the Fatigue Strength of Helicopter Rotor Blades during Repair Process // *Fatigue of Aircraft Structures*. 2019. Vol. 11. P. 56–67. DOI: 10.2478/fas-2019-0006.
46. Lewis A. Making composite repairs to the 787. URL: <https://skybrary.aero/sites/default/files/bookshelf/3851.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
47. Fualdes C. Experience and lessons learned of a composite aircraft. URL: <https://icas.org/media/pdf/ICAS%20Congress%20General%20Lectures/2016/2016%20Composite%20Aircraft%20Fualdes.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
48. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе // *Труды ВИАМ*. 2020. № 10 (92). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.
49. Pieczonka L., Staszewski W.J. et al. Nondestructive testing of composite patch repairs // 11th European Conference on Non-Destructive Testing. Prague, 2014. DOI: 10.13140/2.1.1691.8723.
50. Антипов В.В., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Баранников А.А. Выявление эксплуатационных повреждений лопастей несущего и рулевого винта из ПКМ в условиях эксплуатации // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-93-103.

References

1. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
3. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
4. Erasov V.S., Sibayev I.G. Scheme for the development and evaluation of properties of structural aviation composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-1-61-81.
5. 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 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.

6. *Helicopter NH-90 in service with the German Armed Forces*. Available at: <https://topwar.ru> (accessed: November 14, 2023).
7. Doroshenko N.I. Application of PCM in the design of helicopter rotor blades. *All-Rus. sci.-tech. conf. «Polymer composite materials for the aerospace industry»*. Moscow: VIAM, 2019, pp. 23–41.
8. Grebenikov A.G., Dyachenko Yu.V., Kollerov V.V. et al. Structural and technological features of helicopter load-bearing surfaces made of polymer composite materials. *Otkrytye informatsionnye i kompyuternye integrirovannye tekhnologii*, 2019, no. 84, pp. 4–49.
9. Basharov E.A., Vagin A.Yu. Analysis of the use of composite materials in the design of helicopter airframes. *Trudy MAI*, 2017, no. 92, pp. 1–33.
10. Bogdanov Yu.S., Mikhnev R.A., Skulkov D.D. *Helicopter design: a textbook for aviation technical schools*. Moscow: Mashinostroyeniye, 1990, 272 p.
11. Zavalov O.A., Basharov E.A. *Guidelines for laboratory work «Design of main and tail rotor blades»*. Available at: <http://elibrary.mai.ru/MegaPro/Download/ToView/15843?idb=NewMAI2014> (accessed: November 14, 2023).
12. Slyusar B.N., Fleck M.B., Goldberg E.S. et al. *Helicopter technology. Technology for the production of helicopter blades and aircraft structures from polymer composite materials*. Rostov-on-Don: YuNTs RAS, 2013, 230 p.
13. Zavalov O.A. *Design of rotors and tail rotors of helicopters: textbook. A guide to coursework and diploma design*. Moscow: MAI, 2019, 72 p.
14. Mikheyev S.V., Boursev B.N., Danilkina V.L. et al. Kamov Composite Blades. *31st European Rotorcraft Forum*. Florence, 2015, pp. 1650–1672.
15. Topolev V.V. *Design and operation of the Mi-171 helicopter: textbook, allowance*. Tyumen: NP «Personnel Training Center», 2008, 158 p.
16. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
17. Postnov V.I., Veshkin E.A., Makrushin K.V., Sudin Yu.I. Technological features of manufacturing polymer composite materials of main rotor blades for a light helicopter. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
18. *Mi-8 helicopter. Technical Operation Instructions*. Available at: <https://tehclub.site/storage/products/07-20/vertolet-mi-8-instruktsiya-po-tekhnicheskoy-ekspluatatsii.pdf> (accessed: December 04, 2023).
19. *Aviation unit and aviation intermediate maintenance manual. CH-47D helicopter*. Available at: http://www.chinook-helicopter.com/Publications/CH-47D_Technical_Publications/23_Series/TM_55-1520-240-23-1.pdf (accessed: December 04, 2023).
20. *Helicopter maintenance by Joe Schafer*. Available at: <https://linguisticstudentindonesia.files.wordpress.com/2020/08/helicopter-maintenance.pdf> (accessed: December 04, 2023).
21. *Bell 212. Maintenance manual*. Available at: https://www.bellcustomer.com/Bulletins/Download?FileName=212-Inspection_and_Airworthiness_Limitations.pdf&CategoryID=139 (accessed: December 04, 2023).
22. *Bell 429. Maintenance planning information*. Available at: https://www.bellcustomer.com/Bulletins/Download?FileName=429-Airworthiness_Limitations_and_Scheduled_Maintenance.pdf&CategoryID=-1&categoryname=Airworthiness%20Limitations%20and%20Scheduled%20Maintenance (accessed: December 04, 2023).
23. Joachim T. *Repair and Substantiation of the NH90 Sandwich Composite Bottom Shell*. Available at: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Repair%20and%20Substantiation%20of%20the%20NH90%20Sandwich%20Composite%20Bottom%20Shell&s=Search%20All%20STO%20Reports> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.14339/STO-MP-AVT-266-05-PDF.
24. Mazza J.J., Storage K.M. *Bonded Repair in the United States Air Force and Work to Expand Future Capability*. Available at: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Bonded%20Repair%20in%20the%20United%20States%20Air%20Force%20and%20Work%20to%20Expand%20Future%20Capability&s=Search%20All%20STO%20Reports> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.14339/STO-MP-AVT-266-04-PDF.

25. Xie Z., Li X., Wang S. *Parametrical study on stepped-lap repair of composite laminates*. Available at: http://www.i-asem.org/publication_conf/structures16/11.ICAAS16/M4J.2.AS703_1256F1.pdf (accessed: December 04, 2023).
26. Xie Z., Wang S., Li X. *Composite Tapered Scarf Joint Repair: Analytical Model and Experimental Validation*. Amsterdam: Atlantis Press, 2016, pp. 720–726.
27. Orsatelli J.-P., Paroissien E., Lachaud F., Schwartz S. Bonded flush repairs for aerospace composite structures: A review on modelling strategies and application to repairs optimization, reliability and durability. *Composite Structures*, 2023, vol. 304, part 2, art. 116338. DOI: [10.1016/j.compstruct.2022.116338](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116338).
28. Campilho R., Pinto A., Moura M. et al. *Taper angle optimization of scarf repairs in carbon-epoxy laminates*. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Taper-angle-optimization-of-scarf-repairs-in-Campilho-Pinto/c2222dcdaa9b3ac70d9bd79dd24e6b820e424ce3> (accessed: December 04, 2023).
29. Collombet F., Davila Y., Avila S. et al. Proof of a composite repair concept for aeronautical structures: a simplified method. *Mechanics & Industry*, 2019, no. 20 (8), pp. 812. DOI: [10.1051/meca/2020056](https://doi.org/10.1051/meca/2020056).
30. Marrón A. *Scarf joint modeling and analysis of composite materials*. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/36698412.pdf> (accessed: December 04, 2023).
31. Mollenhauer D., Storage K., Czabaj M. et al. *United States Air Force Investigation and Evaluation of Composite Scarf Repairs*. Available at: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=United%20States%20Air%20Force%20Investigation%20and%20Evaluation%20of%20Composite%20Scarf%20Repairs&s=Search%20All%20STO%20Reports> (accessed: December 04, 2023). DOI: [10.14339/STO-MP-AVT-266-14-PDF](https://doi.org/10.14339/STO-MP-AVT-266-14-PDF).
32. Ghafafian C., Popiela B., Trappe V. Failure Mechanisms of GFRP Scarf Joints under Tensile Load. *Materials*, 2021, vol. 14 (7), pp. 1806. DOI: [10.3390/ma14071806](https://doi.org/10.3390/ma14071806).
33. Sun C., Zhao W., Zhou J. et al. Mechanical behaviour of composite laminates repaired with a stitched scarf patch. *Composite Structures*, 2021, vol. 255, pp. 112928. DOI: [10.1016/j.compstruct.2020.112928](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112928).
34. Gungner M., Ramström M. *Robust repair methods of primary structures in composite*. Available at: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:632489/FULLTEXT01.pdf> (accessed: December 04, 2023).
35. Xie Z., Li X., Yan Q. Scarf Repair of Composite Laminates. *MATEC Web of Conferences*. Available at: https://www.researchgate.net/publication/304575167_Scarf_Repair_of_Composite_Laminates (accessed: December 04, 2023). DOI: [10.1051/mateconf/20166105019](https://doi.org/10.1051/mateconf/20166105019).
36. Tomblin J., Salah L., Yang C. *Effects of repair procedures applied to composite airframe structures*. Available at: https://depts.washington.edu/amtas/events/jams_06/Salah_Repair.pdf (accessed: December 04, 2023).
37. Budhe S., Banea M.D., De Barros S. Bonded repair of composite structures in aerospace application: a review on environmental issues. *Applied Adhesion Science*, 2018, vol. 6, art. 3. DOI: [10.1186/s40563-018-0104-5](https://doi.org/10.1186/s40563-018-0104-5).
38. Halliwell S. *Repair of fibre reinforced polymer structures*. Available at: <https://compositesuk.co.uk/wp-content/uploads/2021/12/repairoffrpstructures.pdf> (accessed: December 04, 2023).
39. Ashfort C., Ilcewicz L. *Certification of Bonded Aircraft Structure and Repairs*. Available at: <https://www.sto.nato.int/publications/pages/results.aspx?k=Cynthia%20Ashfort&s=Search%20All%20STO%20Reports> (accessed: December 04, 2023).
40. *Helicopter components, sections and systems*. Available at: https://www.faa.gov/sites/faa.gov/files/regulations_policies/handbooks_manuals/aviation/helicopter_flying_handbook/hfh_ch04.pdf (accessed: December 04, 2023).
41. Seneviratne W., Tomblin J., Saathoff C. *Evaluation of aged bonded rotor blades*. Available at: https://www.wichita.edu/industry_and_defense/NIAR/Documents/jams-presentations-2021/Evaluation-of-Aged-Bonded-Rotor-Blades-Seneviratne.pdf (accessed: December 04, 2023).

42. Ilcewicz L., Cheng L. *FAA composite guidance and relevant resource*. Available at: <https://www.aviation.govt.nz/assets/aircraft/composite-seminar/faa-composite-guidance.pdf> (accessed: December 04, 2023).
43. Salah L. *CACRC depot bonded repair round robin investigation*. Available at: https://www.wichita.edu/industry_and_defense/NIAR/Documents/CACRCDepotBondedLSalah.pdf (accessed: December 04, 2023).
44. *Composite Repair of Military Aircraft Structures*. Neuilly sur Seine: AGARD, 1995, 24 p.
45. Sałaciński M., Kowalski R., Szmidi M., Augustyn S. A New Approach to Modelling and Testing the Fatigue Strength of Helicopter Rotor Blades during Repair Process. *Fatigue of Aircraft Structures*, 2019, vol. 11, pp. 56–67. DOI: 10.2478/fas-2019-0006.
46. Lewis A. *Making composite repairs to the 787*. Available at: <https://skybrary.aero/sites/default/files/bookshelf/3851.pdf> (accessed: December 04, 2023).
47. Fualdes C. *Experience and lessons learned of a composite aircraft*. Available at: <https://icas.org/media/pdf/ICAS%20Congress%20General%20Lectures/2016/2016%20Composite%20Aircraft%20Fualdes.pdf> (accessed: December 04, 2023).
48. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Starostina I.V. Link between the energy characteristics of the surface of fiberglass of the VPS-53K brand and the strength of the adhesive joint based on it. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 14, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.
49. Pieczonka L., Staszewski W.J. et al. Nondestructive testing of composite patch repairs. *11th European Conference on Non-Destructive Testing*. Prague, 2014. DOI: 10.13140/2.1.1691.8723.
50. Antipov V.V., Boichuk A.S., Chertishchev V.Yu., Yakovleva S.I., Barannikov A.A. Identification of operational damage from blades of rotors and tail rotors made of PCM in operating conditions. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 14, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-93-103.

Информация об авторах

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

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник УНТЦ, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

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

Evgeny A. Veshkin, Head of USTC, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 24.01.2024; получена после доработки 02.04.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.04.2024.
The article was submitted 24.01.2024; received in revised form 02.04.2024; approved and accepted for publication after reviewing 02.04.2024.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КЛЕЕВЫХ ПРЕПРЕГОВ*

Часть 2. Стеклопластик марки ВПС-68

А.И. Старков¹, А.Ю. Исаев¹, К.Е. Куцевич¹

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

Аннотация. Проведена комплексная оценка сохраняемости прочностных свойств стеклопластика марки ВПС-68 при растяжении, сжатии, изгибе, межслойном сдвиге при температурах испытания –60, +20, +80 и +105 °С в исходном состоянии и после климатических воздействий в камере тропического климата и тепловлажностного старения в течение 1 и 3 мес, теплового старения в течение 500 и 1000 ч, воздействия микологической среды и технических жидкостей. Для подтверждения жизнеспособности проведены испытания на растяжение и сжатие стеклопластика ВПС-68, изготовленного из препрега после 3 мес хранения.

Ключевые слова: стеклопластик, клеевой препрег, клеевые соединения, прочность при растяжении, прочность при сжатии, прочность при изгибе, прочность при межслойном сдвиге, воздействие внешних факторов

Для цитирования: Старков А.И., Исаев А.Ю., Куцевич К.Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 2. Стеклопластик марки ВПС-68 // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107.

Scientific article

COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF THE IMPACT OF OPERATIONAL AND CLIMATIC TESTS ON THE CHANGE OF STRENGTH PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON ADHESIVE PREPREGS

Part 2. Glass fiber-reinforced plastic VPS-68

A.I. Starkov¹, A.Yu. Isaev¹, K.E. Kutsevich¹

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

Abstract. A comprehensive assessment of the retention of the strength properties of fiber-glass VPS-68 for tension, compression, bending, interlayer shear was carried out at test temperatures of –60, +20, +80 and +105 °C in the initial state and after climatic influences in a tropical climate chamber for 1 and 3 months, thermal aging for 500 and 1000 hours, exposure to mycological environments and technical fluids. To confirm viability, samples of VPS-68 fiberglass were tested in tension and compression.

Keywords: glass fiber-reinforced plastic, adhesive prepreg, adhesive joints, tensile strength, compression strength, flexural strength, interlayer shear strength, influence of external factors

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 3 (133), 2024.

For citation: Starkov A.I., Isaev A.Yu., Kutsevich K.E. Comprehensive assessment of the impact of operational and climatic tests on the change of strength properties of polymer composite materials based on adhesive prepregs. Part 2. Glass fiber-reinforced plastic VPS-68. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107.

Введение

В первой части статьи приведены результаты комплексной оценки воздействия эксплуатационных и климатических факторов на изменение прочностных свойств углепластика марки ВКУ-59. Цель второй части – установление сохраняемости прочностных свойств стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37(55) (ТУ 1-595-11-1776–2018) [1, 2] при растяжении, сжатии, изгибе, межслойном сдвиге при температурах испытания –60, +20, +80 и +105 °С в исходном состоянии и после климатических воздействий, таких как экспозиция в камере тропического климата и тепловлажностное старение в течение 1 и 3 мес, тепловое старение в течение 500 и 1000 ч, воздействие микологической среды и технических жидкостей (вода, влага, масло ИПМ-10 и топливо ТС-1).

По результатам испытаний на стеклопластик марки ВПС-68 оформлен паспорт № 1995. Организован серийный выпуск разработанных клеевых препрегов КМКС-6.80.Т60(ВМП).37(55) стеклопластика ВПС-68 на сертифицированном производстве в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [3–6] в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объектом исследования является стеклопластик ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37(55), разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Препрег представляет собой стеклоткань на основе высокомодульных волокон, пропитанную эпоксидным клеевым связующим пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С. Стеклопластик ВПС-68 является аналогом стеклопластика HexPly M76/37%/7781 фирмы Hexcel (США).

Свойства стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 исследовали на образцах, изготовленных методом автоклавного формования [7–15].

Прочность и модуль упругости при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ Р 56785–2015. Метод испытания заключается в растяжении образца с постоянной скоростью нагружения или деформирования до разрыва.

Испытания при сжатии проводили согласно ГОСТ 33519–2015. Образец в виде полосы прямоугольного сечения устанавливали в специализированную оснастку, которую помещали между захватами испытательной машины, и прикладывали сжимающую нагрузку.

Прочность и модуль упругости при статическом изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 56810–2015. Сущность метода заключается в изгибе плоского образца прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до разрушения образца или до момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности достигнет предварительно заданного значения.

Испытания прочности на межслойный сдвиг проводили согласно ГОСТ Р 32659–2014. К середине образца, свободно лежащего на двух опорах, прикладывали нагрузку до момента разрушения, вызванного межслойным сдвигом.

Тепловлажностное старение проводили в соответствии с ГОСТ Р 56762–2015 (метод В). Образцы кондиционировали при влажности, отличной от влажности окружающей среды, при заранее указанном постоянстве условий до начала других типов испытаний.

Тепловое старение проводили согласно ГОСТ 9.707–81. Сущность метода заключается в проведении ускоренных испытаний материалов, деталей и узлов на стойкость к старению при воздействии температуры и влажности, установлении изменения показателя при старении.

Грибостойкость исследовали в соответствии с ГОСТ 9.049–91. Материалы, зараженные спорами грибов, выдерживали в условиях, оптимальных для их развития.

Стойкость к воздействию технических жидкостей оценивали согласно ГОСТ 12020–2018. Сущность метода заключается в определении изменений характеристик образцов в ненапряженном состоянии после выдержки в жидких химических средах.

Клеевые соединения стеклопластика марки ВПС-68 получали с использованием клеевого препрега КМКС-6.80.Т60(ВМП).55. Испытания прочности при сдвиге клеевого соединения проводили по ГОСТ 14759–69. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлест, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Предел прочности при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя определяли по ОСТ 1 90069–72 на «грибках», изготовленных из прутков алюминиевого сплава Д16 или Д19, с неперфорированным сотовым заполнителем из фольги АМг2Н с ячейкой размером 2,5 мм и толщиной от 0,03 до 0,05 мм. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца клеевого соединения сотового заполнителя с обшивкой усилиями, направленными перпендикулярно плоскости склеивания.

Результаты и обсуждение

Для определения эксплуатационной стойкости стеклопластика марки ВПС-68 проведены исследования образцов в исходном состоянии, при прогнозируемой рабочей температуре и температуре, превышающей температуру эксплуатации на 25 °С (табл. 1). Такой подход позволяет выявить запас прочности материала.

Таблица 1

Механические свойства стеклопластика ВПС-68 со схемой армирования [0]₁₃ при растяжении, сжатии, изгибе и межслойном сдвиге в диапазоне температур от –60 до +105 °С

Свойства	Средние значения свойств при температуре испытания, °С			
	–60	20	80	105
Предел прочности при растяжении, МПа	1526	1433	1247	1184
Модуль упругости при растяжении, ГПа	48,8	44,4	42,3	42,4
Предел прочности при сжатии, МПа	716	633	472	286
Модуль упругости при сжатии, ГПа	47	55	51	42
Предел прочности при изгибе, МПа	1454	1146	741	460
Модуль упругости при изгибе, ГПа	35,0	48,0	43,0	31,0
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	93	72	47	30

По результатам анализа полученных данных (табл. 2) можно констатировать, что уровень предела прочности стеклопластика марки ВПС-68 относительно значений при температуре 20 °С в зависимости от вида испытания при температуре 80 °С составляет 64,7–87,0 %; при –60 °С: 106,5–129,2 %; при 105 °С: 40,1–82,6 %. При этом уровень модуля упругости относительно значений при температуре 20 °С при температуре 80 °С составляет 89,6–95,3 %; при –60 °С: 72,9–109,9 %; при 105 °С: 64,6–95,5 %. Данные, полученные при температуре испытания 105 °С, свидетельствуют о запасе прочности стеклопластика марки ВПС-68.

Таблица 2

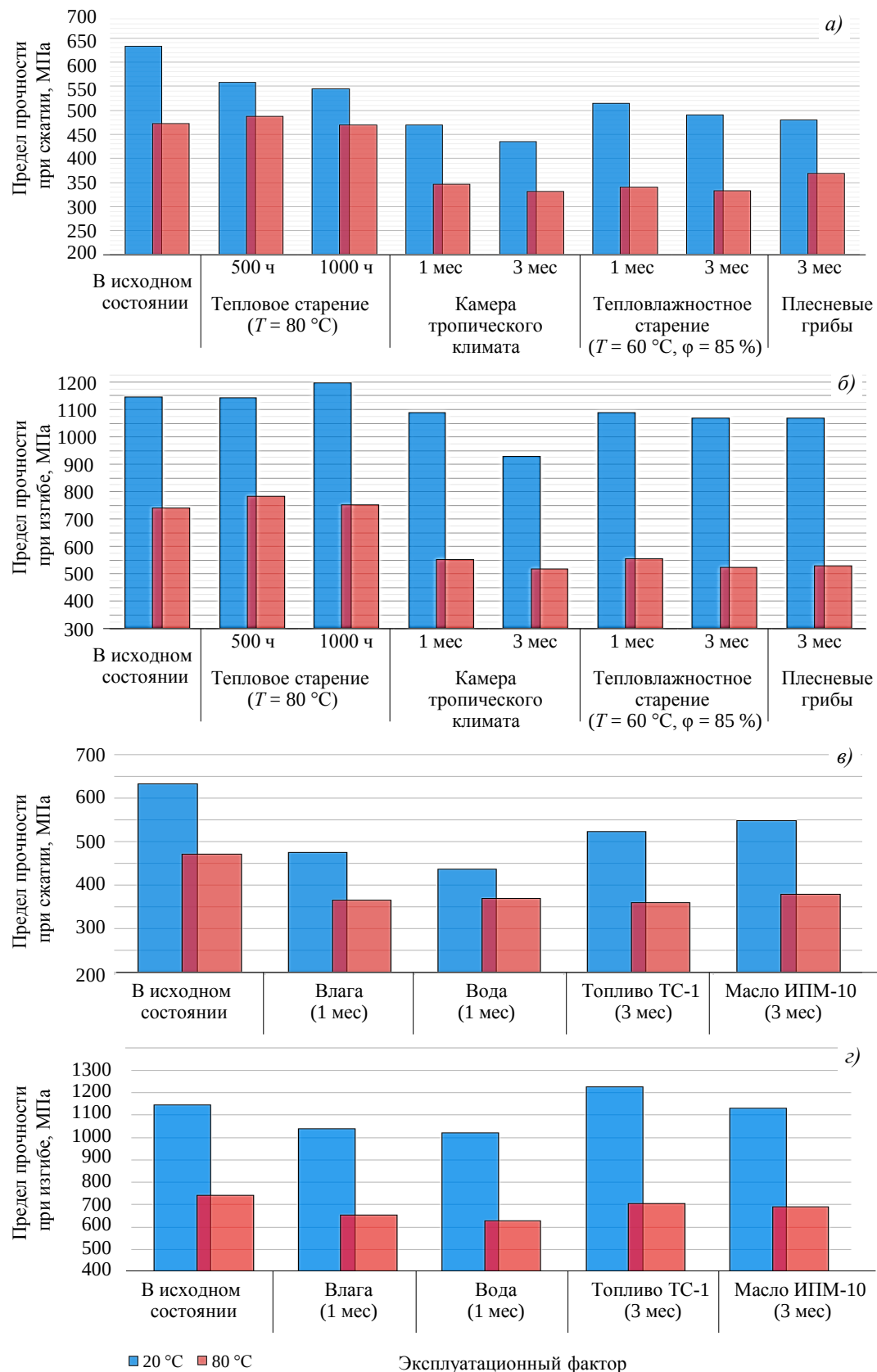
**Уровень механических свойств стеклопластика ВПС-68
в диапазоне температур от –60 до +105 °С относительно значений,
полученных при температуре испытания 20 °С (средние значения)**

Свойства	Уровень свойств при температуре испытания, °С, относительно значений при 20 °С, %		
	–60	80	105
Предел прочности при растяжении	106,5	87,0	82,6
Модуль упругости при растяжении	109,9	95,3	95,5
Предел прочности при сжатии	113,1	74,6	45,2
Модуль упругости при сжатии	85,5	92,7	76,4
Предел прочности при изгибе	126,9	64,7	40,1
Модуль упругости при изгибе	72,9	89,6	64,6
Прочность при межслойном сдвиге	129,2	65,3	41,7

Изучена климатическая и эксплуатационная стойкость стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37. Проведены испытания образцов стеклопластика с незащищенными торцами при изгибе и сжатии после экспозиции в камере тропического климата и тепловлажностного старения в течение 1 и 3 мес, теплового старения в течение 500 и 1000 ч, воздействия микологической среды и технических жидкостей (вода, влага, масло ИПМ-10 и топливо ТС-1) в исходном состоянии и при прогнозируемой рабочей температуре. Результаты испытаний приведены на рисунке.

Как видно из данных табл. 3, уровень свойств при сжатии относительно исходных значений для стеклопластика марки ВПС-68 со схемой армирования [0]₁₃ при температуре испытания 20 °С находится в интервале от 68,7 до 88,2 %, при 80 °С – от 70,1 до 103,4 %; при изгибе при 20 °С – от 81,2 до 104,5 %, при 80 °С – от 69,8 до 105,8 %. Высокий уровень сохранения упруго-прочностных свойств при изгибе, в том числе при рабочей температуре, свидетельствует о стойкости стеклопластика марки ВПС-68 к воздействиям факторов внешней среды и химических сред, таких как вода, влага, топливо ТС-1 и масло ИПМ-10.

Кроме того, по разработанному многоступенчатому режиму отверждения полимерной матрицы ВСК-14-6 изготовлены клеевые соединения стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега КМКС-6.80.Т60(ВМП).55, которые исследованы в исходном состоянии, при прогнозируемой рабочей температуре и температуре, превышающей температуру эксплуатации на 25 °С, с целью выявления запаса прочности. Результаты испытаний представлены в табл. 4.



Изменение свойств образцов стеклопластика с незащищенными торцами марки ВПС-68 со схемой армирования $[0]_{13}$ при сжатии (а, в) и изгибе (б, г) после воздействия климатических факторов (а, б) и экспозиции в технических жидкостях (в, г)

Таблица 3

**Уровень механических свойств стеклопластика марки ВПС-68
после климатического воздействия и экспозиции в технических жидкостях
относительно значений для образцов в исходном состоянии (средние значения)**

Предел прочности	Фактор воздействия	Время воздействия	Уровень предела прочности при температуре испытания, °С, относительно значений для образцов в исходном состоянии, %	
			20	80
При сжатии	Тепловое старение ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)	500 ч	88,2	103,4
		1000 ч	86,1	99,6
	Камера тропического климата	1 мес	74,2	73,3
		3 мес	68,7	70,1
	Тепловлажностное старение ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 85\%$)	1 мес	81,2	72,2
		3 мес	77,6	70,6
	Плесневые грибы	3 мес	75,8	78,2
	Вода	1 мес	69,2	78,2
	Влага ($T = 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$)	1 мес	75,0	77,3
	Топливо ТС-1	3 мес	82,8	76,3
	Масло ИПМ-10	3 мес	86,7	80,3
При изгибе	Тепловое старение ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)	500 ч	99,8	105,8
		1000 ч	104,5	101,5
	Камера тропического климата	1 мес	95,1	74,4
		3 мес	81,2	69,8
	Тепловлажностное старение ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 85\%$)	1 мес	95,1	74,9
		3 мес	93,4	70,6
	Плесневые грибы	3 мес	93,4	71,7
	Вода	1 мес	89,0	84,8
	Влага ($T = 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$)	1 мес	90,6	88,0
	Топливо ТС-1	3 мес	107,2	95,3
	Масло ИПМ-10	3 мес	98,8	93,4

Таблица 4

**Механические свойства клеевых соединений стеклопластика марки ВПС-68
на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).55 в исходном состоянии**

Свойства	Значения свойств при температуре испытания, °С			
	–60	20	80	105
Предел прочности при сдвиге, МПа	30,7	34,8	30,0	25,2
Предел прочности при отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	6,3	6,9	5,5	1,7

Уровень свойств клеевых соединений в исходном состоянии при температурах испытаний –60, +80 и +105 °С относительно значений при 20 °С при сдвиге составил 88,2; 86,2 и 72,4 % соответственно; при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя: 91,3; 80,0 и 24,6 %.

С целью определения работоспособности и уровня сохранения механических свойств проведены испытания клеевых соединений после воздействия внешних факторов, таких как длительное тепловое старение при рабочей температуре, экспозиция в камере тропического климата и влага. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Механические свойства клеевых соединений стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).55 после воздействия внешних факторов

Свойства	Внешний фактор	Время воздействия	Значения свойств при температуре испытания, °С	
			20	80
Прочность при сдвиге, МПа	Тепловое старение ($T = 80^{\circ}\text{C}$)	500 ч	37,0	32,3
		1000 ч	36,4	30,8
	Влага ($T = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$)	1 мес	30,7	29,0
		3 мес	24,8	24,9
	Камера тропического климата	1 мес	29,1	26,3
		3 мес	26,4	24,5
Предел прочности при отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	Тепловое старение ($T = 80^{\circ}\text{C}$)	500 ч	6,2	6,5
		1000 ч	6,1	5,9
	Влага ($T = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$)	1 мес	6,5	5,8
		3 мес	6,3	5,2
	Камера тропического климата	1 мес	6,4	5,6
		3 мес	6,3	5,6

Клеевой препрег марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).55 после воздействия внешних факторов демонстрирует высокий уровень сохранения прочностных свойств клеевых соединений при сдвиге и равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя. Уровень свойств клеевых соединений при сдвиге после климатических испытаний относительно исходных значений при температурах испытаний 20 и 80 °С составил 71,3–106,3 и 81,7–107,7 % соответственно; при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя: 88,4–94,2 и 94,5–118,2 %.

Данные, полученные при температуре испытания 105 °С, подтверждают запас прочности клеевых соединений стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).55.

Необходимо отметить, что при проведении испытаний на равномерный отрыв обшивки от сотового заполнителя разрушение при исследованных температурах происходило по сотовому заполнителю. Это свидетельствует о том, что прочность клеевого соединения стеклопластика марки ВПС-68 выше прочности сотового заполнителя из фольги АМг2Н с ячейкой размером 2,5 мм.

С целью определения жизнеспособности клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 после 3 мес хранения при температуре от 8 до 25 °С изготовлены образцы стеклопластика марки ВПС-68 методом автоклавного формования. Показано, что хранение препрега в течение 3 мес не оказало влияния на прочностные свойства стеклопластика. Прочность при растяжении и сжатии образцов, изготовленных из препрега до и после хранения, составила 1560 и 595 МПа соответственно. Таким образом, можно заключить, что жизнеспособность клеевого препрега КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 составляет не менее 3 мес при температуре от 8 до 25 °С. Важно отметить, что жизнеспособность зарубежного аналога – препрега марки HexPly HT 93/45/7781 фирмы Hexcel (США) – составляет 1 мес.

Заключения

Проанализированы свойства стеклопластика ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 после испытаний при растяжении, сжатии, изгибе и межслойном сдвиге. Показано, что стеклопластик обладает высоким уровнем сохранения свойств при температурах –60, +80 и +105 °С относительно значений, полученных при 20 °С.

После воздействия внешних факторов стеклопластик марки ВПС-68 также продемонстрировал высокий уровень сохранения упруго-прочностных свойств при сжатии и изгибе при температурах испытания 20 и 80 °С. Полученные данные свидетельствуют о стойкости стеклопластика марки ВПС-68 к воздействию климатических факторов и химических сред, таких как вода, влага, топливо ТС-1 и масло ИПМ-10.

Клеевой препрег марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).55 имеет высокий уровень сохранения прочности при сдвиге клеевого соединения и равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя при температурах испытания –60, +80 и +105 °С, а также после воздействия внешних факторов при температурах испытания 20 и 80 °С.

Низкая температура отверждения связующего ВСК-14-6 (за счет наличия латентного отвердителя аминного типа с катализаторами отверждения) и высокая жизнеспособность препрегов обеспечивают срок хранения полуфабриката при температуре от 0 до 8 °С не менее 6 мес, а также высокое сохранение прочностных свойств в диапазоне температур от –60 до +105 °С.

Подтверждена жизнеспособность клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 после 3 мес хранения при температуре от 8 до 25 °С. Прочность при растяжении и сжатии стеклопластика ВПС-68, изготовленного из препрега после 3 мес хранения, соответствовала исходным значениям.

Стеклопластик марки ВПС-68 на основе клеевого препрега марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37 можно рекомендовать для изготовления деталей конструкционного назначения, в том числе слоистых и сотовых конструкций, работающих в интервале температур от –60 до +80 °С. Материал позволяет реализовать комплекс физико-механических свойств с высоким уровнем сохранения прочности, в том числе после воздействия внешних факторов, имитирующих эксплуатационные.

Список источников

1. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И. Оценка воздействия климатических факторов на эксплуатационные свойства стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-21-29.
2. Старков А.И., Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Клеевые препреги пониженной горючести, предназначенные для изготовления интегральных и трехслойных сотовых конструкций авиационной техники // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-41-52.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
5. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости, ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 276 с.
6. 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.
7. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 33–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-33-37.

8. Вольнов О.И., Дудукин Д.О. Стеклопластик. История развития, технология производства, формообразование деталей и современное применение // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2014. № 5 (107). С. 400–404.
9. Большаков В.А., Антюфеева Н.В. Оценка модели процесса отверждения клеевого связующего в препреге // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-66-77.
10. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
11. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных шитых системах // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
12. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранения свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
13. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
14. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтенков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
15. Хрычев Ю.И., Шкодинова Е.П., Дементьева Л.А. Разработка технологического процесса изготовления радиопрозрачного обтекателя из клеевых препрегов типа КМКС-2м.120 // Сб. докл. конф. «Клеящие материалы авиационного назначения». М.: ВИАМ, 2013. С. 43–47.

References

1. Satdinov R.A., Veshkin E.A., Postnov V.I. Assessment of the impact of climatic factors on the performance properties of fiberglass VPS-42P/T-64. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-21-29.
2. Starkov A.I., Kutsevich K.E., Tyumeneva T.Yu., Petrova A.P. Low-combustibility adhesive pre-pregs designed for the manufacture of integral and three-layer honeycomb structures aircraft technology. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-41-52.
3. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE «VIAM» in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
5. *Aviation materials: reference book in 13 vols.* Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2019, vol. 10: Adhesives, sealants, rubbers, hydraulic fluids, part 1: Adhesives, adhesive pre-pregs, 276 p.
6. 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 tekhnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
7. Vavilova M.I., Kavun N.S. The properties of glass filler for constructions of fiberglass. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2014, no. 3, pp. 33–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-33-37.
8. Volnov O.I., Dudukin D.O. Fiberglass. History of development, production technology, shaping of parts and modern application. *Trudy NGTU im. R.Ye. Alekseyeva*, 2014, no. 5 (107), pp. 400–404.

9. Bolshakov V.A., Antyufeeva N.V. Evaluation of the curing process model of the adhesive binder in prepreg. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 20, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-66-77.
10. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive prepregs: allowance*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
11. Perov N.S. Design of polymeric materials on the molecular principles. II. The molecular mobility in the cross-linked complex systems. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
12. Laptev A.B., Barbotko S.L., Nikolaev E.V. The main research areas of the persistence properties of materials under the influence of climatic and operational factors. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
13. Isaev A.Yu., Rubtsova E.V., Kotova E.V., Sutyagin M.N. Research of properties of glues and glue binding, made with use of modern domestic component base. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
14. Lukina N.Ph., Petrova A.P., Muhametov R.R., Kogtjonkov A.S. New developments in the field of adhesive aviation materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
15. Khrychev Yu.I., Shkodina E.P., Dementieva L.A. Development of a technological process for manufacturing a radio-transparent radome from adhesive prepregs of the KMKS-2m.120 type. *Collection report conf. «Adhesive materials for aviation purposes»*. Moscow: VIAM, 2013, pp. 43–47.

Информация об авторах

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

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

Куцевич Кирилл Евгеньевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Kirill E. Kutsevich, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.12.2023; получена после доработки 07.03.2024;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.03.2024.
The article was submitted 28.12.2023; received in revised form 07.03.2024;
approved and accepted for publication after reviewing 07.03.2024.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-108-122

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ТИПОВ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Я.В. Толмачев¹, А.А. Абрашов¹, С.В. Заварзин², Т.А. Ваграмян¹, А.В. Князев², А.В. Медынская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия; pochta@muctr.ru

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

Аннотация. Светопоглощающие покрытия широко применяют в оптическом приборостроении и для превращения солнечной энергии в тепловую. Приведены различные методы нанесения светопоглощающих покрытий. Рассмотрены светопоглощающие покрытия, нанесенные как из жидкой, так и из газовой фазы. Детально обсуждаются их основные оптические свойства. Проведено сравнение преимуществ и недостатков светопоглощающих покрытий, полученных различными методами, в том числе их коррозионное поведение и механические свойства.

Ключевые слова: светопоглощающие покрытия, солнечные коллекторы, электроосаждение, черный никель, черный хром, светопоглощение

Для цитирования: Толмачев Я.В., Абрашов А.А., Заварзин С.В., Ваграмян Т.А., Князев А.В., Медынская А.В. Методы получения и свойства основных типов светопоглощающих покрытий // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-108-122.

Scientific article

PRODUCTION METHODS AND PROPERTIES OF COMMON TYPES OF LIGHT-ABSORBING COATINGS

Ya.V. Tolmachev¹, A.A. Abrashov¹, S.V. Zavarzin²,
T.A. Vagramyan¹, A.V. Knyazev², A.V. Medynskaya¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology», Moscow, Russia; pochta@muctr.ru

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

Abstract. Light-absorbing coatings are widely used for the construction of optical instruments and for converting sunlight into thermal energy. This article presents various production methods of light-absorbing coatings. Coatings obtained from both liquid and gas phases are reviewed. Their optical properties are particularly discussed. A comparison of advantages and drawbacks of light-absorbing coatings obtained by different methods, including their corrosion behavior and mechanical properties is conducted.

Keywords: light-absorbing coatings, solar collectors, electrodeposition, black nickel, black chrome, light-absorption

For citation: Tolmachev Ya.V., Abrashov A.A., Zavarzin S.V., Vagramyan T.A., Knyazev A.V., Medynskaya A.V. Production methods and properties of common types of light-absorbing coatings. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-108-122.

Введение

Нанесение покрытий является одним из основных методов защиты и обеспечения заданных свойств поверхностей изделий из различных материалов [1, 2]. Черные покрытия широко используются как в декоративных целях, так и для создания теплопоглощающих поверхностей. Покрытия должны отвечать требованиям, предъявляемым к механическим свойствам, прежде всего износостойкости, обладать высокой коррозионной стойкостью в предполагаемых средах эксплуатации и сверхвысокой поглощающей способностью в случае применения в качестве солнечных коллекторов [3, 4].

Основная область применения черных покрытий – производство солнечных коллекторов, которые преобразуют световую энергию в тепловую и применяются для нагрева воды, воздуха или других теплоносителей. Материалы для изготовления солнечных коллекторов должны обладать способностью к поглощению, хранению и передаче энергии теплоносителю с минимальными тепловыми потерями. Для удовлетворения данных требований необходимо максимально увеличить коэффициент светопоглощения ($\alpha > 0,95$) и минимизировать коэффициент теплового излучения ($\varepsilon < 0,10$) используемого материала. Поскольку передача энергии от покрытия материалу солнечного коллектора происходит в результате теплообмена, необходима высокая теплопроводность. Соотношение коэффициентов теплового излучения и светопоглощения называют селективностью. Чем выше селективность, тем большую долю солнечной энергии покрытие поглощает.

Черные покрытия со сверхвысоким поглощением также имеют первостепенное значение при разработке наземных и космических оптических приборов и датчиков, используемых для измерений в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра [5]. Такие покрытия улучшают поглощающую способность детекторов тепла и подавляют нежелательные отражения или рассеяния света в оптических системах, таких как корпуса телескопов. Это позволяет уменьшить физический размер прибора без ущерба для производительности. Данные покрытия успешно используются в дефлекторных приборах многих космических аппаратов. Кроме того, благодаря стабильному сверхвысокому уровню поглощающих свойств некоторые черные поверхности используются в качестве эталонов для космической калибровки [6].

Не меньший интерес вызывают и декоративные свойства черных покрытий. Если для материалов солнечных коллекторов учитывается коэффициент светопоглощения α , то для оценки декоративных покрытий обычно используют систему измерения цвета CIE, которая основана на восприятии цвета человеком. В этом случае черный цвет оценивается по значению параметра L^* , который является мерой светлоты объекта и указывает на его светоотражающие свойства. Параметры α и L^* измеряют одно и то же свойство, но явной зависимости между ними нет.

В системе CIE используют координаты L^* , a^* и b^* . Координата L^* , которая выражает светлоту, варьируется от 0 для черного тела до 100 для белого. Координата L^* представляет собой вертикальную ось, тогда как a^* и b^* описывают горизонтальную плоскость. Координата a^* указывает положение цвета между красным (положительные значения) и зеленым (отрицательные), координата b^* – положение между желтым (положительные) и синим (отрицательные).

Наиболее распространенными методами получения черных покрытий, как декоративных, так и применяемых в качестве солнечных коллекторов, является осаждение из жидкой и газовой фазы. Гальваническими методами получают преимущественно черный никель и черный хром, осаждением из газовой фазы – покрытия на основе титана и углерода.

Цель данной работы – анализ методов подготовки для нанесения и свойств наиболее часто применяемых черных покрытий.

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

Светопоглощающие покрытия, получаемые осаждением из жидкой фазы

Черный никель [7, 8], черный цинк [9], черный хром [10], черный фосфат [11], черный кобальт [12] и сплавы на основе черного молибдена [13, 14] являются наиболее известными покрытиями, получаемыми осаждением из жидкой фазы (рис. 1). Среди них наиболее изучены покрытия на основе никеля и хрома, которые нашли широкое применение в производстве солнечных коллекторов.

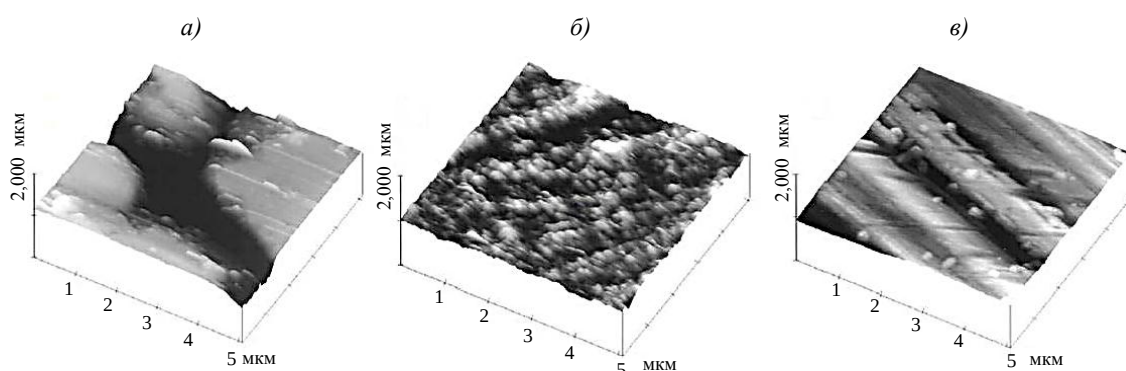


Рис. 1. Необработанная поверхность нержавеющей стали (а), черного (б) и обычного (в) кобальтового покрытий (атомно-силовая микроскопия)

Никель и его сплавы

Черные никелевые покрытия получают методом химического (бестокового) или электрохимического осаждения на различные металлические подложки [15, 16]. Конверсионные никелевые черные покрытия изготавливают путем химического преобразования оцинкованной подложки.

Самым нестандартным методом нанесения черных никелевых покрытий можно считать контактное осаждение. В работе [17] черные никелевые покрытия изготавливали путем химического преобразования оцинкованного алюминия в растворе, содержащем сульфат никеля, сульфат никеля-аммония, сульфат цинка и тиоционат аммония. Изучено влияние морфологии поверхности основного металла на оптические свойства покрытий. Полученное покрытие характеризуется коэффициентом светопоглощения α в диапазоне от 0,90 до 0,94, коэффициентом теплового излучения ε – от 0,08 до 0,15.

Данное исследование базируется на более ранней работе [18], посвященной изучению контактного осаждения черных покрытий из электролита никелирования на основе сульфата никеля, тиосульфата аммония и ацетата натрия. Этот метод чернения открыт случайно: авторы работы [19] обнаружили, что черное покрытие образуется без использования внешнего тока.

Черный никель можно получить путем электроосаждения из сульфатного электролита [19], при этом черный цвет обуславливается формированием частиц ZnS и NiS [10]. Электролит содержит $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,63 М), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,09 М), H_3BO_3 (0,3 М) и различные концентрации KNO_3 . Состав представляет собой электролит Уоттса, модифицированный путем добавления небольшого количества нитрата калия, позволяющего добиться черного цвета покрытия. В качестве подложки использовали стальной лист,

в качестве анода – платиновый. Наиболее эффективные покрытия получены при добавлении в электролит Уоттса 0,2 М KNO_3 . При этом использованы следующие режимы осаждения: $\text{pH} = 4,6$, плотность тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, температура 25°C , продолжительность 10 мин. Кроющая способность изготовленного покрытия выше (61 %), чем у обычных белых никелевых покрытий, изготовленных при тех же условиях электроосаждения (28 %). Полученное покрытие не отслаивается и не меняет цвет после выдержки в кипящей воде в течение 15 мин. Потенциостатические кривые зависимости тока от времени указывают на мгновенную нуклеацию. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что осадок черного никеля состоит из металлического никеля с предпочтительной ориентацией (111). Однако полученные никелевые покрытия не обладают достаточной коррозионной стойкостью во влажной среде при повышенных температурах.

Покрытия, осажденные из электролита, содержащего ионы никеля и хлорид натрия, не обладают этим недостатком [20, 21]. Коэффициенты светопоглощения и теплового излучения таких покрытий составляют 0,96 и 0,10 соответственно. Полученные результаты также подтверждаются в исследовании [15]. При схожих экспериментальных условиях осаждением на подложки из нержавеющей стали получен черный никель, характеризующийся коэффициентами светопоглощения и теплового излучения 0,91 и 0,10 соответственно.

Электрохимическим путем можно также получить черные никель-кобальтовые и никель-медные покрытия. В работе [22] наилучшее покрытие получали электроосаждением при плотности тока $3,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 30 с. Коэффициенты светопоглощения и теплового излучения данного покрытия составляют 0,91 и 0,04 соответственно. Покрытие состоит из частиц неправильной формы, обладает высокой микрошероховатостью и дендритной структурой. Высокая степень поглощения солнечного излучения объясняется интерференцией волн света и шероховатостью поверхности. Кроме того, следует отметить, что плотность тока при осаждении значительно влияет на оптические свойства покрытия, поскольку более высокие значения требуют меньше времени для получения заданной толщины покрытия.

Химическое никелирование представляет собой автокаталитический процесс, в ходе которого на каталитически активной подложке с помощью контролируемой реакции образуется осадок никеля [23, 24]. Часто данный процесс реализуется в присутствии гипофосфитов, которые выступают в качестве восстановителя для ионов металла в растворе.

Благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как коррозионная стойкость, износостойкость, твердость, гладкость, адгезия и однородность независимо от формы подложки, химические никелевые покрытия широко применяют для отделки металлических изделий [25]. Данные покрытия используются также в компьютерной промышленности для производства алюминиевых жестких дисков, так как при содержании фосфора $>10\%$ являются немагнитными материалами [26].

Уровень механических свойств и коррозионная стойкость черных никелевых покрытий значительно повышаются при соосаждении фосфора. Черные химические покрытия системы Ni–P с содержанием фосфора от 1 до 15 % (по массе) можно получить электроосаждением из электролита. Чернение проводится путем травления осажденного химического никелевого покрытия в окисляющем растворе серной кислоты (5,5 М) и нитрата натрия (4,1 М) при температуре 50°C в течение 10 с [7].

Анализ химического состава и микроструктуры методом атомно-силовой микроскопии с различным содержанием фосфора показал, что поверхность покрытий системы Ni–P после травления становится более гладкой, а нодулярная структура, свойственная нетравленому покрытию, превращается в выпуклую псевдозакрытую (рис. 2).

Кроме того, травление приводит к увеличению содержания фосфора в поверхностном слое из-за преимущественного растворения никеля. Оптимальный диапазон содержания фосфора для получения черного никеля с низкой отражательной способностью ($0,46 \pm 0,02$ % при длине волны 633 нм) составляет от 3 до 7 % (по массе).

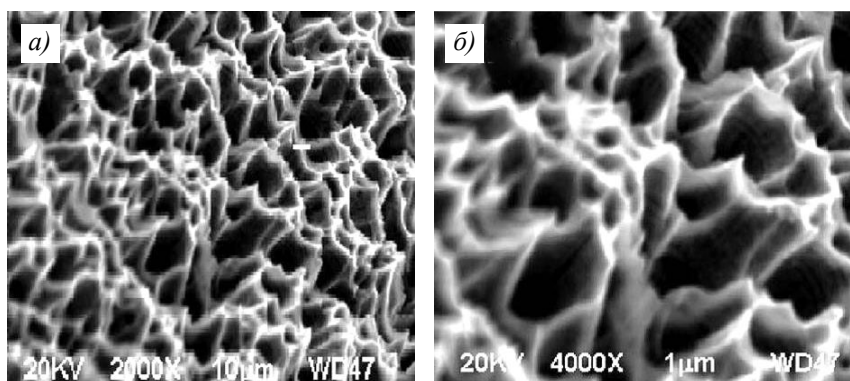


Рис. 2. Микроструктуры химического покрытия системы Ni-P до (а) и после (б) травления (атомно-силовая микроскопия)

Содержание фосфора в химических никелевых покрытиях, полученных восстановлением ионов никеля гипофосфитом из водного раствора, колеблется в пределах от 2 до 15 % в зависимости от состава раствора и условий осаждения [27]. Благодаря наличию фосфористых отложений химические никелевые покрытия легко поддаются травлению в окисляющих кислотах, что приводит к образованию сверхчерной поверхности. Высокая светопоглощающая способность связана с уникальной микроструктурой таких покрытий, состоящей из плотного массива микроскопических конических пор, расположенных перпендикулярно поверхности (рис. 3). Эта структура, полученная методом селективного травления, способна поглощать более 99 % света в солнечном диапазоне (300–2000 нм) [28].



Рис. 3. Структура поперечного сечения химического никелевого покрытия до (а) и после (б) травления

В работе [13] описан простой процесс химического иммерсионного чернения никеля для получения покрытия со сверхвысокой поглощающей способностью. Такие покрытия устойчивы в космической среде и представляют собой композит, включающий слои металла, оксида металла и фосфата. Черные краски с органическими связующими не рекомендуется использовать для оптических космических приборов из-за высокой общей потери массы и значительного содержания летучих веществ. При низких температурах летучие вещества, выделяющиеся из этих материалов, могут осаждаться на зеркалах, влияя на их оптические характеристики [29]. Черный химический никель,

представляющий собой неорганическое покрытие, незначительно меняет массу в космосе, что делает его идеальным материалом для таких условий.

Химическое покрытие системы Ni–P наносили на алюминиевую подложку. Для чернения покрытия использовали разные концентрации трех видов кислотного раствора:

- азотная кислота;
- серная кислота + азотная кислота;
- азотная кислота + серная кислота + перманганат калия.

Показано, что азотная кислота (9 М) обеспечивает наибольшее значение коэффициента светопоглощения ($\sim 0,995$). Анализ поверхности показал, что покрытие до травления содержало Ni и P в количестве 93,15 и 6,81 % (по массе) соответственно. После травления покрытие имело более низкое содержание никеля и фосфора: 90,06 и 5,75 % (по массе) соответственно. Кроме того, в нем обнаружены кислород (4,19 % (по массе)), оксиды (NiO, Ni₂O₃) и небольшое количество фосфата никеля. Черный цвет обусловлен химическим составом и микроструктурой поверхности полученного покрытия, способного поглощать 99,5 % солнечного света. Поскольку толщина покрытия в результате травления уменьшается, необходимо изначально наносить более толстый слой. Для достижения максимального значения коэффициента светопоглощения оптимальная толщина покрытия после травления должна составлять 30 ± 2 мкм. Полученные электростатические черные покрытия имеют высокую коррозионную стойкость, жаростойкость, устойчивость во влажной среде, адгезию и твердость (575 HV).

Влияние природы и шероховатости подложки на оптические свойства черных никелевых покрытий рассмотрено в многочисленных исследованиях [16, 30, 31]. В работе [32] предложен электролит, состоящий из никеля, сульфата никеля, сульфата никеля-аммония, сульфата цинка и тиоцианата натрия, для электроосаждения черных никелевых покрытий на различные подложки (алюминий, медь и нержавеющая сталь). Изучены необработанные, полированные и подвергшиеся дробеструйной обработке образцы. Показано, что коэффициент светопоглощения зависит от вида обработки поверхности в большей степени, чем от материала подложки. Коэффициент светопоглощения для образцов, подвергнутых дробеструйной обработке, в некоторых случаях достигал 0,93, в то время как для полированных и необработанных покрытий получены более низкие значения.

Связь между продолжительностью процесса осаждения и оптическими свойствами черных никелевых покрытий рассмотрена в работе [33]. Обнаружено, что при увеличении толщины покрытия с 1 до 10 мкм коэффициент светопоглощения снижается с 0,96 до 0,90, тогда как коэффициент теплового излучения возрастает с 0,11 до 0,87. Изменение оптических свойств в зависимости от толщины черного никелевого покрытия также исследовано в работах [23, 30].

В работах [30, 31] изучено электроосаждение черного покрытия системы Ni–Cu на молибденовую фольгу. В работе [30] осаждение проводили из электролита, содержащего нитрат меди и сульфат никеля. Отмечено, что оптические свойства пленок улучшаются с увеличением продолжительности осаждения. Это соответствует результатам, полученным для покрытий системы Ni–Co в исследовании [22]. В работе [31] сплошные селективные покрытия системы Ni–Cu без включений и пор с хорошими оптическими свойствами ($\alpha = 0,94$ и $\varepsilon = 0,10$) получены из электролита на основе триэтаноламинового комплекса, содержащего пероксодисульфат аммония.

Хром и его сплавы

Черный хром получают электроосаждением из электролитов на основе хромовой кислоты [34], а также при образовании хроматного конверсионного покрытия [35]. Черный хром обеспечивает более высокую коррозионную стойкость, чем черный никель, особенно когда электролит содержит муравьиную кислоту. В работе [35] показано, что модификация поверхности с помощью адсорбированного слоя муравьиной кислоты значительно повышает стойкость покрытия к локальной коррозии.

В результате хромирования цинковых пластин получают защитно-декоративные покрытия или покрытия, повышающие теплопоглощение. В настоящее время они применяются в оптических устройствах, кино- и фототехнике, в качестве заменителей красок и т. д. [36].

Черные хроматные конверсионные покрытия на цинковых подложках можно получить химическими методами, т. е. погружением в раствор хромирования, в результате чего преимущественно на поверхности образуются пленки зеленого или оливкового цвета. Такие покрытия помимо хроматов обычно содержат ионы серебра или меди, необходимые для достижения эффекта чернения.

Черные хроматные конверсионные покрытия наносили на подложки из Zn и Co погружением в раствор хромирования [35]. Подслои Zn и Zn–Co предварительно наносили гальваническим методом, и изготавливали покрытие с содержанием кобальта 0,25–1,0 %. Проведен сравнительный анализ спектров отражения черных покрытий, полученных в различных растворах хромирования. Показано, что покрытие, осажденное на подслои цинка без кобальта, имеет коэффициент светопоглощения 0,88–0,90, в присутствии кобальта в количестве <1 % (по массе) α достигает 0,90–0,93. Такие высокие значения α объясняются наличием включений, которые проникают из металлического подслоя в хроматную пленку. Кроме того, показано, что наличие Co увеличивает коррозионную стойкость покрытия.

В работе [37] электролит черного хромирования получали в соответствии с рецептурой, приведенной в работе [38], и модифицировали добавлением KNO_3 в качестве окислителя. Хром наносили потенциодинамическими и потенциостатическими методами. Анализ черных хроматных покрытий показал, что большинство внешних слоев формируются в основном из Cr_2O_3 с селективностью 3,41. После термической обработки образцов количество Cr_2O_3 во внешних слоях увеличивается, а селективность достигает 3,91.

В исследовании [39] изучено влияние термического отжига на свойства черных хроматных покрытий. В работе [40] оптимизирован состав электролита для нанесения покрытий системы Cr–Fe. Разработан слабокислый электролит на основе триоксида хрома и фосфата железа. Полученные черные покрытия имеют высокий коэффициент светопоглощения (0,97) за счет образования интерфаз Cr/Fe и фрагмента FeO в матрице покрытия, которые усиливают черный цвет покрытий. Селективность полученного покрытия составляет 10,7. Отжиг при температуре 400 °C приводит к превращению гидроксида хрома, присутствующего на поверхности, в оксид хрома (Cr_2O_3). Следует отметить, что доказательств образования металлического хрома не обнаружено.

Хотя шестивалентный хром является превосходным ингибитором коррозии, он признан высокотоксичным и канцерогенным соединением [41]. Поскольку трехвалентный хром не токсичен и обладает аналогичными характеристиками, его можно использовать в качестве альтернативы.

В работе [42] представлен состав для осаждения черных хромсодержащих покрытий на основе хромитного электролита хромирования. Особое внимание уделено анализу влияния гексафторокремниевой кислоты (H_2SiF_6) в растворе хромирования

на свойства хроматных покрытий. Как оказалось, сложно получить черное покрытие, не содержащее H_2SiF_6 . Концентрация гексафторокремниевой кислоты не должна превышать 8 г/л. Полученное покрытие представляет собой смесь Cr , Cr_2O_3 , CrO_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, коэффициент светопоглощения составляет 0,97. Кроме того, добавление кобальта повышает выход по току и уровень оптических свойств покрытия. Термическая обработка этого покрытия при температуре $<400^\circ\text{C}$ незначительно влияет на светопоглощающие свойства.

Черные покрытия, получаемые осаждением из газовой фазы

Черные покрытия, получаемые методами вакуумного осаждения или плазмохимического осаждения из газовой фазы, широко используются в декоративных целях. Среди них наиболее распространены покрытия на основе соединений углерода и титана.

Черные покрытия на основе титана

Покрытия из $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$, получаемые с использованием CO_2 в качестве реакционного газа, имеют черный цвет, но обладают низкой твердостью (400 HV) и износостойкостью. Механические свойства покрытий можно улучшить, используя соединения $\text{TiAl}(\text{C}, \text{O})$ и $\text{TiAl}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$, обладающие твердостью 1330 и 1120–1730 HV (в зависимости от содержания азота) соответственно [43]. В работе [44] показано, что покрытия $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$, изготовленные методом вакуумного осаждения, позволяют получать разные оттенки черного в декоративных целях. Для изготовления покрытия образец из титана подвергали ионному распылению в газовой смеси аргона, кислорода, азота и ацетилена в качестве источника углерода. При увеличении содержания кислорода в покрытии карбид титана меняет цвет с металлического темно-серого на более темный вплоть до черного.

Черные покрытия на основе углерода

Алмазоподобные углеродные покрытия также используют в качестве черных покрытий. Они обладают высоким значением твердости (2000–10000 HV), низким коэффициентом трения (0,1–0,2) и высокой химической устойчивостью [45–51].

Алмазоподобные углеродные покрытия состоят из смеси графита (с sp^2 -гибридизацией) и алмаза (с sp^3 -гибридизацией). Их свойства могут сильно варьироваться в зависимости от соотношения содержаний углерода в форме графита и алмаза, а также от массовой доли водорода. Их механические свойства, как правило, резко ухудшаются при воздействии температуры $>400^\circ\text{C}$: твердость снижается из-за дегидрирования материала и изменения типа гибридизации атомов углерода (из sp^3 в sp^2) [52].

В работе [53] получено наноструктурированное многослойное покрытие, которое сочетает мягкий слой гидрированного аморфного углерода (aC:H), полученный методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, и твердый слой $\text{Cr/Cr}_{3-x}\text{C}_x$, сформированный методом вакуумного осаждения. В зависимости от толщины верхнего слоя хрома данный метод позволяет получать цвет покрытия от черного до металлического. Покрытия черного цвета получены при толщине слоя хрома 5 нм, более толстый слой Cr (>30 нм) позволяет изготовить покрытия металлического цвета. При толщине обоих слоев 7–8 нм покрытие имеет оптимальные свойства. Твердость такого покрытия превышает твердость нержавеющей стали в 3 раза. Оно обладает высокой адгезией вследствие высокого модуля упругости и не изменяет цвет после 3 мес хранения на воздухе.

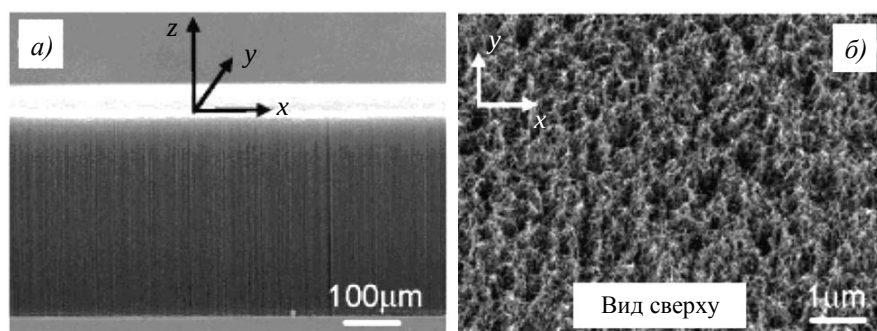


Рис. 4. Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки при разном увеличении (растровая электронная микроскопия)

На основе углерода из газовой фазы получен самый черный материал в мире, известный на момент открытия (2008 г.). Данное покрытие обладает коэффициентом светопоглощения 0,9995 при общей отражательной способности 0,045 %. Он синтезирован из углеродных нанотрубок со средним диаметром 8–10 нм, полученных методом химического парового осаждения [54]. Нанотрубки расположены параллельно друг другу и перпендикулярно подложке, имеют низкую поверхностную плотность, т. е. не прилегают друг к другу (рис. 4). Для достижения максимального коэффициента поглощения поверхность углеродного покрытия делали шероховатой и неоднородной (рис. 4, б).

Заключения

Анализ научно-технической литературы показал, что самым распространенным типом гальванических светопоглощающих покрытий является черный хром. Черное хромирование позволяет получить покрытия с высокой износостойкостью, однако требует применения хроматов, которые являются канцерогенами. Ведутся активные разработки черных покрытий на основе никеля и других металлов с целью замены черного хрома.

Основным типом химических покрытий можно считать покрытия системы Ni–P. Они легко наносятся, обладают хорошей износостойкостью и уникальными магнитными свойствами, однако уступают гальваническим покрытиям по селективности.

В настоящее время активно развиваются газовые методы, позволяющие получить покрытия с очень высоким коэффициентом светопоглощения. Однако такие покрытия обладают низкой износостойкостью, поэтому применяются в основном в декоративных целях.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 1–7.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Takadoun J. Black coatings: a review // European Physical Journal: Applied Physics. 2010. Vol. 3. P. 52.
4. Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях природных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.

5. Brown R.J.C., Brewer P.J., Milton M.J.T. The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black surfaces // *Journal of Materials Chemistry*. 2002. Vol. 12. No. 9. P. 2749–2754.
6. Meier S.R. Comparisons of the optical, surface, and constituent properties of morphologically variant black materials // *Optical Systems Degradation, Contamination, and Stray Light: Effects, Measurements, and Control: the SPIE 49th Annual Meeting*. Denver: SPIE, 2004. Vol. 5526. P. 164–175.
7. Cui G., Li N., Li D. et al. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel–phosphorus black coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. No. 24. P. 6808–6814.
8. Saxena V., Rani R.U., Sharma A.K. Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. No. 3–4. P. 855–862.
9. Patel S.N., Inal O.T. Optimization and microstructural analysis of black-zinc-coated aluminum solar collector coatings // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 113. No. 1. P. 47–57.
10. Monteiro F.J., Oliveira F., Reis R., Paiva O. The morphology and optical characteristics of black solar selective coatings // *Plating and Surface Finishing*. 1992. Vol. 79. No. 1. P. 46–52.
11. Li G., Niu L., Lian J., Jiang Z. A black phosphate coating for C1008 steel // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 176. No. 2. P. 215–221.
12. Barrera E., Palomar M., Batina N., González I. Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel // *Journal of The Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. No. 5. P. 1787–1796.
13. Gabe D.R., Gould S.E. Black molybdate conversion coatings // *Surface and Coatings Technology*. 1988. Vol. 35. No. 1–2. P. 79–91.
14. Jahan F., Smith B.E. Electrical properties of electrodeposited molybdenum black coatings // *Solar energy materials*. 1990. Vol. 20. No. 3. P. 215–224.
15. Wackelgard E. Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 56. No. 1. P. 35–44.
16. Lira-Cantu M., Sabio A.M., Brustenga A., Gomez-Romero P. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells // *Solar energy materials and solar cells*. 2005. Vol. 87. No. 1–4. P. 685–694.
17. Mehra N.C., Sharma S.K. Role of substrate preparation in the optical performance of solar selective black nickel coatings // *Journal of materials science letters*. 1989. Vol. 8. No. 6. P. 707–708.
18. Cathro K.J. Formation of nickel-black selective surfaces by a conversion coating process // *Solar Energy Materials*. 1981. Vol. 5. No. 3. P. 317–335.
19. Ibrahim M.A.M. Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006. Vol. 36. P. 295–301.
20. Koltun M., Gukhman G., Gavrilina A. Stable selective coating «black nickel» for solar collector surfaces // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1994. Vol. 33. No. 1. P. 41–44.
21. Peterson R.E., Ramsey J.W. Thin film coatings in solar-thermal power systems // *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1975. Vol. 12. No. 1. P. 174–181.
22. Karupiah N., John S., Natarajan S., Sivan V. Characterization of electrodeposited Nickel-Cobalt selective black coatings-scanning electron microscopic studies // *Bulletin of electrochemistry*. 2002. Vol. 18. No. 7. P. 295–298.
23. Kerr C., Barker D., Walsh F.C. Electroless Deposition of Metals // *Transactions of the IMF*. 2001. Vol. 79. P. 41–46.
24. Dennis J.K., Such T.E. Nickel and chromium plating. Elsevier, 1993. 449 p.
25. Tulsi S.S. Properties of electroless nickel // *Transactions of the IMF*. 1986. Vol. 64. No. 1. P. 73–76.
26. Court S.W., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical measurements of electroless nickel coatings on zincated aluminium substrates // *Transactions of the IMF*. 2000. Vol. 78. No. 4. P. 157–162.

27. Gavrilov G.G. Chemical (electroless) nickel-plating. Portcullis Press, 1979. 500 p.
28. Johnson C.E. Black electroless nickel surface morphologies with extremely high light absorption capacity // *Metal Finishing*. 1980. Vol. 78. No. 7. P. 21–24.
29. Sharma A.K., Bhojraj H., Kaila V.K., Narayanamurthy H. Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications // *Metal Finishing*. 1997. Vol. 95. No. 12. P. 14–20.
30. Aravinda C.L., Bera P., Jayaram V. et al. Characterization of electrochemically deposited Cu–Ni black coatings // *Materials research bulletin*. 2002. Vol. 37. No. 3. P. 397–405.
31. Aravinda C.L., Mayanas S.M., Bera P. et al. XPS and XAES investigations of electrochemically deposited Cu–Ni solar selected black coatings on molybdenum substrate // *Journal of materials science letters*. 2002. Vol. 21. P. 205–208.
32. Executive Summary: Black Nickel Coating. URL: <http://cs.wpi.edu/~dfinkel/Sponsor/CM1.doc> (дата обращения: 15.02.2024).
33. Black nickel coating for spacecraft. URL: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1989mala.iafcS....C> (дата обращения: 15.02.2024).
34. Surviliene S., Orlovskaja L., Biallozor S. Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. No. 2–3. P. 235–241.
35. Nikolova M., Harizanov O., Steftchev P. et al. Black chromate conversion coatings on electrodeposited zinc // *Surface and Coatings Technology*. 1988. Vol. 34. No. 4. P. 501–514.
36. 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: 15.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
37. Aguilar M., Barrera E., Palomar-Pardave M. et al. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: surface and optical properties // *Journal of non-crystalline solids*. 2003. Vol. 329. No. 1–3. P. 31–38.
38. Smith G.B., Zajac G., Ignatiev A., Rabalais J.W. Surface composition of solar selective black chrome films as determined by SIMS // *Surface Science*. 1982. Vol. 114. No. 2–3. P. 614–626.
39. Anandan C., Grips V.K.W., Rajam K.S. et al. Investigation of surface composition of electrodeposited black chrome coatings by X-ray photoelectron spectroscopy // *Applied surface science*. 2002. Vol. 191. No. 1–4. P. 254–260.
40. Karthikeyan S., Jeeva P.A., Raja K. et al. An eco-friendly process on the improvement of hardness and corrosion resistance characteristics of trivalent hard chromium electrodeposition // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. No. 5. P. 13085–13089.
41. Фомина М.А., Волков И.А., Вдовин А.И., Ямщиков Е.И. Исследование защитной способности анодно-оксидного покрытия с экологически улучшенной технологией наполнения // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.
42. Hamid Z.A. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. No. 22. P. 3442–3449.
43. Takadoun J. *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*. New Castle: Hermes, 2008. 420 p.
44. Chappé J.M., Vaz F., Cunha L. et al. Development of dark Ti (C, O, N) coatings prepared by reactive sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 203. No. 5–7. P. 804–807.
45. Bull S.J. Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond // *Diamond and related materials*. 1995. Vol. 4. No. 5–6. P. 827–836.
46. Grill A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials // *IBM Journal of Research and Development*. 1999. Vol. 43. No. 1.2. P. 147–162.
47. Le H.T., Zaidi H., Paulmier D., Voumard P. Transformation of sp^3 to sp^2 sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 290. P. 126–130.

48. Liu Y., Erdemir A., Meletis E.I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films // *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 82. No. 1–2. P. 48–56.
49. 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.
50. Каблов Е.Н., Пыхтин А.А., Сорокин А.Е., Ларионов С.А. Влияние способа функционализации углеродных нанотрубок на технологические и эксплуатационные свойства филаментов для FDM-печати на основе АБС-пластика // *Российские нанотехнологии*. 2022. Т. 17. № 6. С. 745–752.
51. 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: 15.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.
52. Takadoun J., Rauch J.Y., Cattenot J.M., Martin N. Comparative study of mechanical and tribological properties of CNx and DLC films deposited by PECVD technique // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 174. P. 427–433.
53. Andritschky M., Atfeh M., Pischow K. Multilayered decorative aC:H/CrC coating on stainless steel // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. No. 8. P. 952–956.
54. Yang Z.P., Ci L., Bur J.A. et al. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array // *Nano letters*. 2008. Vol. 8. No. 2. P. 446–451.

References

1. Kablov E.N., Karimova S.A., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon fiber reinforced plastics and protection of metal load-bearing structures in contact with carbon fiber reinforced plastics. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2011, no. 12, pp. 1–7.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Takadoun J. Black coatings: a review. *European Physical Journal: Applied Physics*, 2010, vol. 3, p. 52.
4. Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
5. Brown R.J.C., Brewer P.J., Milton M.J.T. The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, no. 9, pp. 2749–2754.
6. Meier S.R. Comparisons of the optical, surface, and constituent properties of morphologically variant black materials. *Optical Systems Degradation, Contamination, and Stray Light: Effects, Measurements, and Control: the SPIE 49th Annual Meeting*. Denver: SPIE, 2004, vol. 5526, pp. 164–175.
7. Cui G., Li N., Li D. et al. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel–phosphorus black coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, no. 24, pp. 6808–6814.
8. Saxena V., Rani R.U., Sharma A.K. Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 3–4, pp. 855–862.
9. Patel S.N., Inal O.T. Optimization and microstructural analysis of black-zinc-coated aluminum solar collector coatings. *Thin Solid Films*, 1984, vol. 113, no. 1, pp. 47–57.

10. Monteiro F.J., Oliviera F., Reis R., Paiva O. The morphology and optical characteristics of black solar selective coatings. *Plating and Surface Finishing*, 1992, vol. 79, no. 1, pp. 46–52.
11. Li G., Niu L., Lian J., Jiang Z. A black phosphate coating for C1008 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 176, no. 2, pp. 215–221.
12. Barrera E., Palomar M., Batina N., Gonzálezc I. Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, no. 5, pp. 1787–1796.
13. Gabe D.R., Gould S.E. Black molybdate conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 35, no. 1–2, pp. 79–91.
14. Jahan F., Smith B.E. Electrical properties of electrodeposited molybdenum black coatings. *Solar energy materials*, 1990, vol. 20, no. 3, pp. 215–224.
15. Wackelgard E. Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, vol. 56, no. 1, pp. 35–44.
16. Lira-Cantu M., Sabio A.M., Brustenga A., Gomez-Romero P. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 2005, vol. 87, no. 1–4, pp. 685–694.
17. Mehra N.C., Sharma S.K. Role of substrate preparation in the optical performance of solar selective black nickel coatings. *Journal of materials science letters*, 1989, vol. 8, no. 6, pp. 707–708.
18. Cathro K.J. Formation of nickel-black selective surfaces by a conversion coating process. *Solar Energy Materials*, 1981, vol. 5, no. 3, pp. 317–335.
19. Ibrahim M.A.M. Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, vol. 36, pp. 295–301.
20. Koltun M., Gukhman G., Gavrilina A. Stable selective coating «black nickel» for solar collector surfaces. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994, vol. 33, no. 1, pp. 41–44.
21. Peterson R.E., Ramsey J.W. Thin film coatings in solar-thermal power systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1975, vol. 12, no. 1, pp. 174–181.
22. Karuppiiah N., John S., Natarajan S., Sivan V. Characterization of electrodeposited Nickel-Cobalt selective black coatings-scanning electron microscopic studies. *Bulletin of Electrochemistry*, 2002, vol. 18, no. 7, pp. 295–298.
23. Kerr C., Barker D., Walsh F.C. Electroless Deposition of Metals. *Transactions of the IMF*, 2001, vol. 79, pp. 41–46.
24. Dennis J.K., Such T.E. *Nickel and chromium plating*. Elsevier, 1993, 449 p.
25. Tulsi S.S. Properties of electroless nickel. *Transactions of the IMF*, 1986, vol. 64, no. 1, pp. 73–76.
26. Court S.W., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical measurements of electroless nickel coatings on zincated aluminium substrates. *Transactions of the IMF*, 2000, vol. 78, no. 4, pp. 157–162.
27. Gavrilov G.G. *Chemical (electroless) nickel-plating*. Portcullis Press, 1979, 500 p.
28. Johnson C.E. Black electroless nickel surface morphologies with extremely high light absorption capacity. *Metal Finishing*, 1980, vol. 78, no. 7, pp. 21–24.
29. Sharma A.K., Bhojraj H., Kaila V.K., Narayanamurthy H. Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications. *Metal Finishing*, 1997, vol. 95, no. 12, pp. 14–20.
30. Aravinda C.L., Bera P., Jayaram V. et al. Characterization of electrochemically deposited Cu–Ni black coatings. *Materials Research Bulletin*, 2002, vol. 37, no. 3, pp. 397–405.
31. Aravinda C.L., Mayanas S.M., Bera P. et al. XPS and XAES investigations of electrochemically deposited Cu–Ni solar selected black coatings on molybdenum substrate. *Journal of materials science letters*, 2002, vol. 21, pp. 205–208.
32. *Executive Summary: Black Nickel Coating*. Available at: <http://cs.wpi.edu/~dfinkel/Sponsor/CM1.doc> (accessed: February 15, 2024).
33. *Black nickel coating for spacecraft*. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1989mala.iafcS....C> (accessed: February 15, 2024).

34. Surviliene S., Orlovskaja L., Biallozor S. Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 122, no. 2–3, pp. 235–241.
35. Nikolova M., Harizanov O., Steftchev P. et al. Black chromate conversion coatings on electrodeposited zinc. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 34, no. 4, pp. 501–514.
36. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
37. Aguilar M., Barrera E., Palomar-Pardave M. et al. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: surface and optical properties. *Journal of non-crystalline solids*, 2003, vol. 329, no. 1–3, pp. 31–38.
38. Smith G.B., Zajac G., Ignatiev A., Rabalais J.W. Surface composition of solar selective black chrome films as determined by SIMS. *Surface Science*, 1982, vol. 114, no. 2–3, pp. 614–626.
39. Anandan C., Grips V.K.W., Rajam K.S. et al. Investigation of surface composition of electrodeposited black chrome coatings by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied surface science*, 2002, vol. 191, no. 1–4, pp. 254–260.
40. Karthikeyan S., Jeeva P.A., Raja K. et al. An eco-friendly process on the improvement of hardness and corrosion resistance characteristics of trivalent hard chromium electrodeposition. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 5, pp. 13085–13089.
41. Fomina M.A., Volkov I.A., Vdovin A.I., Yamshchikov E.I. Study of protective capacity anodic oxide coating with environmental friendly improved filling technology. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.
42. Hamid Z.A. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no. 22, pp. 3442–3449.
43. Takadoun J. *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*. New Castle: Hermes, 2008, 420 p.
44. Chappé J.M., Vaz F., Cunha L. et al. Development of dark Ti (C, O, N) coatings prepared by reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 203, no. 5–7, pp. 804–807.
45. Bull S.J. Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond. *Diamond and related materials*, 1995, vol. 4, no. 5–6, pp. 827–836.
46. Grill A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials. *IBM Journal of Research and Development*, 1999, vol. 43, no. 1.2, pp. 147–162.
47. Le H.T., Zaidi H., Paulmier D., Voumard P. Transformation of sp^3 to sp^2 sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 290, pp. 126–130.
48. Liu Y., Erdemir A., Meletis E.I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 82, no. 1–2, pp. 48–56.
49. 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.
50. Kablov E.N., Pykhtin A.A., Sorokin A.E., Larionov S.A. The influence of the method of functionalization of carbon nanotubes on the technological and operational properties of filaments for FDM printing based on ABS plastic. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2022, vol. 17, no. 6, pp. 745–752.
51. 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: February 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-3-14.

52. Takadoun J., Rauch J.Y., Cattenot J.M., Martin N. Comparative study of mechanical and tribological properties of CNx and DLC films deposited by PECVD technique. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 174, pp. 427–433.
53. Andritschky M., Atfeh M., Pischow K. Multilayered decorative aC:H/CrC coating on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no. 8, pp. 952–956.
54. Yang Z.P., Ci L., Bur J.A. et al. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array. *Nano letters*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 446–451.

Информация об авторах

Толмачев Ян Вячеславович, аспирант, РХТУ им. Д.И. Менделеева, pochta@muctr.ru

Абрашов Алексей Александрович, доцент, к.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, pochta@muctr.ru

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

Ваграмян Тигран Ашотович, заведующий кафедрой, д.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, pochta@muctr.ru

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

Медынская Анна Владимировна, магистрант, РХТУ им. Д.И. Менделеева, pochta@muctr.ru

Information about the authors

Yan V. Tolmachev, Postgraduate Student, D.I. Mendeleev Russian State Technical University, pochta@muctr.ru

Aleksei A. Abrashov, Associate Professor, Candidate of Sciences (Tech.), D.I. Mendeleev Russian State Technical University, pochta@muctr.ru

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

Tigran A. Vagramyan, Head of Department, Doctor of Sciences (Tech.), D.I. Mendeleev Russian State Technical University, pochta@muctr.ru

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

Anna V. Medynskaya, Master's Student, D.I. Mendeleev Russian State Technical University, pochta@muctr.ru

Статья поступила в редакцию 21.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.03.2024.

The article was submitted 21.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 25.03.2024.

Научная статья

УДК 621.798.264

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНОГО ГЕРМЕТИКА

И.С. Макущенко¹, И.А. Козлов¹, Д.Н. Смирнов¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹

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

Аннотация. Исследовано влияние различных ингибиторов коррозии на время сшивки, тепловой поток и структурообразование полисульфидного герметика, в состав которого они введены. Изучена зависимость скорости сшивки полисульфидного герметика с ингибиторами коррозии от температуры и относительной влажности воздуха. Определены температуры стеклования герметика. Показана взаимосвязь микроструктуры и защитных свойств герметика.

Ключевые слова: полимеры, полисульфидный герметик, ингибиторы коррозии, микроструктура, кинетика вулканизации

Для цитирования: Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

Scientific article

INFLUENCE OF CORROSION INHIBITORS ON THE MICROSTRUCTURE AND VULCANIZATION KINETICS OF POLISULFIDE SEALANT

I.S. Makushchenko¹, I.A. Kozlov¹, D.N. Smirnov¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹

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 studies of the effect of corrosion inhibitors of various chemical compositions on the time of crosslinking, the thermal effect and the structural formation of a polysulfide sealant in which they are included. The data on the dependence of the crosslinking rate of a polysulfide sealant with corrosion inhibitors on temperature and relative humidity are presented; the phase transitions and the change in the heat capacity of the sealant samples are determined; the microstructure of the sealant is investigated and its effect on the protective properties of the composition is described.

Keywords: polymers, polysulfide sealant, corrosion inhibitors, microstructure, kinetics of vulcanization

For citation: Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

Введение

Защита металлических конструкций техники от появления и распространения коррозии – одна из актуальных задач материаловедения. Помимо широко применяемых способов защиты металла, начиная с обработки поверхности и заканчивая покрытием

полимерными материалами, дополнительно используют антикоррозионные полисульфидные герметизирующие материалы. Такие герметики хорошо зарекомендовали себя при нанесении на элементы конструкций:

- наиболее подверженных воздействию агрессивных факторов окружающей среды;
- узлов техники, испытывающих высокие знакопеременные нагрузки;
- в местах контакта разнородных металлов [1–6].

В качестве основных компонентов антикоррозионных полисульфидных герметизирующих материалов, снижающих риски возникновения коррозионных очагов и скорость распространения коррозии, применяют ингибиторы [7, 8].

Ингибиторы коррозии не оказывают значительного влияния на механические свойства полисульфидного герметика. Однако в зависимости от природы ингибитора технологические свойства антикоррозионных герметизирующих материалов (жизнеспособность, время достижения твердости) изменяются, что необходимо учитывать при их применении.

Изучение микроструктуры и термодинамики герметизирующих материалов позволяет выявить корреляцию между микроструктурой и свойствами материалов, при которой влияющими факторами являются тип материала, введенные компоненты, время вулканизации и т. д. [9, 10].

В данной статье представлены результаты исследования микроструктуры, термодинамических эффектов и времени сшивки полисульфидного герметика с различными ингибиторами коррозии, позволяющие определить механизм взаимодействия ингибиторов и полисульфидного олигомера внутри материала. Таким образом, полученные данные имеют практическую значимость для оценки влияния структуры на технологические свойства герметика и механизм работы ингибитора [11–15].

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

Материалы и методы

Объектом исследования является полисульфидный герметик, содержащий различные ингибиторы коррозии:

- хроматные – хромат циклогексиламина (ХЦА) ($C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2CrO_4$) и тетраоксихромат цинка ($ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$);
- бесхроматный – фосфат цинка ($Zn_3(PO_4)_2$).

Для проведения испытаний изготовили четыре варианта герметика с различными ингибиторами коррозии и без них. Ингибиторы коррозии вводили в состав герметика в количестве 1 %. Герметик вулканизовали путем смешивания герметизирующей пасты на основе тиокола и вулканизирующей пасты на основе MnO_2 с последующей выдержкой по «горячему» типу при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха 50 % в течение 24 ч, далее – при температуре 70 °С и относительной влажности воздуха 10 % в течение 24 ч [16, 17].

Для проведения микроструктурных исследований образцы герметика охлаждали в среде жидкого азота, после чего из них изготавливали сколы. Полученные сколы приклеивали с помощью токопроводящего клея на углеродной основе к держателям образцов для сканирующего электронного микроскопа и сушили на воздухе. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхности сколов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия электрических зарядов на поверхность диэлектриков наносили слой углерода в установке магнетронного распыления.

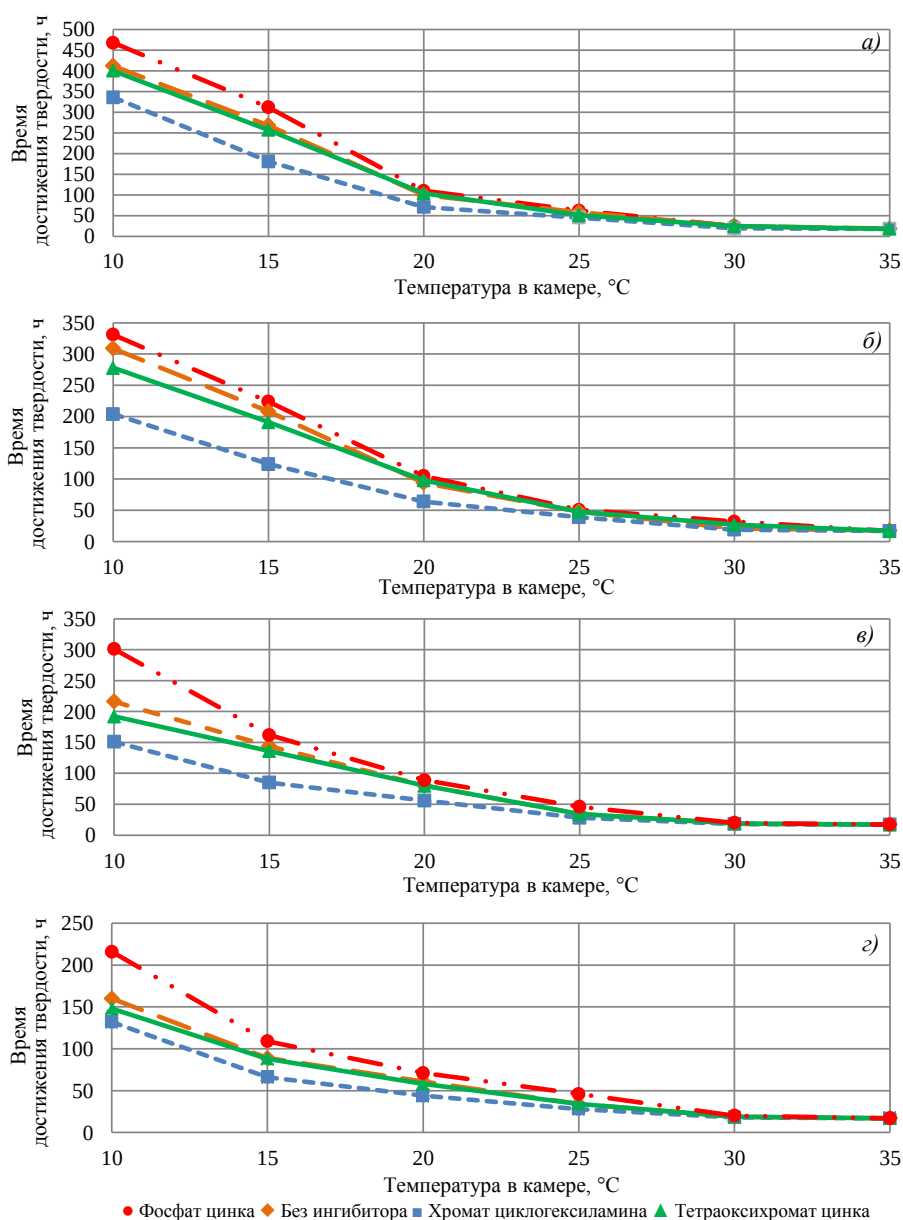
Микроструктурные исследования полисульфидного герметика проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для оценки термодинамических процессов образцы помещали в дифференциальный сканирующий калориметр при динамическом нагреве со скоростью $10 \pm 0,5$ °С/мин в воздушной среде [18].

Для определения влияния ингибитора коррозии на время сшивки полисульфидного герметика образцы выдерживали в климатической камере при температурах 10, 15, 20, 25, 30, 35 °C и относительной влажности воздуха 10, 35, 50, 75 % до достижения твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. Ориентир момента достижения твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. выбрали, основываясь на требованиях иностранных производителей герметиков, в частности компании PPG Aerospace [19].

Результаты

Исследована кинетика вулканизации полисульфидного герметика с ингибиторами коррозии. Зависимости времени достижения твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. от температуры в интервале от 10 до 35 °C при разных значениях относительной влажности воздуха представлены на рис. 1.



Установлено, что все образцы полисульфидного герметика, содержащие и не содержащие ингибиторы коррозии, при увеличении температуры и относительной влажности воздуха быстрее достигают установленного показателя твердости. Полисульфидный герметик, содержащий ХЦА, при различной относительной влажности воздуха при температуре $<30\text{ }^{\circ}\text{C}$ быстрее достигает твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. по сравнению с другими образцами, герметик с фосфатом цинка – медленнее.

Герметики, содержащие тетраоксихромат цинка, и без ингибитора практически одновременно достигают твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. при различных значениях относительной влажности и температуры в пределах от 15 до $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако при температуре $<15\text{ }^{\circ}\text{C}$ время достижения твердости для полисульфидного герметика с тетраоксихроматом сокращается.

Для детального изучения влияния ингибиторов коррозии на полисульфидный герметик проведен анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2).

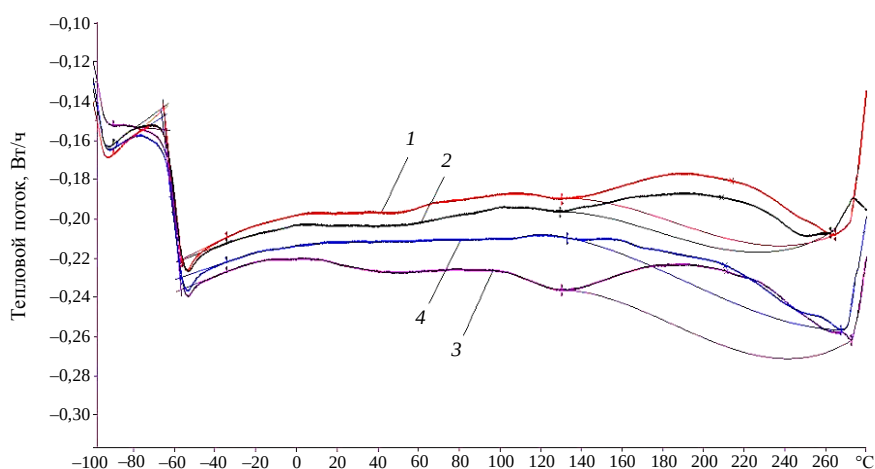


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (—) и интерполированные условные базисные линии (—) для полисульфидного герметика, содержащего в качестве ингибитора коррозии фосфат цинка (1), тетраоксихромат цинка (2), хромат циклогексиламина (3), и без ингибитора (4)

Введение в состав герметика ингибирующих добавок практически не влияет на температуру стеклования композиции. Установлено, что стеклование полисульфидных герметиков с ингибиторами коррозии и без ингибитора начинается при температуре $36,0\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, полностью стеклообразным герметик становится при температуре $-65,0\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наблюдаемый разброс значений температур стеклования для образцов с различными ингибиторами коррозии и без ингибитора невелик и не превышает погрешности прибора.

На кривых ДСК для всех образцов с ингибиторами наблюдается увеличение теплового потока при температурах от $139\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием экзотермических пиков, для образца полисульфидного герметика без ингибитора – при температурах от $131\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Площадь области между кривой ДСК и интерполированной условной базисной линией увеличивается в ряду образцов: полисульфидный герметик без ингибитора – с фосфатом цинка – с тетраоксихроматом цинка – с ХЦА [20].

Исследованы микроструктуры на срезах поверхностей полисульфидного герметика с ингибиторами коррозии и без ингибитора. Микрофотографии поверхностей представлены на рис. 3–6.

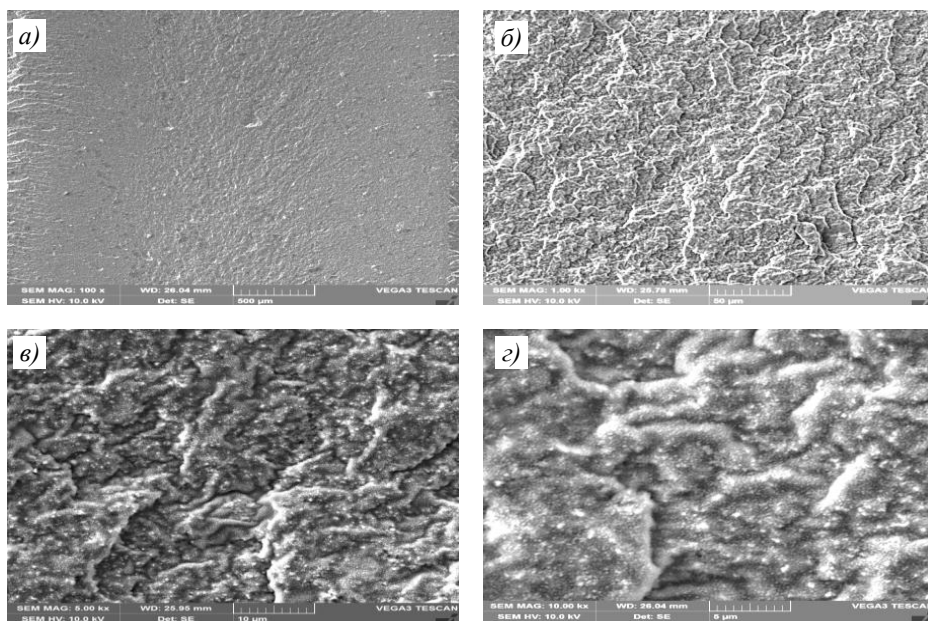


Рис. 3. Микроструктура поверхности среза образца герметика без модификации при увеличении $\times 100$ (a), $\times 1000$ (б), $\times 5000$ (в) и $\times 10000$ (г)

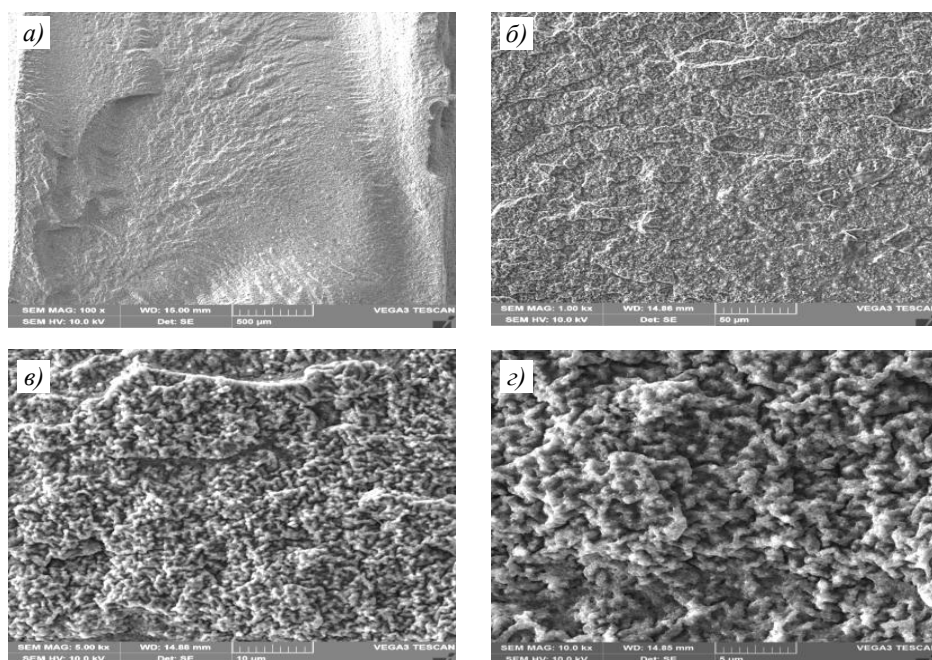


Рис. 4. Микроструктура поверхности среза образца герметика, содержащего тетраоксисурь, при увеличении $\times 100$ (a), $\times 1000$ (б), $\times 5000$ (в) и $\times 10000$ (г)

На микрофотографиях среза полисульфидного герметика без ингибитора при увеличении $\times 10000$ наблюдается нечеткая волнообразная структура с наличием точечных агломератов наполнителя. На срезе образца с тетраоксисурью обнаружены нитевидные образования, разделенные между собой открытым пространством, явные агломераты отсутствуют. Микроструктура полисульфидного герметика с фосфатом цинка представляет собой плотную размытую поверхность с наличием точечных остроугольных агломератов.

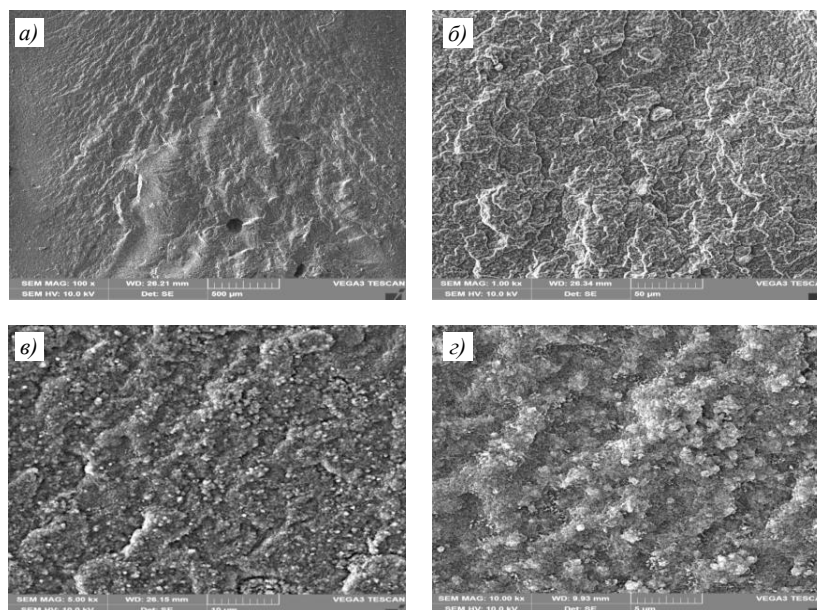


Рис. 5. Микроструктура поверхности среза образца герметика, содержащего фосфат цинка, при увеличении $\times 100$ (а), $\times 1000$ (б), $\times 5000$ (в) и $\times 10000$ (г)

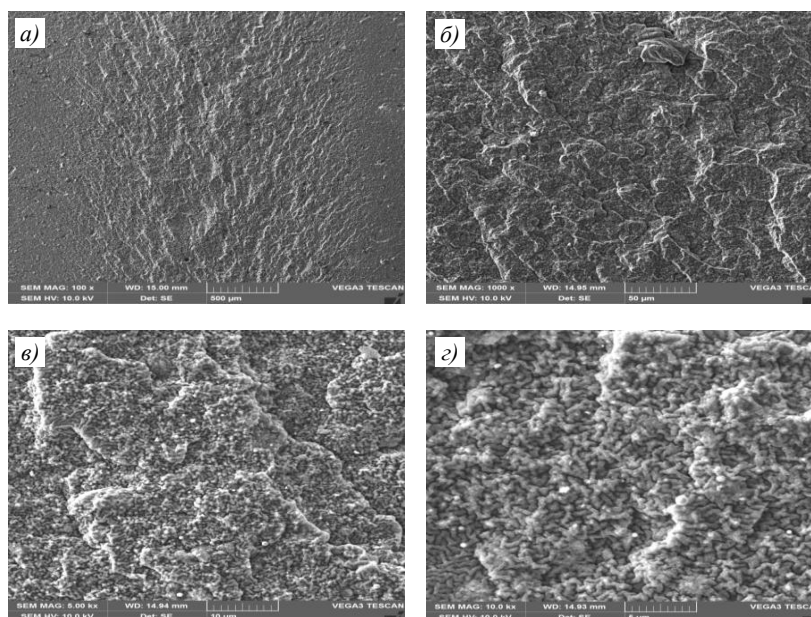


Рис. 6. Микроструктура поверхности среза образца герметика, содержащего хромат циклогексиламина, при увеличении $\times 100$ (а), $\times 1000$ (б), $\times 5000$ (в) и $\times 10000$ (г)

Микроструктура среза полисульфидного герметика с ХЦА визуально близка к микроструктуре герметика, содержащего тетраоксихромат цинка, т. е. наблюдаются четкие нитевидные образования. Однако структура герметика с ХЦА более плотная за счет меньшего размера нитей, видны точечные остроугольные агломераты.

Обсуждение и заключения

По результатам проведенных исследований установлено:

– уменьшение времени достижения твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. для герметика с ХЦА связано с наличием шестивалентного хрома и аминогруппы. Шестивалентный хром входит в состав активных вулканизирующих агентов, таких как бихромат

натрия, и является сокатализатором вулканизации, так же как и аминогруппа [21]. Увеличение скорости молекулярной сшивки олигомера с последующим образованием полимерной структуры происходит за счет дополнительного взаимодействия шестивалентного хрома и аминогрупп в объеме полисульфидного герметика с образованием новых связей. Наибольшая площадь области между кривой ДСК и интерполированной условной базисной линией, а следовательно и наибольший тепловой эффект, наблюдается у герметика, содержащего ХЦА. По-видимому, высокое значение экзотермического эффекта обусловлено происходящими химическими реакциями, которые сопровождаются образованием и/или разрушением новых структурных связей, а также испарением остаточной влаги. Для понимания термодинамических процессов, происходящих в полисульфидном герметике с ингибиторами коррозии, необходимы дополнительные исследования;

– практически идентичное время достижения твердости полисульфидных герметиков с тетраоксихроматом цинка и без ингибитора обусловлено наличием шестивалентного хрома. Тетраоксихромат цинка нерастворим в воде, поэтому скорость взаимодействия компонентов в среде полисульфидного герметика значительно меньше по сравнению с ХЦА. Шестивалентный хром действует как сокатализатор реакции, однако цинксодержащие компоненты или ионы в составе эластомерных композиций могут влиять на формирование полисульфидных мостиков с образованием поперечных связей, тем самым увеличивая время вулканизации [22]. Таким образом, тетраоксихромат цинка проявляет каталитические и ингибирующие свойства при вулканизации полисульфидного герметика, что отражается на скорости реакции [23, 24]. Анализ кривых ДСК показал, что полисульфидный герметик с тетраоксихроматом цинка имеет более высокий тепловой поток по сравнению с образцом без ингибитора, что может свидетельствовать о более высокой скорости термохимических реакций, происходящих в структуре;

– максимальное время достижения твердости для полисульфидного герметика с фосфатом цинка и тетраоксихроматом цинка объясняется низкой водорастворимостью ингибиторов и отсутствием ионов сокатализаторов реакции сшивки. Фосфат цинка взаимодействует с полисульфидным олигомером гораздо медленнее, чем хроматные ингибиторы. Анализ микрофотографий подтвердил, что микроструктура среза полисульфидного герметика с фосфатом цинка значительно отличается от микроструктуры герметика не только без ингибитора коррозии, но и с тетраоксихроматом цинка и представляет собой плотную размытую поверхность с наличием точечных остроугольных агломератов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заместителю начальника лаборатории по науке, к.т.н. А.А. Евдокимову за оказанную помощь в проведении исследований и консультацию при написании статьи.

Список источников

1. Макущенко И.С., Смирнов Д.Н., Козлов И.А. Полисульфидные антикоррозионные герметики и ингибирующие составы (обзор литературы) // Коррозия: защита, материалы. 2023. № 1. С. 20–25.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 6. С. 32–35.
3. Ракова Т.М., Козлова А.А., Нефедов Н.И., Лаптев А.Б. Исследование влияния органических и неорганических ингибиторов коррозии на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей // Труды ВИАМ. 2017. № 6 (54). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-12-12.

4. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии: в 2 т. Уфа: Реактив, 1997. Т. 1: Основы теории и практики применения. С. 117–128.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 552 с.
6. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Вдовин А.И., Карачевцев Ф.Н. Исследование защитных свойств полисульфидного герметика, содержащего ингибиторы коррозии // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. № 11. С. 7–14. DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-11-7-14.
7. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. С. 95–112.
8. Елисеев О.А., Брык Я.А., Смирнов Д.Н. Модификация полисульфидных герметиков ингибиторами коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С. 15–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-15-21.
9. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
10. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
11. Селезнев Д.В., Кожевникова Ю.М., Белоброва И.А., Исхужин Р.Р., Ташланов В.В. Методика определения энтальпии эндо- и экзотермических эффектов в композиционных фазопереходных материалах на основе ДСК-исследования // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-123-131.
12. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
13. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А. Методы повышения коррозионной стойкости жаропрочных никелевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-3-8.
14. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скирко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
15. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
16. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
17. 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: 04.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
18. ГОСТ Р 56755–2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. М.: Стандартинформ, 2016. 15 с.
19. PPG Aerospace. P/S 870 Class C Corrosion Inhibitive Sealant. URL: <https://www.ppgaerospace.com/Products/Sealants/Corrosion-Inhibitive/P-S-870-Class-C-Corrosion-Inhibitive-Sealant> (дата обращения: 04.12.2023).
20. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа: практикум. СПб: Университет ИТМО, 2021. 152 с.
21. Валеев Р.Р. Высоконаполненные герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2004. 16 с.

22. Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Усе Е.П., Алфимов И.В. Исследование влияния цинксо-держажих технологических добавок на технические свойства резин // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 6. С. 36–40.
23. Fiaud C. Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors // A Working Party Report on Corrosion Inhibitors. London: The Institute of Materials, 1994. P. 1–11.
24. Козлова А.А., Кондратьева О.В., Кузнецова В.А. Основные проблемы применения влагозащитных электроизоляционных материалов отечественного производства для автоматизированного селективного нанесения на печатные узлы (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.11.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-72-83.

References

1. Makushchenko I.S., Smirnov D.N., Kozlov I.A. Polysulfide anti-corrosion sealants and inhibitory compounds (literature review). *Korroziya: zashchita, materialy*, 2023, no. 1, pp. 20–25.
2. Kablov E.N., Semenova L.V., Eskov A.A., Lebedeva T.A. Complex systems of paint and varnish coatings for the protection of metal polymer composite materials, as well as their contact connections from the effects of aggressive factors. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, no. 6, pp. 32–35.
3. Rakova T.M., Kozlova A.A., Nefedov N.I., Laptev A.B. The study of influence organic and inorganic corrosion inhibitors on the stress-corrosion cracking high-strength steels. *Trudy VIAM*, 2017, no. 6 (54), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-12-12.
4. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Golubev M.V., Laptev A.B., Kalimullin A.A. *Corrosion inhibitors*: in 2 vols. Ufa: Reaktiv, 1997, vol. 1: Fundamentals of theory and practice of application, pp. 117–128.
5. Rosenfeld I.L. *Corrosion inhibitors*. Moscow: Khimiya, 1977, 552 p.
6. Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Vdovin A.I., Karachevtsev F.N. Study of the protective properties of polysulfide sealant containing corrosion inhibitors. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2023, no. 11, pp. 7–14. DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-11-7-14.
7. Rosenfeld I.L., Rubinshtein F.I. *Anti-corrosion primers and inhibited paint and varnish coatings*. Moscow: Khimiya, 1980, pp. 95–112.
8. Eliseev O.A., Bryk Ya.A., Smirnov D.N. Polysulfide sealants modification by corrosion inhibitors. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S2 (44), pp. 15–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-15-21.
9. Sorokin O.Yu. On the issue of the mechanism of interaction between carbon materials and Si melt (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
10. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
11. Seleznev D.V., Kozhevnikova Yu.M., Belobrova I.A., Ishuzhin R.R., Tashlanov V.V. Method for determining the enthalpy of endo- and exothermic effects in compo-site phase-change materials based on DSC-research. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (69), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-123-131.
12. Chalykh A.E. *Diffusion in polymer systems*. Moscow: Khimiya, 1987, 312 p.
13. Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutsкая S.A. Ways of increasing corrosion resistance of superalloys (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 4 (64), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-3-8.
14. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 24, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.

15. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
16. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
17. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
18. State Standard R 56755–2015. *Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic temperatures and time from reaction curves, determination of enthalpy and degree of conversion*. Moscow: Standartinform, 2016, 15 p.
19. PPG Aerospace. *P/S 870 Class C Corrosion Inhibitive Sealant*. Available at: <https://www.ppgaerospace.com/Products/Sealants/Corrosion-Inhibitive/P-S-870-Class-C-Corrosion-Inhibitive-Sealant> (accessed: December 04, 2023).
20. Sitnikova V.E., Ponomareva A.A., Uspenskaya M.V. *Methods of thermal analysis: workshop*. St. Petersburg: ITMO University, 2021, 152 p.
21. Valeev R.R. *Highly filled sealing compositions based on polysulfide oligomers*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.), Kazan, 2004, 16 p.
22. Kayushnikov S.N., Prokopchuk N.R., Use E.P., Alfimov I.V. Study of the influence of zinc-containing technological additives on the technical properties of rubber. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 6, pp. 36–40.
23. Fiaud C. Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors. *A Working Party Report on Corrosion Inhibitors*. London: The Institute of Materials, 1994, pp. 1–11.
24. Kozlova A.A., Kondrateva O.V., Kuznetsova V.A. The main problems of using domestically produced moisture-proof electrical insulating materials for automated selective application on printed assemblies (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-72-83.

Информация об авторах

Макущенко Иван Сергеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Козлов Илья Андреевич, заместитель начальника научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Лонский Станислав Леонардович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ivan S. Makushchenko, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

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

Stanislav L. Lonskii, First Category Engineer NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.02.2024; получена после доработки 25.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.03.2024.
The article was submitted 01.02.2024; received in revised form 25.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 25.03.2024.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-133-144

СТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГАЗОАБРАЗИВНОЙ И ГАЗОКАПЕЛЬНОЙ ЭРОЗИИ

В.А. Кузнецова¹, С.А. Марченко¹, В.Г. Железняк¹, Н.А. Коврижкина¹

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

Аннотация. Проанализированы результаты испытаний на устойчивость к газоабразивной эрозии систем лакокрасочных покрытий на основе эрозионностойкой дисперсно-армированной эмали ЭП-5236 на алюминиевом сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр и стеклопластике ВПС-20 при углах соударения 90 и 15 градусов. Стойкость покрытий оценивали по изменению массы образцов. Исследована стойкость лакокрасочных покрытий к газокapельной эрозии на сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр и стеклопластике ВПС-20. Показано, что применение эрозионностойкой системы лакокрасочных покрытий на основе дисперсно-армированного покрытия ЭП-5236 повышает стойкость к газоабразивной и газокapельной эрозии.

Ключевые слова: газоабразивная эрозия, газокapельная эрозия, глубина эрозии, адгезионная прочность, прочность при растяжении, эрозионная стойкость, системы лакокрасочных покрытий

Для цитирования: Кузнецова В.А., Марченко С.А., Железняк В.Г., Коврижкина Н.А. Стойкость лакокрасочных покрытий при воздействии газоабразивной и газокapельной эрозии // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-133-144.

Scientific article

FIRMNESS OF PAINT COATINGS AT INFLUENCE OF GAS-ABRASIVE AND GAS-DROPLET EROSION

V.A. Kuznetsova¹, S.A. Marchenko¹, V.G. Zheleznyak¹, N.A. Kovrizhkina¹

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 analysis of test results on stability to gas-abrasive erosion for systems of paint coatings based on the erosion-resistant disperse-reinforced enamel EP-5236 applied on aluminum alloy D16-T and fibreglass VPS-20 at impact angles $\alpha = 90^\circ$ and 15° was carried out. Firmness of coatings was evaluated on changes of weight characteristics of samples. Resistance of paint coatings to gas-droplet erosion on samples from alloy D16-T and also from fibreglass VPS-20 was investigated. It is shown that using of erosion-resistant system of paint coatings based on disperse-reinforced enamel EP-5236 increases resistance to gas-abrasive and gas-droplet erosion.

Keywords: gas-abrasive erosion, gas-droplet erosion, erosion depth, adhesive durability, durability at stretching, erosion resistance, systems of paint coatings

For citation: Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Zheleznyak V.G., Kovrizhkina N.A. Firmness of paint coatings at influence of gas-abrasive and gas-droplet erosion. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-133-144.

Введение

Создание эрозионностойких лакокрасочных покрытий (ЛПК) является актуальной задачей современного материаловедения. Такие покрытия находят широкое применение для защиты лопастей воздушных винтов самолетов и несущих винтов вертолетов, лобовых кромок крыла, лопаток компрессора газотурбинного двигателя и других агрегатов летательных аппаратов [1–5].

Эрозионное разрушение конструкционных материалов и защитных покрытий, применяемых в конструкциях летательных аппаратов, происходит в результате последовательных соударений твердых или жидких частиц, содержащихся в атмосферных образованиях. Таким образом, эрозия – это процесс поверхностного разрушения материала или покрытия под воздействием внешней среды (воздушный поток, содержащий твердые частицы или капли дождя). Характер взаимодействия и объем разрушения определяются физико-механическими свойствами, размером, формой и скоростью частиц, а также зависят от формы поверхности. Следует отметить, что влияние скорости соударения является определяющим фактором. На характер и величину эрозионного разрушения влияет угол соударения частиц с поверхностью. Установлено, что такое влияние зависит от физико-механических свойств материалов. Так, для пластичных материалов максимальный унос массы достигается при небольших углах соударения (15–30 градусов), для хрупких – при углах, близких к 90 градусам.

Газоабразивное разрушение характеризуется образованием и развитием трещин, появлением областей больших касательных напряжений. Газокапельное разрушение происходит под действием импульсной нагрузки при ударе капли и развивается как сложный динамический процесс, при котором в момент удара капли возникают волны напряжений [6–12].

Эрозионная стойкость полимерных ЛКП определяется способностью выдерживать воздействие твердых или жидких частиц без существенного снижения уровня физико-механических и защитных свойств. Эрозионная стойкость ЛКП зависит от величины адгезии покрытия к защищаемой поверхности и его толщины.

На эрозионный износ ЛКП влияют природа и надмолекулярная структура полимерного пленкообразующего, а также физико-механические свойства полученного на его основе покрытия.

Выбор эрозионностойкого полимерного покрытия регламентируется следующими требованиями:

- характеристика эрозионного воздействия;
- температурный диапазон эксплуатации покрытий;
- допустимый (по конструктивным особенностям) уровень толщины покрытия.

Для исследования эрозионной стойкости материалов и покрытий используются различные приборы, стенды и установки, с помощью которых оценивается устойчивость к газоабразивному и газокапельному износу. Для определения стойкости ЛКП к газоабразивной эрозии используют установки центробежного типа или скоростные установки аэродинамического типа. Стойкость покрытий к газоабразивной эрозии обычно оценивают по изменению массы или формы образцов [13–24].

В настоящее время разработан ряд методик для исследования характеристик эрозионного износа авиационных материалов при воздействии двухфазного потока на установках аэродинамического (ASTM G76-04, РТМ 1.2.046–84) и центробежного типа (РТМ 1.2.168–2001), а также с помощью центробежного ускорителя (ГОСТ 23.201–84).

Сущность методов заключается в изнашивании неподвижных образцов двухфазным воздушным потоком, содержащим твердые частицы, при фиксированных параметрах режимов испытаний: угле соударения, концентрации и скорости абразивных частиц.

Для оценки устойчивости покрытий к газокapельному износу чаще всего используют центробежные установки. Принцип их работы основан на том, что образец, вращающийся в рабочей зоне камеры, пересекает поток капель.

Однако результаты исследований эрозионной стойкости материалов, полученные на различных эрозионных установках согласно существующим методикам испытаний, значительно отличаются, что затрудняет интерпретацию данных. Это связано с конструктивными особенностями установок, используемых для определения эрозионной стойкости, а также применением абразивных частиц, отличающихся по геометрической форме, размеру и концентрации в воздушном потоке [25–35].

В данной статье представлены результаты испытаний различных систем ЛКП, разработанных для защиты алюминиевых сплавов и полимерных композиционных материалов на установках по определению стойкости к газоабразивной и газокapельной эрозии.

Исследования выполнены в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [36].

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

Материалы и методы

Исследованы системы ЛКП, используемые для защиты алюминиевых сплавов и полимерных композиционных материалов.

Для оценки свойств систем ЛКП выбраны стандартные методы определения адгезии (ГОСТ 15140–78), прочности при растяжении (ГОСТ 29309–92), ударе (ГОСТ 4765–73) и изгибе (ГОСТ 31794–2012). Адгезионную прочность покрытий при нормальном отрыве на стеклопластике определяли в соответствии с ГОСТ 32299–2013 (ISO 4624:2002).

Свободные пленки шпатлевок толщиной ~200 мкм получали в соответствии с ГОСТ 14243–78. В табл. 1 приведены свойства изученных систем ЛКП.

Таблица 1

Свойства систем лакокрасочных покрытий (ЛКП)

Система ЛКП	Толщина, мкм	Адгезия к алюминиевому сплаву Д16-Т Ан.Окс.нхр, балл		Прочность, мм			Твердость, отн. ед.
		исходная	после 7 сут увлажнения	при ударе	при изгибе	при растяжении	
ЭП-0214 + ЭП-5236	105–110	1	1	500	1	6,9	0,35
ВГ-28 + ЭП-5236	110–115		1		1	6,8	0,35
ВЛ-02 + ЭП-141	110–115		1		1	5,0	0,3
АК-070 + АС-1115	105–110		2		3	4,0	0,2

Системы покрытий ЭП-0214 + ЭП-5236, ВГ-28 + ЭП-5236 и ВЛ-02 + ЭП-141 обладают высокими значениями адгезии к алюминиевому сплаву Д16-Т Ан.Окс.нхр, твердости, прочности при изгибе, ударе и растяжении. Система покрытий АК-070 + АС-1115 имеет более низкие уровни адгезии, твердости и прочности при растяжении.

Стойкость ЛКП к газоабразивной эрозии на подложке из алюминиевого сплава определяли на установке аэродинамического типа при скорости соударения 200 м/с,

углах соударения 15 и 90 градусов. Стойкость покрытий оценивали по изменению массы образцов. Унос массы образца рассчитывали по формуле

$$g_3 = g_{исх} - g_t$$

где $g_{исх}$ и g_t – масса образца до и после испытания, г.

Для определения стойкости ЛКП к газокapельной эрозии использовали каплеударный стенд в соответствии с ГОСТ 23.219–84. Сущность метода заключается в изнашивании вращающихся образцов в результате соударения с потоком жидких частиц, создаваемых генератором частиц на роторной установке при фиксированных параметрах режимов испытаний. Испытания проводили при скорости соударения капли 240 м/с, угол соударения составил 90 градусов, удельный расход потока капель 0,72 кг/(м²·с), диаметр капли 1 мм.

Стойкость к газокapельной эрозии оценивали по глубине (l_3) и интенсивности эрозии (I_3). Глубина эрозии:

$$l_3 = h_{исх} - h_t$$

где $h_{исх}$ и h_t – толщина образца до и после испытания.

Интенсивность эрозии, см/(кг/см²):

$$I_3 = l_3 / (t_3 \cdot Q_s),$$

где t_3 – продолжительность испытания, с; Q_s – удельный расход потока капель, кг/(м²·с).

Результаты и обсуждение

Основное внимание в данной работе уделено изучению стойкости систем ЛКП на основе дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия ЭП-5236, используемого для защиты алюминиевого сплава Д16-Т Ан.Окс.нхр и стеклопластика ВПС-20 при воздействии газобразивной и газокapельной эрозии.

В качестве объектов исследований для защиты алюминиевых сплавов выбраны системы покрытий АК-070 + АС-1115, ВЛ-02 + ЭП-141, ЭП-0214 + ЭП-5236 и ВГ-28 + ЭП-5236, для защиты стеклопластика ВПС-20 – системы на основе эмали ЭП-5236 с применением шпатлевочных материалов ЭП-0065, ВШ-17М и ЭП-0061.

Результаты определения стойкости ЛКП на сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр к газобразивной эрозии при углах соударения 90 и 15 градусов приведены на рис. 1.

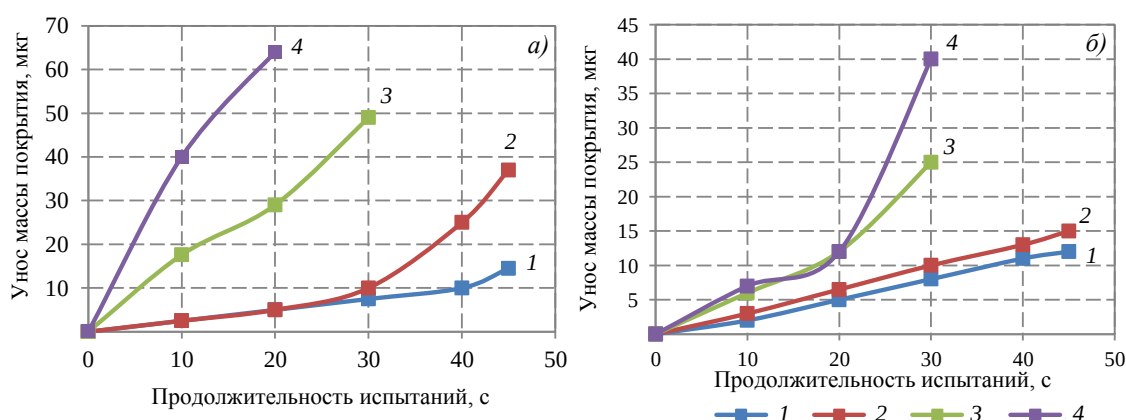


Рис. 1. Эрозионная стойкость систем покрытий ЭП-0214 + ЭП-5236 (1), ВГ-28 + ЭП-5236 (2), ВЛ-02 + ЭП-141 (3) и АК-070 + АС-1115 (4) к газобразивной эрозии при угле соударения 90 (а) и 15 градусов (б)

Системы лакокрасочных покрытий ВЛ-02 + ЭП-141 и АК-070 + АС-1115 при газоабразивной эрозии изнашиваются с большей скоростью, чем системы покрытий на основе дисперсно-армированного покрытия ЭП-5236. Причем скорость эрозии систем покрытий ВЛ-02 + ЭП-141 и АК-070 + АС-1115 при угле соударения 90 градусов значительно выше, чем при 15 градусах. При газоабразивной эрозии наиболее интенсивно разрушается система покрытий АК-070 + АС-1115.

Следует отметить, что системы покрытий ЭП-0214 + ЭП-5236 и ВГ-28 + ЭП-5236 более устойчивы к газоабразивной эрозии и в меньшей степени зависят от угла соударения.

В табл. 2 приведены результаты определения устойчивости систем ЛКП на алюминиевом сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр к газокapельной эрозии.

Таблица 2

**Стойкость систем лакокрасочных покрытий (ЛКП)
на алюминиевом сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр к газокapельной эрозии**

Система ЛКП	Толщина ЛКП, мкм	Продолжительность испытания, с	Глубина эрозии, мкм	Интенсивность эрозии, см/(кг/см ²)
Без покрытия	0	15	130	0,3
ВЛ-02 + ЭП-141	130–140			0,3
ЭП-0214 + ЭП-5236	125–130	30		0,15

Практически при одинаковой толщине покрытия интенсивность эрозионного износа системы ЛКП на основе эмали ЭП-5236 в 2 раза меньше, чем у системы на основе эмали ЭП-141 и алюминиевого сплава Д16-Т Ан.Окс.нхр без покрытия.

Стойкость систем ЛКП на стеклопластике ВПС-20 к газоабразивной эрозии определяли на установке центробежного типа при углах соударения 90 и 15 градусов. Для выравнивания поверхности стеклопластика ВПС-20 использованы шпатлевочные составы с различными физико-механическими характеристиками (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические свойства шпатлевок

Шпатлевка	Адгезионная прочность, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение при растяжении, %
ЭП-0061	21,3	10,08	0,3
ЭП-0065	26,1	15,40	1,0
ВШ-17М	15,2	7,05	1,8

Адгезионная прочность шпатлевок к поверхности стеклопластика ВПС-20 находится на высоком уровне и превышает прочность при растяжении. Максимальной прочностью при растяжении характеризуется шпатлевка ЭП-0065, минимальной – шпатлевка ВШ-17М. При этом наиболее эластичной является шпатлевка ВШ-17М, а наиболее жесткой – шпатлевка ЭП-0061.

С применением изученных шпатлевок и эмали ЭП-5236 получены образцы стеклопластика ВПС-20 для испытаний. В табл. 4 приведены результаты определения стойкости покрытий на основе эмали ЭП-5236 на стеклопластике ВПС-20 к газоабразивной эрозии в сравнении со стеклопластиком без ЛКП.

При угле соударения 90 градусов стеклопластик ВПС-20 без ЛКП изнашивается гораздо интенсивнее, чем аналогичные образцы с покрытием на основе эмали

ЭП-5236. Интенсивность и глубина эрозии, а также унос массы стеклопластика ВПС-20 без ЛКП через 15 с испытаний составляет 6,34 см/(кг/см²), 740 мкм и 383 мг соответственно. Интенсивность эрозии ЛКП на основе эмали ЭП-5236 на стеклопластике ВПС-20 составляет 0,21–0,35 см/(кг/см²), глубина эрозии находится в диапазоне 25–41 мкм, унос массы достигает 111–128 мг в зависимости от применяемой в системе покрытий шпатлевки. Система ЛКП, состоящая из шпатлевки ЭП-0065 и эмали ЭП-5236, незначительно уступает по стойкости к газоабразивной эрозии системе покрытий со шпатлевкой ВШ-17М. При этом прочность при растяжении шпатлевки ВШ-17М существенно меньше значений данного показателя для шпатлевки ЭП-0065. Это может быть связано с тем, что волна напряжений, возникающая в момент удара абразивных частиц, передается на слой шпатлевки. В более эластичной шпатлевке ВШ-17М за счет вязкоупругой составляющей происходит релаксация возникающих напряжений.

Таблица 4

Стойкость систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на стеклопластике ВПС-20 к газоабразивной эрозии при угле соударения 90 и 15 градусов

К газовой эрозии при угле соударения 90 и 15 градусов					
Система ЛКП	Толщина образца стеклопластика и ЛКП, мкм	Время из- нашивания, с	Унос массы, мг	Глубина эрозии, мкм	Интенсив- ность эрозии, см/(кг/см ²)
При угле соударения 90 градусов					
Без покрытия	2640	15	383	740	6,34
ЭП-0065 + ЭП-5236	2980		111	30	0,26
ВШ-17М + ЭП-5236	2830		113	25	0,21
ЭП-0061 + ЭП-5236	2820		128	41	0,35
При угле соударения 15 градусов					
Без покрытия	2650	120	1489	1086	4,48
ЭП-0065 + ЭП-5236	2880	180	949	724	1,99
ВШ-17М + ЭП-5236	2830		1746	1349	3,69
ЭП-0061 + ЭП-5236	2840		1458	1060	2,92

При угле соударения 15 градусов система ЛКП на основе эмали ЭП-5236 со шпатлевкой ВШ-17М изнашивается интенсивнее, чем система покрытий со шпатлевкой ЭП-0065.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что система покрытий на основе эмали ЭП-5236 с применением шпатлевки ЭП-0065 обеспечивает высокую стойкость к газоабразивной эрозии при углах соударения 90 и 15 градусов.

В табл. 5 и на рис. 2 приведены результаты определения стойкости стеклопластика ВПС-20 к газокapельной эрозии. С увеличением продолжительности испытаний глубина эрозии и площадь эрозионного разрушения стеклопластика ВПС-20 возрастают.

Таблица 5

Стойкость стеклопластика ВПС-20 к газокapельной эрозии

Время изнашивания, с	Глубина эрозии, мкм	Интенсивность эрозии, см/(кг/см ²)	Площадь эрозионного разрушения, мм ²
24	0	0	0
42	137	4,67	98
54	158	3,90	142
72	303	5,88	168

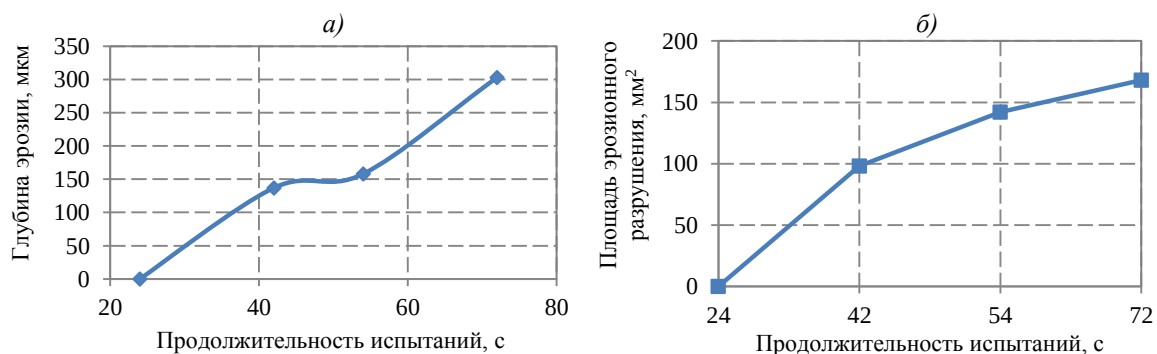


Рис. 2. Зависимость глубины эрозии (а) и площади эрозионного разрушения (б) стеклопластика ВПС-20 от продолжительности испытания

В табл. 6 и на рис. 3 приведены результаты испытаний систем ЛКП на основе эмали ЭП-5236, содержащих различные шпатлевки, на стеклопластике ВПС-20 на стойкость к газокapельной эрозии.

Таблица 6

Стойкость систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе эмали ЭП-5236 на стеклопластике ВПС-20 к газокapельной эрозии

Система ЛКП	Толщина ЛКП, мкм	Время изнашивания, с	Глубина эрозии, мкм	Интенсивность эрозии, см/(кг/см²)	Площадь эрозионного разрушения, мм²
ЭП-0065 + ЭП-5236	190	780	191	0,34	10
ВШ-17М + ЭП-5236			942	1,66	188
ЭП-0061 + ЭП-5236	210		780	0,62	56

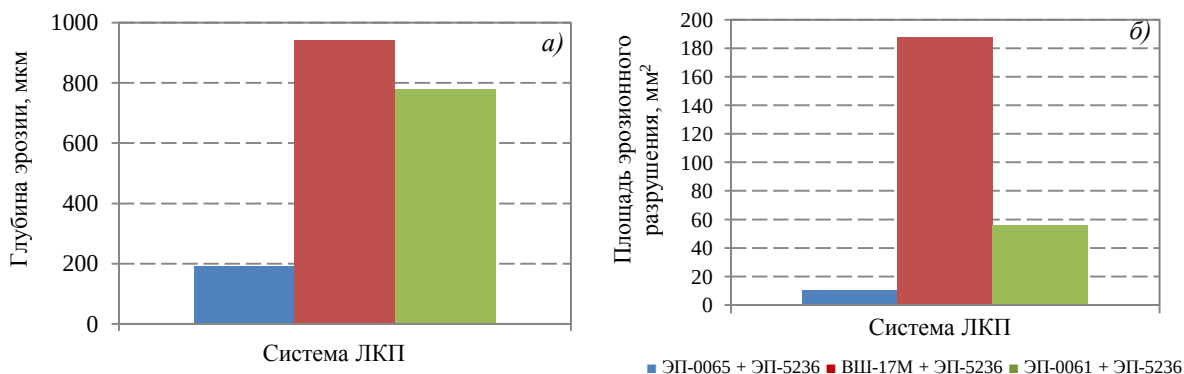


Рис. 3. Глубина эрозии (а) и площадь эрозионного разрушения (б) систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе эмали ЭП-5236 с различными шпатлевками на стеклопластике ВПС-20

Применение систем ЛКП на основе эмали ЭП-5236 существенно повышает стойкость стеклопластика ВПС-20 к газокapельной эрозии. Через 72 с испытаний глубина эрозии стеклопластика ВПС-20 без ЛКП достигает 303 мкм, площадь эрозионного разрушения составляет 168 мм². При испытании стеклопластика ВПС-20 с покрытием на основе эмали ЭП-5236 со шпатлевкой ЭП-0065 через 780 с получены значения 191 мкм и 10 мм² соответственно.

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать вывод, что на стойкость системы ЛКП на основе эмали ЭП-5236 существенно влияют свойства используемой

шпатлевки. Максимальное значение стойкости покрытия к газокapельной эрозии получено с применением шпатлевки ЭП-0065, которая обладает более высокой адгезионной (26,1 МПа) и механической (15,40 МПа) прочностью. Шпатлевка ЭП-0061 по адгезионной (21,3 МПа) и механической (10,08 МПа) прочности уступает шпатлевке ЭП-0065. При этом стойкость системы ЛПК на основе эмали ЭП-5236 с применением шпатлевки ЭП-0061 к газокapельной эрозии ниже, чем у покрытия с шпатлевкой ЭП-0065. Наименее эффективной при испытании систем покрытий на основе эмали ЭП-5236 на стойкость к газокapельной эрозии оказалась шпатлевка ВШ-17М, обладающая более низкой адгезионной (15,2 МПа) и недостаточно высокой механической (7,05 МПа) прочностью.

Визуальный осмотр разрушенной зоны после газокapельной эрозии показал, что при воздействии скоростного потока капelь на поверхность образца происходит разрушение шпатлеvoчного слоя, а затем отслаивание и унос покрытия.

Заключения

Системы покрытий на основе эмали ЭП-5236 на алюминиевом сплаве Д16-Т Ан.Окс.нхр более устойчивы к газобразивной эрозии и в меньшей степени зависят от угла соударения по сравнению с другими изученными ЛКП. При этом наиболее интенсивно разрушается система покрытий на основе эмали АС-1115. При исследовании стойкости к газокapельной эрозии установлено, что при практически одинаковой толщине покрытия интенсивность эрозионного износа системы ЛКП на основе эмали ЭП-5236 в 2 раза ниже, чем у системы ЛКП на основе эмали ЭП-141 и алюминиевого сплава Д16-Т Ан.Окс.нхр без покрытия.

С увеличением продолжительности испытаний на стойкость к газобразивной эрозии глубина эрозии и площадь эрозионного разрушения стеклопластика ВПС-20 возрастают. Применение систем ЛКП на основе эмали ЭП-5236 существенно повышает стойкость стеклопластика ВПС-20 к газобразивной эрозии. Использование шпатлевки ЭП-0065 обеспечивает высокую стойкость к газобразивной эрозии при углах соударения 90 и 15 градусов.

Использование систем ЛКП на основе эмали ЭП-5236 существенно повышает стойкость к газокapельной эрозии стеклопластика ВПС-20. Применение шпатлевки ЭП-0065, обладающей высокой адгезионной и механической прочностью при растяжении, обеспечивает максимальную стойкость к газокapельной эрозии покрытия на основе эмали ЭП-5236.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. № 1. С. 3–12.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1: Фундаментальные проблемы химической науки. С. 25–26.
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: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Кузнецова В.А., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-74-85.

5. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
6. Эрозия / под ред. К. Прис, пер. с англ. под ред. Ю.В. Полежаева. М.: Мир, 1982. 464 с.
7. Перельман Р.Г. Эрозионная прочность деталей двигателей и энергоустановок летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1980. 246 с.
8. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.
9. Урванцов Л.А. Эрозия и защита металлов. М.: Машиностроение, 1966. 235 с.
10. Спринджер Дж. Эрозия при воздействии капель жидкости. М.: Машиностроение, 1981. 200 с.
11. Непомнящий Е.Ф. Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. М.: Наука, 1971. 270 с.
12. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М. Исследование возможности повышения стойкости к удару тонколистовых углепластиков за счет плакирования арамидным органопластиком // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
13. Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Эрозионностойкие покрытия для защиты полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2003. Вып.: Лакокрасочные материалы и покрытия. С. 57–58.
14. Кондрашов Э.К., Найденов Н.Д. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия авиационного назначения. Часть 1. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных и полиуретановых пленкообразователей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 2 (86). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-81-90.
15. Кондрашов Э.К., Найденов Н.Д. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия авиационного назначения. Часть 2. Эластомерные эрозионностойкие радиопрозрачные лакокрасочные покрытия (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.01.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-94-101.
16. Кузнецова В.А. Эрозионностойкая композиция на основе трехфазной системы «эпоксидный олигомер–каучук–армирующий наполнитель»: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1999. 24 с.
17. Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натурных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
18. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Влияние молекулярной массы и элементного состава изоцианатов на свойства фторполиуретановых эмалей // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-92-100.
19. Кузнецова В.А. Влияние эластомерного модификатора на механические и вязкоупругие свойства эпоксидно-каучуковых композиций для эрозионностойких покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
20. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 318 с.
21. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
22. Силаева А.А., Кузнецова В.А., Куршев Е.В., Тимошина Е.А. Влияние размеров армирующего наполнителя на технологические и функциональные свойства ЛКМ // *Материаловедение*. 2022. № 2. С. 32–38.

23. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скирко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
24. Гольдберг М.М., Корюкин А.В., Кондрашов Э.К. Покрытия для полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 287 с.
25. Владимирский В.Н., Денкер И.И., Чеботаревский В.В. Установка для определения эрозионной стойкости полимерных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1973. № 1. С. 54–56.
26. Кашеев В.Н. Абразивное изнашивание твердых тел. М.: Наука, 1970. 248 с.
27. Непомнящий Е.Ф. Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. М.: Наука, 1971. 240 с.
28. Черноярлов С.А., Иванов А.В., Боркова А.Н., Помахаева Л.И., Помахаев В.П., Ковалев И.Е. Установка центробежного самобалансирующегося типа ЦС-871 и методика испытаний материалов на стойкость к каплеударной эрозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2003. № 3. С. 68–72.
29. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении. М.: Пейнт-Медиа, 2021. 255 с.
30. Черноярлов С.А., Иванов А.В., Боркова А.Н., Помахаева Л.И., Помахаев В.П., Аниховская Л.И., Кузнецова В.А. Исследование стойкости к каплеударной эрозии стеклотекстолита с полимерными защитными покрытиями // *Авиационные материалы и технологии*. 2003. № 3. С. 73–75.
31. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 3. С. 30–36.
32. Крамченков Е.М. Исследование эрозионного изнашивания материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1996. 26 с.
33. Боркова А.Н. Эрозионная стойкость авиационных материалов при соударении с твердыми (пылевыми) частицами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 27 с.
34. Алексеев В.К., Бодрышев В.В., Ножницкий Ю.А. Некоторые особенности разрушения и износа материалов при взаимодействии с твердыми и жидкими частицами // *Трение и износ*. 1981. Т. 1. № 2. С. 239–246.
35. Клейс И.Р. Основы выбора материала при работе в условиях газоабразивного изнашивания // *Трение и износ*. 1980. Т. 1. № 2. С. 263–274.
36. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Kablov E.N. Aviation materials science: results and prospects. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 3–12.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Report XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1: Fundamental problems of chemical science, pp. 25–26.
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: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Kuznetsova V.A., Shapovalov G.G. Tendencies of development of the erosion-resistant coatings (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 11 (71), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-74-85.

5. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
6. *Erosion*. Ed. K. Preece; trans. from Engl. Moscow: Mir, 1982, 464 p.
7. Perelman R.G. *Erosion strength of aircraft engine parts and power plants*. Moscow: Mashinostroyenie, 1980, 246 p.
8. Khrushchov M.M., Babichev M.A. *Abrasive wear*. Moscow: Nauka, 1970, 252 p.
9. Urvantsov L.A. *Erosion and protection of metals*. Moscow: Mashinostroyenie, 1966, 235 p.
10. Springer J. *Erosion under the influence of liquid drops*. Moscow: Mashinostroyenie, 1981, 200 p.
11. Nepomnyashchiy E.F. *Contact interaction of solids and calculation of friction and wear forces*. Moscow: Nauka, 1971, 270 p.
12. Zhelezina G.F., Solovieva N.A., Kulagina G.S., Shuldeshova P.M. Study of the possibility of increasing the impact resistance of thin-sheeted carbon fiber-reinforced plastics due to cladding with aramid organoplastics. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
13. Kondrashov E.K., Lebedeva T.A. Erosion-resistant coatings for the protection of polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2003, is.: Paints and varnishes and coatings, pp. 57–58.
14. Kondrashov E.K., Naidenov N.D. Erosion resistant paint coverings of aviation purpose. Part 1. Erosion resistant paint coatings based on epoxy and polyurethane films forming (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-81-90.
15. Kondrashov E.K., Naidenov N.D. Erosion-resistant paint and varnish coatings for aviation purposes. Part 2. Elastomeric erosion resistant radio-transparent coatings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-94-101.
16. Kuznetsova V.A. *Erosion-resistant composition based on the three-phase system «epoxy oligomer–rubber–reinforcing filler»*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 1999, 24 p.
17. Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
18. Kozlova A.A., Kondrashov E.K. Influence of molecular weight and elemental composition of isocyanates on the properties of fluoropolyurethane enamels. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-92-100.
19. Kuznetsova V.A. Influence of the elastomeric modifier on mechanical and viscoelastic properties of epoxy and rubber compositions for erosion resistant coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
20. Berlin A.A., Basin V.E. *Basics of polymer adhesion*. Moscow: Khimiya, 1969, 318 p.
21. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
22. Silaeva A.A., Kuznetsova V.A., Kurshev E.V., Timoshina E.A. Influence of the dimensions of the reinforcing filler on the technological and functional properties of paints and varnishes. *Materialovedenie*, 2022, no. 2, pp. 32–38.
23. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
24. Goldberg M.M., Koryukin A.V., Kondrashov E.K. *Coatings for polymer materials*. Moscow: Khimiya, 1980, 287 p.

25. Vladimirsky V.N., Denker I.I., Chebotarevsky V.V. Installation for determining the erosion resistance of polymer coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 1973, no. 1, pp. 54–56.
26. Kashcheev V.N. *Abrasive wear of solids*. Moscow: Nauka, 1970, 248 p.
27. Nepomnyashchiy E.F. *Contact interaction of solids and calculation of friction and wear forces*. Moscow: Nauka, 1971, 240 p.
28. Chernoyarov S.A., Ivanov A.V., Borkova A.N., Pomakhaeva L.I., Pomakhaev V.P., Kovalev I.E. Installation of a centrifugal self-balancing type TsS-871 and methods of testing materials for resistance to droplet impact erosion. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2003, no. 3, pp. 68–72.
29. Kondrashov E.K. *Paints and varnishes and coatings based on them in mechanical engineering*. Moscow: Paint-Media, 2021, 255 p.
30. Chernoyarov S.A., Ivanov A.V., Borkova A.N., Pomakhaeva L.I., Pomakhaev V.P., Anikhovskaya L.I., Kuznetsova V.A. Study of resistance to drop impact erosion of fiberglass laminate with polymer protective coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2003, no. 3, pp. 73–75.
31. Erasov V.S., Kotova E.A. Erosion resistance of aviation materials to influence of solid (dust) particles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 30–36.
32. Kramchenkov E.M. *Study of erosive wear of materials*: thesis abstract, Cand. Sci. (Tech.). Moscow, 1996, 26 p.
33. Borkova A.N. *Erosion resistance of aviation materials upon impact with solid (dust) particles*: thesis abstract, Cand. Sci. (Tech.). Moscow, 2006, 27 p.
34. Alekseev V.K., Bodryshev V.V., Nozhnitsky Yu.A. Some features of destruction and wear of materials during interaction with solid and liquid particles. *Trenie i iznos*, 1981, vol. 1. no. 2, pp. 239–246.
35. Kleis I.R. Fundamentals of material selection when working under conditions of gas abrasive wear. *Trenie i iznos*, 1980, vol. 1, no. 2, pp. 263–274.
36. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 19.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.03.2024.
The article was submitted 19.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 21.03.2024.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma

ATLAS
MATERIAL TESTING SOLUTIONS

ptp.

Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

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

на правах рекламы

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





ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ, РАКЕТНО- КОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ПЕРВЫЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА



Производство ответственных деталей авиационной, ракетно-космической и энергетической техники по технологиям селективного лазерного сплавления, селективного электронно-лучевого сплавления, прямого лазерного выращивания, электродуговой наплавки проволоки, а также лазерной стереолитографии керамических паст

до **10 000** шт. в год

Серийное производство металлопорошковых композиций (МПК) на основе реактивных и неактивных металлов и сплавов

до **190 000** кг в год

Решение научных и технических задач в области порошковой металлургии и аддитивного производства, разработка полного цикла изготовления заготовок с применением передовых аддитивных технологий и перспективных методов проектирования.

ПРЕИМУЩЕСТВА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

- возможность изготовления сложнопрофильных деталей с внутренними каналами, в том числе бионического дизайна, за один технологический цикл;
- увеличение коэффициента использования металла – до 0,9;
- сокращение цикла производства деталей методом СЛС в 7–10 раз по сравнению с традиционными технологиями изготовления.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий изготовления деталей методами СЛС, СЭЛС, ПЛВ, ЭДНП и лазерной стереолитографии;
- масштабирование и трансфер технологий на промышленные предприятия;
- общую квалификацию (паспортизацию) синтезированных материалов;
- серийную поставку МПК на основе никеля, титана, кобальта, железа, меди, алюминия и др.

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

на правах рекламы

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



АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ФРЕТТИНГОСТОЙКИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАП-2, ВАП-4, ВФП-5

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ
СКОЛЬЖЕНИЯ, УЗЛОВ С ВОЗВРАТНО-
ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ, ШАРНИРНЫХ
ПОДШИПНИКОВ, ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ, СИСТЕМ
ТРОСОВОЙ ПРОВОДКИ, СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕГКОСТИ СБОРКИ И РАЗБОРКИ
УЗЛОВ, В НОМИНАЛЬНО НЕПОДВИЖНЫХ
СОЧЛЕНЕНИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ
ОТНОСИТЕЛЬНЫХ МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Производственные мощности

до **800** кг покрытий
в год

ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- работоспособны при температурах от -130 до +250°C, на воздухе, в вакууме, в средах минеральных масел, керосиновых топлив, смазок на минеральной основе, гидрожидкостей, синтетических масел;



- покрытия не вызывают коррозии сплавов и не защищают от нее;
- способ нанесения — окунанием, кистью, наливом, краскопультом;
- обеспечивают коэффициент трения всухую $\leq 0,1$;
- оптимальная толщина покрытия 25–30 мкм;
- покрытия способны к шлифованию чугунами притирами или твердо-анодированными алюминиевыми сплавами.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- покрытия для деталей из стальных, алюминиевых, титановых сплавов, бронзы и латуни, применяемые в автомобильной, сельскохозяйственной, авиационной и космической промышленности, работающие в экстремальных условиях, при которых неэффективно применение масел и пластичных смазок.

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

на правах рекламы

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ,
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ
ОБРАЗЦОВ И ЭЛЕМЕНТОВ
КОНСТРУКЦИЙ



Производственные мощности

до **2500** кг паст
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- пасты: для удаления продуктов коррозии с деталей из алюминиевых сплавов (ВИП-А), сталей, в том числе коррозионноустойчивых (ВПРГ-1, ВПТ-1, ВПТ-1И, ВПС-К), для местного химического оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (ВПО-А), для подготовки поверхности деталей из титановых сплавов под нанесение лакокрасочных покрытий (ВПФ-Т, ВФС-3), для локального фосфатирования цинкового или кадмиевого металлического покрытия (ВФС-2);
- коррозионные испытания: легких сплавов и сталей (ускоренные и натурные), на стойкость к воздействию различных климатических факторов и агрессивных газовых сред, на стойкость к высокотемпературной коррозии, агрессивности бензинов, топлив, масел.

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

на правах рекламы

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

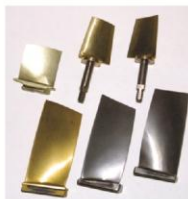


ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНОГО И ПОСТАВКА
СЕРИЙНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ: АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
УСТАНОВКИ ТИПА МАП (МАП-2, МАП-2М,
МАП-3, МАП-5), УОКС-3.

ПРОИЗВОДСТВО РАСХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ: КАТОДЫ И МИШЕНИ.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ располагает опытно-серийным комплексом оборудования для реализации полного цикла нанесения защитных (в том числе теплозащитных) покрытий на охлаждаемые и неохлаждаемые лопатки ГТД, ГТУ, ГПА.



Цилиндрический
металлический катод



Вакуумная ионно-плазменная установка
МАП-3



Установка среднечастотного магнетронного
напыления УОКС-3

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- защитные жаростойкие и теплозащитные покрытия с рабочей температурой до 1200°C (с забросами до 1250°C);
- эрозионностойкие покрытия для защиты от пылевой эрозии деталей ГТД и ЛА, повышающие эрозионную стойкость защищаемого материала до 10 раз;
- коррозионностойкие и антифреттинговые покрытия, работоспособные при температурах до 650°C;
- трибологические и износостойкие покрытия, работоспособные при температурах до 800°C.

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

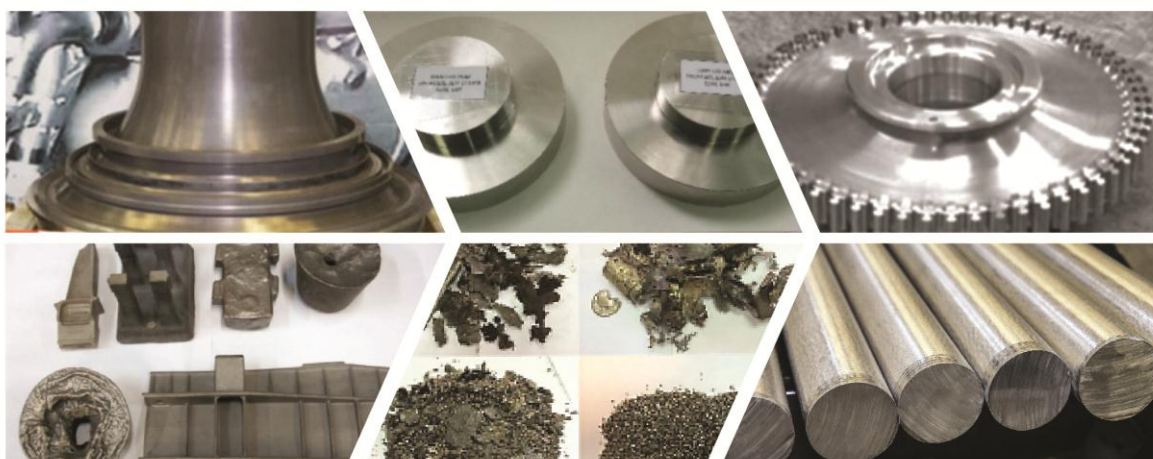
на правах рекламы

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



**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ,
ГРАНУЛИРУЕМЫЕ, СВАРИВАЕМЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ
ДЛЯ ДИСКОВ ТУРБИН И ДЕТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ТРАКТА
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И УСТАНОВОК**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ДО 100% ОТХОДОВ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ И СЕРИЙНЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ (ВЖ175, ВЖ172)
И ЛИТЕЙНЫХ (ВЖМ4, ВЖМ5, ЖС32,
ЖС26, ЖС6У, ЖС6К, ЖСЗДК, ВЖЛ12У,
ВХ4Л и др.) ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.**



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ПОЗВОЛИТ:

- увеличить рабочую температуру деталей;
- снизить массу деталей на 10–20%;
- повысить ресурс деталей в 2–3 раза.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку материалов и технологий на заданные параметры;
- поставку полуфабрикатов из сплавов ВЖ171, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178П;
- передачу лицензий на сплавы и технологии.

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

на правах рекламы

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



**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ: ДЕТАЛИ ТУРБИН
ГТД, МГТД, ВСУ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК, ДВС ТЕПЛОВЗОВ**

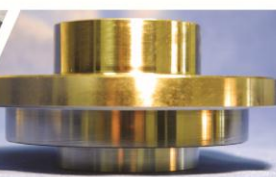
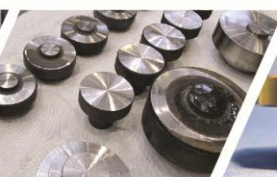
**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**ШТАМПОВКИ ДИАМЕТРОМ ДО 400 мм
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ8, ВТ8-1,
ВТ18, ВТ18У, ВТ25У, ВТ41 и др.**



Осуществляется серийная поставка заготовок дисков

более **2500** шт. в год



**МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ
НА ВОЗДУХЕ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:**

- увеличение КИМ в 2–3 раза;
- снижение трудоемкости и энергоемкости в 3–5 раз;
- повышение производительности в 10–15 раз.



ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ:

- увеличение ресурса работы штамповой оснастки в 3–5 раз.

Производственные мощности

более **30** марок покрытий
в год

до **40 000** кг в год

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление опытно-промышленных и серийных партий штамповок дисков и других деталей, в том числе из труднодеформируемых высокожаропрочных и высоколегированных сплавов;
- покрытия для термической обработки и изотермической штамповки на воздухе деталей и конструкций из высокопрочных сталей, никелевых, алюминиевых и титановых сплавов.

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

на правах рекламы

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



МАГНИЕВЫЕ И ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО НАБОРА

РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ
В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ, ЖАРОПРОЧНЫХ
МАГНИЕВЫХ И ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ



Производственные
мощности

35 000 кг магниевого
литья в год

35 000 кг алюминиевого
литья в год

10 000 кг противопригарной присадки
в год



Освоен полный технологический цикл изготовления отливок.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- отливки из серийных и новых магниевых и алюминиевых сплавов различной номенклатуры по передаваемой или изготавливаемой оснастке – ВМЛ18, ВМЛ20, ВМЛ25, ВМЛ26, АЛ4МС, ВАЛ20, ВАЛ16;
- противопригарный присадочный материал для песчано-глинистых смесей – ВМ-У.

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

на правах рекламы

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

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru