

№1
(143)
2025

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 1 (143) январь 2025

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (НИЦ «Курчатовский институт»)

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт»)

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 (МГТУ им. Н.Э. Баумана)
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

Севальнев Г.С., Ульянов Е.И., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Особенности формирования диффузионных слоев в экономнолегированной высокоазотистой конструкционной стали при вакуумной цементации

3

Легкие сплавы

Пантелеев М.Д., Бондаренко С.В., Антипов К.В., Свиридов А.В. Свариваемость жаропрочного алюминиевого сплава В-1213

16

Швецова А.Н., Ерошкин С.Г. Исследование процесса насыщения водородом образцов титанового сплава типа ВТ14

26

Полимерные материалы

Лаврин М.А., Шошева А.Л., Эльдяева Г.Б. Исследование каталитического отверждения 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана

35

Композиционные материалы

Дворецкая Е.В., Потапов М.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Магнитосопротивление микроигл (Pr, Dy)(Fe, Co)B

46

Суджанская И.В., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. Параметры, влияющие на ионную проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия

60

Heat-resistant alloys and steels

Sevalnev G.S., Ulyanov E.I., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Formation features of diffusion layers in economically alloyed high-nitrogen structural steel during vacuum carburization

Light-metal alloys

Panteleev M.D., Bondarenko S.V., Antipov K.V., Sviridov A.V. Weldability of heat-resistant aluminum alloy V-1213

Shvetsova A.N., Eroshkin S.G. Research of the process of hydrogen saturation of samples of titanium alloy type VT14

Polymer materials

Lavrin M.A., Shosheva A.L., Eldyaeva G.B. Research of the 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane catalytic polymerization

Composite materials

Dvoretskaya E.V., Potapov M.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Magnetoresistance of microneedles (Pr, Dy)(Fe, Co)B

Sudzhanskaya I.V., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L., Shchegoleva N.E. Parameters affecting on the ionic conductivity of solid electrolytes based on cerium dioxide

Испытания материалов

Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Бурковская Н.П. Анализ химического состава интерметаллидных титановых орто-сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2

Медведев П.Н., Моисеева Н.С., Кочубей А.Я., Журавлева П.Л. Структурные факторы, определяющие применимость неразрушающего рентгеновского дифракционного метода оценки остаточных напряжений. Часть 1

Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Прогнозирование режимов формования препрегов для изделий авиационной техники

Material tests

74 **Dvoretskov R.M., Alekseev E.B., Karachevtsev F.N., Burkovskaya N.P.** Analysis of the chemical composition of intermetallic titanium ortho-alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2

87 **Medvedev P.N., Moiseeva N.S., Kochubey A.Ya., Zhuravleva P.L.** Structural factors determining applicability of the non-destructive X-ray diffraction method for assessing residual stress. Part 1

100 **Antyufeeva N.V., Bolshakov V.A.** Forecasting modes of molding prepregs for aircraft products

Научная статья

УДК 669.15

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-3-15

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ В ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ПРИ ВАКУУМНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Г.С. Севальнев¹, Е.И. Ульянов¹, К.В. Дульнев¹, Т.Г. Севальнева¹

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

Аннотация. Исследована кинетика диффузионного насыщения углеродом, формирования микроструктуры и твердости диффузионных слоев в экономнолегированной высокоазотистой конструкционной стали с различной концентрацией азота при вакуумной цементации. Установлено, что увеличение продолжительности технологического процесса с 1 до 4 ч приводит к повышению протяженности диффузионного слоя на 60–90 %, а увеличение концентрации азота в твердом растворе с 0,13 до 0,22 % (по массе) – к интенсификации процесса образования избыточных фаз и росту зоны со стабильной аустенитной структурой.

Ключевые слова: высокоазотистые стали, химико-термическая обработка, твердость, микроструктура, карбиды, нитриды, фазовый состав

Для цитирования: Севальнев Г.С., Ульянов Е.И., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Особенности формирования диффузионных слоев в экономнолегированной высокоазотистой конструкционной стали при вакуумной цементации // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-3-15.

Scientific article

FORMATION FEATURES OF DIFFUSION LAYERS IN ECONOMICALLY ALLOYED HIGH-NITROGEN STRUCTURAL STEEL DURING VACUUM CARBURIZATION

G.S. Sevalnev¹, E.I. Ulyanov¹, K.V. Dulnev¹, T.G. Sevalneva¹

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 kinetics of diffusion saturation with carbon, the formation of the microstructure and hardness of diffusion layers in economically alloyed high-nitrogen structural steel with different nitrogen concentrations during vacuum carburizing were studied. It was established that an increase in the time of the technological process from 1 to 4 hours leads to an increase in the length of the diffusion layer by 60–90 %, and an increase in the nitrogen concentration in the solid solution from 0,13 to 0,22 wt. % leads to an intensification of the process of formation of excess phases and an increase in the zone with a stable austenitic structure.

Keywords: high nitrogen steels, chemical heat treatment, hardness, microstructure, carbides, nitrides, phase composition

For citation: Sevalnev G.S., Ulyanov E.I., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Formation features of diffusion layers in economically alloyed high-nitrogen structural steel during vacuum carburization. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-3-15.

Введение

Стремительные темпы научно-технического прогресса приводят к необходимости разработки и конструирования нового технологического, исследовательского и испытательного оборудования с тяжело нагруженными узлами подвижных механизмов. В связи с этим возникает потребность в применении более высокопрочных и стойких к внешнему воздействию конструкционных материалов.

Одними из наиболее востребованных материалов в современном машиностроении являются конструкционные экономнолегированные стали мартенситного класса, которые обеспечивают комплекс высоких механических, триботехнических и контактно-усталостных характеристик при достаточно низкой стоимости и высокой технологичности производства полуфабрикатов [1–7].

Для современной промышленности перспективными материалами на основе железа являются конструкционные и коррозионностойкие стали, содержащие высокие концентрации азота в качестве легирующего элемента [8–14]. Легирование азотом мартенситной структуры наряду с высокими прочностными характеристиками позволяет обеспечить высокие значения ударной вязкости, относительного удлинения и других параметров пластичности. Существенным преимуществом перед конструкционными углеродистыми сталями является формирование мелкодисперсных избыточных фаз без их значительного укрупнения в процессе нагрева, что обеспечивает более высокий уровень триботехнических и контактно-усталостных характеристик при фрикционном взаимодействии.

Конструкционные стали типа 12Х2Н4А, 20Х3МВФ, ВКС-5, ВКС-7, ВКС-10 и др. [15–23], предназначенные для изготовления тяжело нагруженных элементов, таких как шестерни, зубчатые колеса и подшипники качения, подвергаются химико-термической обработке для обеспечения более высокого уровня износостойкости, контактной и изгибной выносливости при реализации контактно-усталостного воздействия. В качестве химико-термической обработки для данных сталей применяется цементация, в некоторых случаях – комбинация процессов цементации и азотирования. В ряде работ [16, 17, 19, 21] представлены результаты подробного изучения процессов формирования структуры и диффузионных слоев при газовой и вакуумной цементации этих сталей.

Для обеспечения высокой концентрации азота (превышающей равновесную) в конструкционные стали вводят легирующие элементы Cr, Mo, V, W, Mn, повышающие растворимость азота [9]. Кроме того, они являются достаточно сильными карбидообразующими элементами, увеличивающими твердость, износостойкость и контактную выносливость диффузионного слоя.

Углерод и азот в качестве легирующих элементов оказывают идентичное воздействие на упрочнение структуры. Однако азот обладает меньшим атомным радиусом и обеспечивает меньшую энергию дефектов упаковки при формировании конечной структуры в результате упрочняющей обработки. В связи с этим кинетика образования диффузионного слоя в таких сталях может существенно различаться. Предварительное азотирование высокоуглеродистых сталей положительно влияет на кинетику роста диффузионного слоя, увеличение доли избыточных фаз, а также позволяет обеспечить более высокий уровень износостойкости и контактной выносливости. В совокупности данные факторы обуславливают актуальность исследования кинетики диффузионного насыщения и морфологии образования избыточных фаз высокоазотистых конструкционных сталей.

В рамках данной работы исследована кинетика диффузионного насыщения и формирования структуры конструкционной высокоазотистой стали с различной концентрацией азота в процессе вакуумной цементации.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали образцы из экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой конструкционной стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота и хрома 0,13 и 2,9 % (по массе), а также 0,22 и 3,6 % (по массе) соответственно.

Расчетное содержание азота для данной стали с учетом открытой выплавки при нормальном атмосферном давлении составляет ~0,07 % (по массе). Общее содержание легирующих элементов в стали варьирует от 7 до 8 % (по массе). Для обеспечения высокой концентрации азота изначальную выплавку электродов без азота проводили в вакуумной индукционной печи с последующим электрошлаковым переплавом под избыточным давлением 30 ат (3 МПа). При этом основную концентрацию азота получали путем введения в расплав шихтовых материалов-азотоносителей – азотированного феррохрома ФХН-10.

Для исследования кинетики диффузионного насыщения и особенностей формирования диффузионного слоя из прутков вырезали образцы Ø30×15 мм. Химико-термическую обработку образцов из стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V проводили при температуре >900 °С в среде ацетилена в соответствии со следующей технологической схемой: нагрев до температуры цементации вместе с печью, введение насыщающей среды и выдержка при температуре с соотношением продолжительности стадий активного насыщения (τ_a) и диффузионного перераспределения (τ_n) 1:1. При соотношении 1:1 общая продолжительность технологического процесса вакуумной цементации составила 1; 2 и 4 ч.

Металлографическое исследование структуры диффузионного слоя проводили методом световой микроскопии с использованием оптического конфокального инвертированного микроскопа при увеличении ×100. Исследования проводили на металлографических шлифах, подвергнутых химическому травлению в реактиве «Ниталь» (4%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте).

Химический состав анализировали по толщине диффузионного слоя методом оптико-эмиссионной спектроскопии. Идентификацию структуры и фазового состава структурных составляющих проводили с применением электронной микроскопии в режиме вторичных и обратноотраженных электронов при рабочем увеличении ×2500 и ускоряющем напряжении 15 кВ с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа с использованием программного обеспечения.

Соединения и стехиометрический состав идентифицировали в соответствии с открытой базой существования химических соединений при нормальных условиях [24].

Объемное содержание избыточных фаз в диффузионном слое рассчитывали с помощью программы с открытым исходным кодом *imageJ* путем обработки пяти изображений с применением монохроматической бинаризации.

Дополнительное исследование фазового состава проводили путем рентгенофазового анализа на дифрактометре с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения модульной конструкции в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Дифрактограммы расшифровывали с применением встроенного программного обеспечения.

Для определения толщины формируемого диффузионного слоя исследовали распределение микротвердости в соответствии с ГОСТ 9450–76 на твердомере по методу Виккерса с нагрузкой 100 г (1 Н). По полученным значениям проводили аппроксимацию твердости поверхности и сердцевины, результатом которой являлась толщина диффузионного слоя после вакуумной цементации.

Для анализа кинетики диффузионного насыщения углеродом в процессе цементации и формирования толщины диффузионного слоя h в зависимости от продолжительности насыщения $\tau_{\text{общ}}$ при неизменной температуре технологического процесса

($T_{\text{нас}} = \text{const}$) определены кинетические коэффициенты диффузионного массопереноса k , зависящие от температуры, состава насыщаемого материала и насыщающей среды:

$$h = k\sqrt{\tau_{\text{общ}}}.$$

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

Результаты и обсуждение

В работах [10, 25, 26] показано, что кинетика диффузионного насыщения конструкционных высокоазотистых сталей с точки зрения формирования диффузионного слоя зависит от типа насыщающей среды: при азотировании диффузия ускоряется, при цементации – замедляется, при борировании – формируются нитробориды.

Металлографический анализ структур образцов после вакуумной цементации в течение 1; 2 и 4 ч при соотношении $\tau_a:\tau_n = 1:1$ представлен на рис. 1. Структура образцов с разной концентрацией хрома и азота имеет идентичный характер образования и включает зоны:

- с избыточными фазами, сформировавшимися в охрупчивающую сетку;
- со стабилизированной аустенитной структурой;
- с высокоуглеродистой мартенситной структурой.

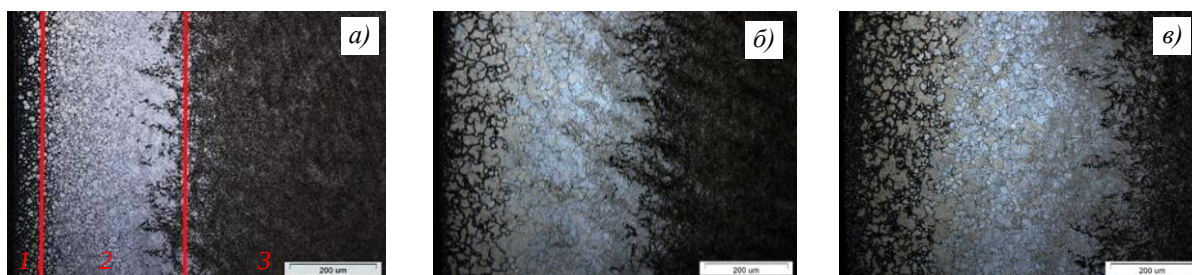


Рис. 1. Микроструктуры ($\times 100$) экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой конструкционной стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V после вакуумной цементации в течение 1 (а), 2 (б) и 4 ч (в). Выделены зоны с избыточными фазами, сформировавшимися в охрупчивающую сетку (1), со стабилизированной аустенитной (2) и высокоуглеродистой мартенситной структурой (3)

При увеличении продолжительности цементации протяженность зоны стабилизированной аустенитной структуры повышается. Для определения данной зависимости исследовано распределение микротвердости образцов по толщине диффузионного слоя (рис. 2).

Анализ результатов распределения микротвердости (рис. 2, а–в) показывает, что образцы, включающие 0,22 % (по массе) азота, обладают большей твердостью у поверхности (в среднем на 60–100 HV₁), чем образцы с содержанием азота 0,13 % (по массе). Это свидетельствует о более высокой плотности избыточных фаз у поверхности. Для оценки ширины зоны со стабильным аустенитом определили участки с твердостью меньше твердости сердцевины. Затем визуально сравнили ширину зоны с изображением микроструктуры диффузионного слоя. По результатам оценки (рис. 2, г) установлено, что при увеличении продолжительности цементации ширина зоны повышается практически линейно. При изменении концентрации азота с 0,13 до 0,22 % (по массе) прирост составляет ~30 %. Такое увеличение ширины свидетельствует

о повышении стабилизации аустенита за счет одновременного легирования твердого раствора углеродом и азотом.

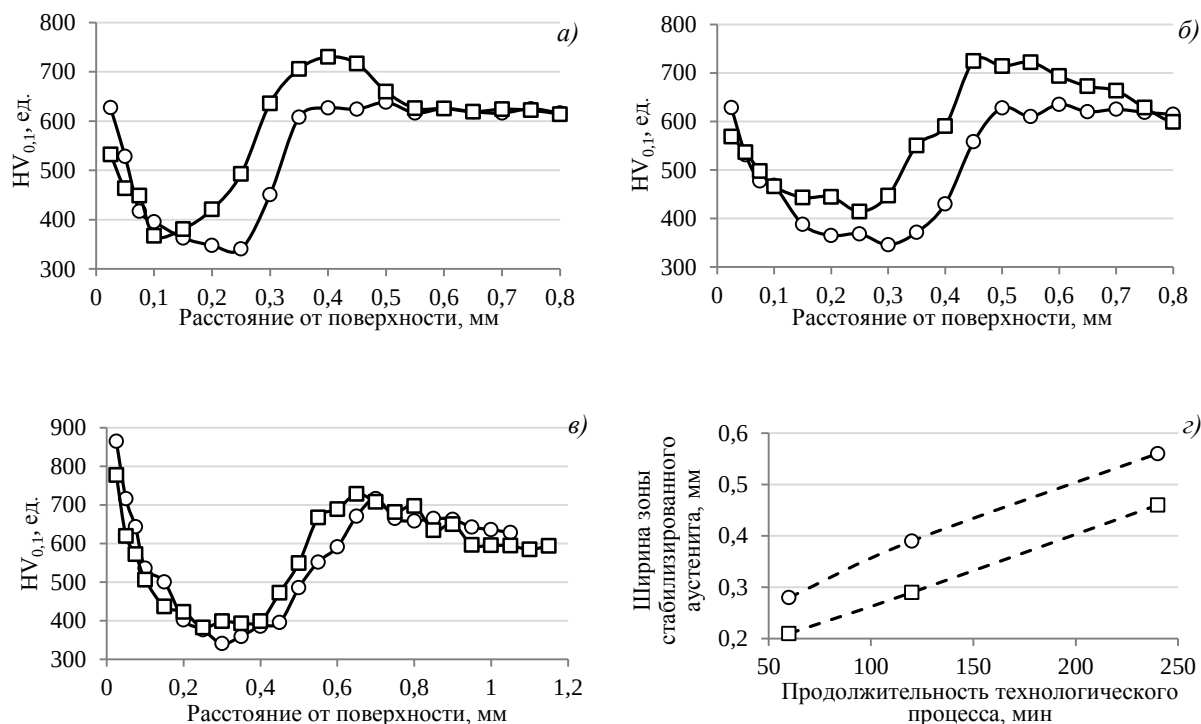


Рис. 2. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 (□) и 0,22 % (по массе) (○) после вакуумной цементации в течение 1 (а), 2 (б), 4 ч (в) и зависимость ширины аустенитной зоны от продолжительности технологического процесса (г)

Увеличение продолжительности вакуумной цементации с 1 до 4 ч приводит к повышению протяженности диффузионного слоя на 60–90 %. При этом образцы с меньшей концентрацией азота обладают более протяженным диффузионным слоем (на 18–23 %) при продолжительности насыщения 1 и 2 ч.

По результатам исследований микроструктуры методами электронной микроскопии и энергодисперсионного картирования (рис. 3) установлено, что крупными избыточными фазами в структуре диффузионного слоя являются карбиды хрома, легированные молибденом, а также мелкодисперсные нитриды ванадия. В соответствии с базой существования элементов [24], карбидами хрома, одновременно содержащими хром, углерод и молибден, могут являться соединения $\text{Cr}_{22}\text{MoC}_6$, $\text{Cr}_{21}(\text{MoC}_3)_2$ и $\text{Cr}_3(\text{MoC}_2)_2$. Однако для подтверждения стехиометрического состава необходимо провести дополнительные исследования. По результатам микрорентгеноспектрального анализа не удается установить стехиометрический состав исследуемых фаз, так как помимо искомых элементов обнаруживается большое количество элементов матрицы.

По результатам расшифровки дифрактограмм (рис. 4), полученных методом рентгенофазового анализа, установлено, что на поверхности диффузионного слоя формируется структура аустенита и мартенсита, образуется большое количество избыточных фаз, таких как карбиды Cr_{23}C_6 , нитриды ванадия VN, хрома Cr_2N и железа Fe_2N . При этом содержание нитридов хрома и ванадия при увеличении количества азота повышается.

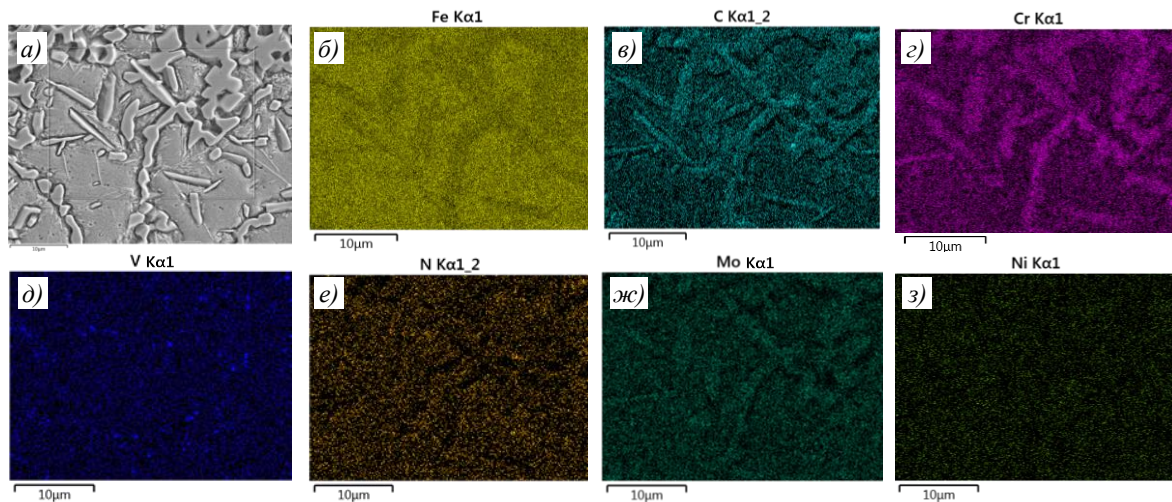


Рис. 3. Микроструктура (а) и энергодисперсионные спектры железа (б), углерода (в), хрома (г), ванадия (д), азота (е), молибдена (ж), никеля (з) в диффузионном слое высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V

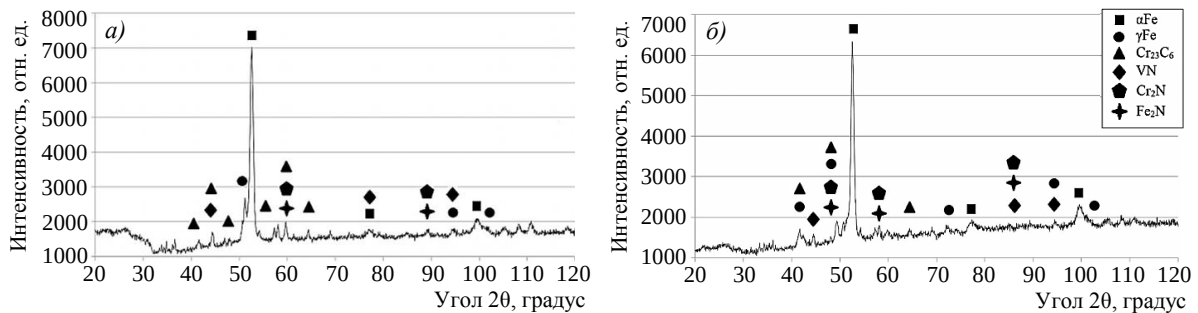


Рис. 4. Фазовый состав диффузионного слоя стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 (а) и 0,22 % (по массе) (б)

Для определения объемного содержания избыточных фаз в структуре диффузионного слоя на глубине 200 мкм изображения обрабатывали методом монохроматической бинаризации с дальнейшим расчетом черной и белой составляющей. Микроструктуры диффузионных слоев после обработки представлены на рис. 5. Выявлено, что:

- увеличение продолжительности вакуумной цементации с 1 до 4 ч приводит к повышению протяженности диффузионного слоя и доли избыточных фаз;
- увеличение концентрации азота с 0,13 до 0,22 % (по массе) в твердом растворе интенсифицирует процесс образования избыточных фаз.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что зависимость содержания избыточной фазы от продолжительности технологического процесса имеет параболический характер (рис. 6). В установленной зависимости реализуется достаточно высокий коэффициент детерминации: при концентрации азота 0,13 % (по массе) $R^2 = 0,9763$, при 0,22 % (по массе) – $R^2 = 0,9546$. При этом увеличение концентрации азота приводит к повышению содержания избыточных фаз.

Степень увеличения содержания избыточных фаз рассчитана через отношение объемных долей $V_{N0,22}/V_{N0,13}$ (рис. 7). По результатам расчета установлено, что при повышении продолжительности технологического процесса с 1 до 4 ч степень увеличения содержания избыточных фаз в зависимости от концентрации азота уменьшается с 1,7

до 1,3. Это свидетельствует о том, что эффект от высокой концентрации азота в твердом растворе наиболее сильно проявляется при непродолжительном насыщении и снижается при более длительном процессе.

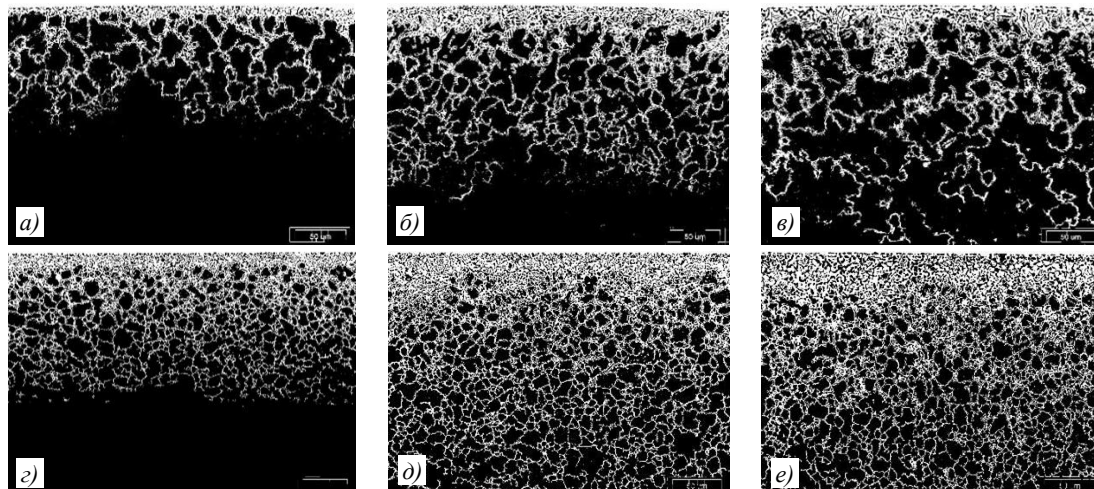


Рис. 5. Бинаризованное изображение микроструктуры диффузионного слоя стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 (а–в) и 0,22 % (по массе) (г–е) после вакуумной цементации в течение в течение 1 (а, г), 2 (б, д) и 4 ч (в, е)

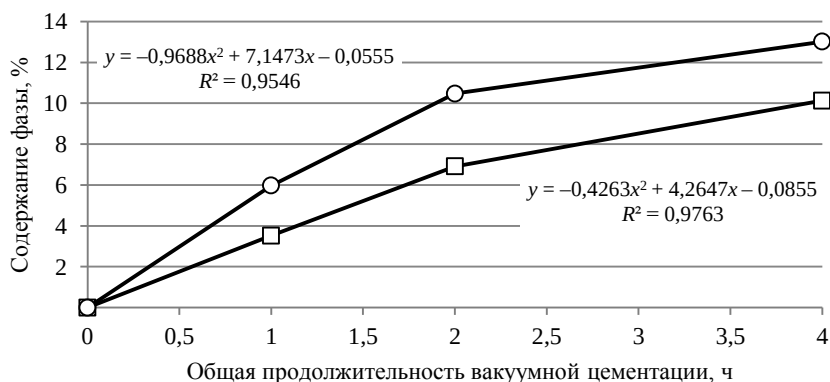


Рис. 6. Зависимость содержания избыточной фазы в диффузионном слое от продолжительности вакуумной цементации стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 (□) и 0,22 % (по массе) (○)

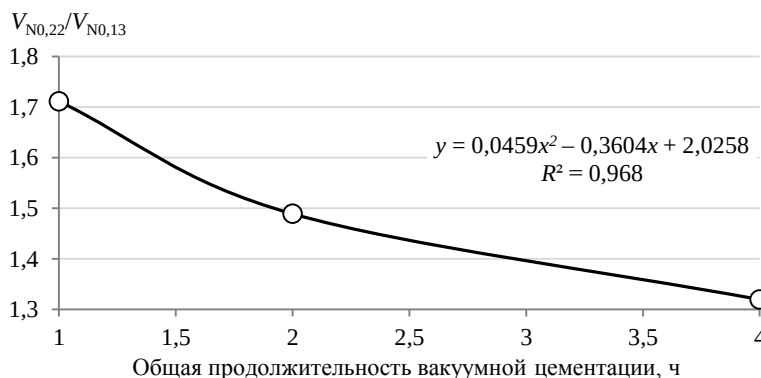


Рис. 7. Влияние продолжительности вакуумной цементации на соотношение объемных долей избыточных фаз стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V при концентрации азота 0,13 и 0,22 % (по массе)

Выявлено, что увеличение концентрации азота приводит к торможению диффузионных процессов (рис. 8) и снижению кинетического коэффициента с 0,576 до 0,501 мм/ч². Данный эффект является закономерным, так как увеличение содержания легирующих элементов в целом тормозит общую диффузию элементов внедрения при химико-термической обработке и рост диффузионного слоя. Анализ результатов предыдущих исследований [25, 26] позволил выявить тенденцию: при увеличении концентрации азота с 0,01 до 0,22 % (по массе) при неизменных концентрациях остальных легирующих элементов кинетический коэффициент диффузионного массопереноса снижается с 0,640 до 0,501 мм/ч². При этом зависимость имеет практически линейный характер (рис. 9).

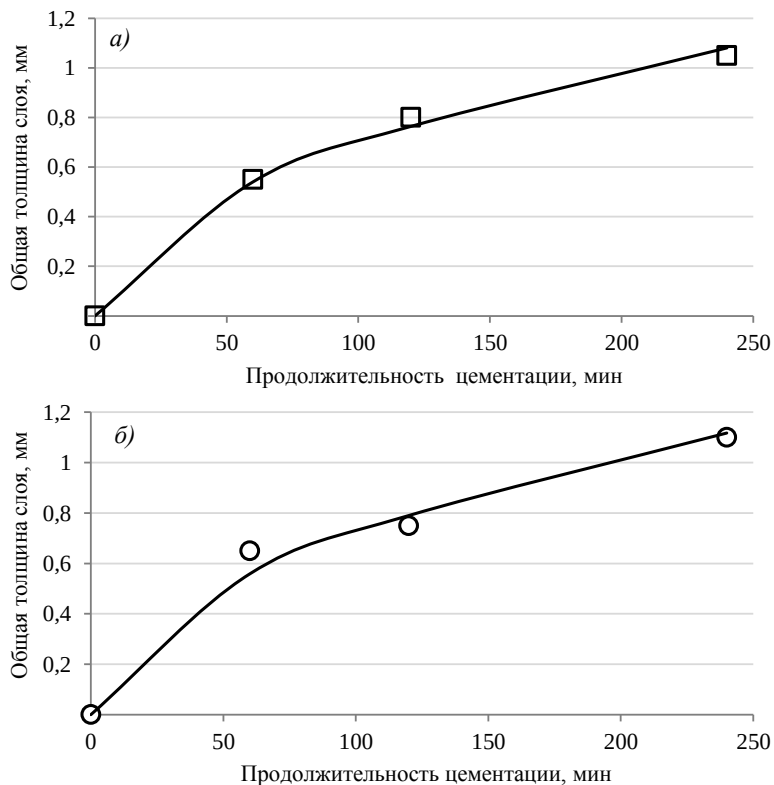


Рис. 8. Зависимость толщины диффузионного слоя в стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V от продолжительности вакуумной цементации при концентрации азота 0,13 (а) и 0,22 % (по массе) (б)

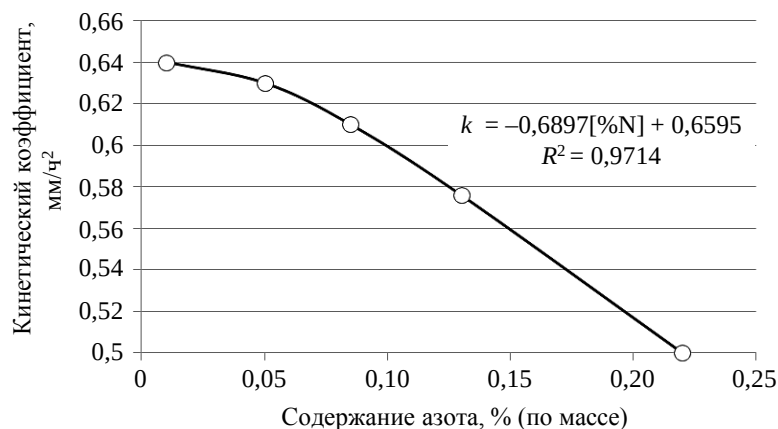


Рис. 9. Зависимость кинетического коэффициента от концентрации азота

Несмотря на то что при вакуумной цементации высокоазотистых конструкционных сталей системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 и 0,22 % (по массе) образуется карбидная сетка с крупными карбидными фазами, изменение режимов вакуумной цементации (соотношения продолжительности активной и пассивной стадий), а также последующая термическая обработка предположительно позволят обеспечить формирование более качественных диффузионных слоев с комплексом высоких характеристик.

Заключения

Высокопрочные конструкционные экономнолегированные высокоазотистые стали являются перспективными конструкционными материалами в современном машиностроении за счет комплекса высоких прочностных и пластических характеристик. По аналогии с высокопрочными углеродистыми конструкционными сталями мартенситного класса для тяжело нагруженных механизмов, работающих в условиях интенсивного изнашивания и контактной усталости, целесообразно применять упрочнение поверхности таких сталей методами химико-термической обработки. Однако кинетика диффузионного насыщения и формирования диффузионных слоев для высокоазотистых сталей малоизучена.

В рамках проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- применение вакуумной цементации приводит к образованию карбидной сетки с крупными карбидными фазами на основе хрома. Кроме того, в структуре диффузионного слоя присутствуют мелкодисперсные карбидные и нитридные фазы легирующих элементов;
- увеличение продолжительности вакуумной цементации с 1 до 4 ч обеспечивает повышение протяженности диффузионного слоя на 60–90 %. Образцы с меньшей концентрацией азота обладают более протяженным (на 18–23 %) диффузионным слоем при продолжительности насыщения 1 и 2 ч;
- увеличение концентрации азота в твердом растворе с 0,13 до 0,22 % (по массе) вызывает интенсификацию процесса образования избыточных фаз, повышение протяженности зоны со стабильным аустенитом в структуре диффузионного слоя. Степень увеличения доли избыточных фаз $V_{\text{N}0,22}/V_{\text{N}0,13}$ уменьшается с 1,7 до 1,3 при повышении продолжительности вакуумной цементации с 1 до 4 ч. Это свидетельствует о том, что высокие концентрации азота в твердом растворе оказывают наибольшее влияние при небольшой продолжительности насыщения;
- следствием изменения концентрации азота в твердом растворе с 0,01 до 0,22 % (по массе) является снижение кинетического коэффициента с 0,64 до 0,501 мм/ч², что подтверждает замедление процесса диффузионного массопереноса углерода при вакуумной цементации.

Исследования процесса вакуумной цементации высокоазотистых конструкционных сталей системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V с содержанием азота 0,13 и 0,22 % (по массе) показали, что во всех случаях образуется карбидная сетка, протяженность которой повышается с увеличением общей продолжительности технологического процесса. Данная сетка является браковочным признаком, однако повторный нагрев позволит ее растворить и обеспечить получение качественных диффузионных слоев.

Работа (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Костина М.В., Воробьев И.А., Галиахметов Т.Ш., Кудряшов А.Э. Крепежные изделия из новой азотсодержащей коррозионно-стойкой стали 05X16H5AB для высоконагруженных деталей как стратегия импортозамещения // Вестник машиностроения. 2023. № 3. С. 225–231. DOI: 10.36652/0042-4633-2023-102-3-225-231.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Севальнев Г.С., Востриков А.В., Нефедкин Д.Ю., Моисеенков В.В., Волков Р.Б., Ульянов Е.И. Исследование структуры, распределения карбидной фазы, твердости и триботехнических характеристик высокохромистых подшипниковых сталей мартенситного класса // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 02. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.
4. Митраков О.В., Яковлев Н.О., Якушева Н.А., Гриневиц А.В. Особенности разрушения стали 20ХГСН2МФА-ВД при испытании на вязкость разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 49–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56.
5. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Якушева Н.А. Высокопрочные конструкционные стали для деталей шасси перспективных изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9.
7. Арзамасов Б.Н. Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
8. Бакрадзе М.М., Вознесенская Н.М., Леонов А.В., Крылов С.А., Тонышева О.А. Разработка и исследование высокопрочной коррозионностойкой стали для деталей подшипников // Metallurg. 2019. № 11. С. 39–44.
9. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во «Проф. Марин Дринов», 1995. 272 с.
10. Востриков А.В., Севальнев Г.С., Банных И.О., Власов И.И., Романенко Ю.Н., Дульнев К.В. Эволюция микроструктуры, твердости и триботехнических свойств экономнолегированной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14.
11. Blinov V.M., Antsyferova M.V., Bannykh I.O. et al. Structure and Properties of High-Strength Low-Alloy Martensitic Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content // Russian Metallurgy (Metally). 2023. No. 6. P. 649–656.
12. Севальнев Г.С., Дульнев К.В., Банных И.О., Красуля А.А., Цих С.Г., Лукин Е.И. Исследование структуры и свойств диффузионных слоев после борирования сталей со сверхравновесным содержанием азота // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-17-29.
13. Лукин Е.И., Блинов В.М., Банных И.О. и др. Исследование влияния температуры закалки на структуру и механические свойства мартенситно-ферритной коррозионно-стойкой азотосодержащей стали 08X17H2AФ // Электрометаллургия. 2022. № 12. С. 2–14. DOI: 10.31044/1584-6781-2022-0-12-2-14.
14. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Алексеева М.С., Громов В.И. Влияние вакуумной химико-термической обработки на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
15. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. и др. Влияние ионно-плазменного азотирования и вакуумной цементации на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 // Машиностроение и компьютерные технологии. 2013. № 6. С. 391–402.

16. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. и др. Исследование износостойкости сталей ВКС-7 и ВКС-10 после вакуумной цементации и вакуумной нитроцементации // Машиностроение и компьютерные технологии. 2013. № 5. С. 345–356.
17. Семенов М.Ю., Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С. и др. Оптимизация технологических режимов вакуумной цементации зубчатых колес из теплостойкой стали ВКС-7 на основе расчетного метода проектирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 1. С. 27–30.
18. Semenov M.Y., Smirnov A.E., Ryzhova M.Y. Problems of Simulation of Carbon Mass Transfer from Low-Pressure Saturating Atmosphere into Steel // Metal Science and Heat Treatment. 2021. Vol. 63. No. 1-2. P. 101–105. DOI: 10.1007/s11041-021-00654-0.
19. Смирнов А.Е. Управление фазовым составом комплексно-легированных теплостойких сталей при вакуумной цементации и закалке // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 9 (783). С. 45–52.
20. Смирнов А.Е. Оптимизация технологических факторов вакуумной нитроцементации комплексно-легированных сталей мартенситного класса // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. № 2. С. 13–19.
21. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Оспенникова О.Г., Алексеева М.С., Громов В.И. Инженерия поверхности и эксплуатационные свойства азотированных конструкционных сталей. М.: ВИАМ, 2019. 600 с.
22. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Алексеева М.С. Особенности формирования структуры и трибологических свойств азотированных сталей и сплавов // Вестник научно-технического развития. 2017. № 7 (119). С. 3–17.
23. Севальнев Г.С., Нефедкин Д.Ю., Дружинина М.Э., Мосолов А.Н., Самойлова И.И., Максимов А.В. Кинетика диффузионного насыщения бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ при различных видах химико-термической обработки // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-3-14.
24. The Materials Project. URL: <http://www.next-gen.materialsproject.org> (дата обращения: 25.07.2024).
25. Гончаревская Д.А. Массоперенос азота и углерода в стали со сверхравновесной концентрацией азота при диффузионном насыщении // Будущее машиностроения России: XIII Всерос. конф. молодых ученых и специалистов (с международным участием): сб. докл. в 2 т. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020. Т. 1. С. 117–120.
26. Гончаревская Д.А. Химико-термическая обработка сталей со сверхравновесной концентрацией азота // Политехнический молодежный журнал. 2020. № 8 (49). С. 5. DOI: 10.18698/2541-8009-2020-8-636.

References

1. Kostina M.V., Vorobyov I.A., Galiakhmetov T.Sh., Kudryashov A.E. Fasteners from new nitrogen-containing corrosion-resistant steel 05X16N5AB for highly loaded parts as an import substitution strategy. *Vestnik mashinostroyeniya*, 2023, no. 3, pp. 225–231. DOI: 10.36652/0042-4633-2023-102-3-225-231.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Sevalnev G.S., Vostrikov A.V., Nefedkin D.Yu., Moiseenkov V.V., Volkov R.B., Ulyanov E.I. Study of the structure, distribution of carbide phase, hardness and tribotechnical characteristics of high-chromium bearing steels of the martensitic class. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 12, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.
4. Mitrov O.V., Yakovlev N.O., Yakusheva N.A., Grinevich A.V. Destruction features of steel 20XГCH2MФА-ВД during the fracture toughness test. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 49–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56.

5. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Yakusheva N.A. High-strength constructional steels for landing gears of perspective products of aircraft equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9.
7. Arzamasov B.N. *Materials Science*. Moscow: Publ. House of Bauman Moscow State Tech. Univ., 2008, 648 p.
8. Bakradze M.M., Voznesenskaya N.M., Leonov A.V., Krylov S.A., Tonysheva O.A. Development and Research of High-Strength Corrosion-Resistant Steel for Bearing Parts. *Metallurg*, 2019, no. 11, pp. 39–44.
9. Rashev Ts.V. *High-Nitrogen Steels. Pressure Metallurgy*. Sofia: Publ. House «Prof. Marin Drinov», 1995, 272 p.
10. Vostrikov A.V., Sevalnev G.S., Bannykh I.O., Vlasov I.I., Romanenko D.N., Dulnev K.V. Microstructure, hardness and tribotechnical properties evolution of economically alloyed high nitrogen martensitic steel. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14.
11. Blinov V.M., Antsyferova M.V., Bannykh I.O. et al. Structure and Properties of High-Strength Low-Alloy Martensitic Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2023, no. 6, pp. 649–656.
12. Sevalnev G.S., Dulnev K.V., Bannykh I.O., Krasulya A.A., Tsikh S.G., Lukin E.I. Investigation of the structure and properties of diffusion layers after boriding high nitrogen steels. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-17-29.
13. Lukin E.I., Blinov V.M., Bannykh I.O. et al. Study of the influence of hardening temperature on the structure and mechanical properties of martensitic-ferritic corrosion-resistant nitrogen-containing steel 08Kh17N2AF. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 12, pp. 2–14. DOI: 10.31044/1584-6781-2022-0-12-2-14.
14. Kuksenova L.I., Gerasimov S.A., Alekseeva M.S., Gromov V.I. Influence of vacuum chemical and thermal processing on wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
15. Gerasimov S.A., Kuksenova L.I., Lapteva V.G. et al. Effect of ion-plasma nitriding and vacuum carburizing on the wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Mashinostroenie i kompyuternye tekhnologii*, 2013, no. 6, pp. 391–402.
16. Gerasimov S.A., Kuksenova L.I., Lapteva V.G. et al. Study of wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels after vacuum carburizing and vacuum nitrocarburizing. *Mashinostroenie i kompyuternye tekhnologii*, 2013, no. 5, pp. 345–356.
17. Semenov M.Yu., Smirnov A.E., Fakhurtdinov R.S. et al. Optimization of technological modes of vacuum carburizing of gears made of heat-resistant steel VKS-7 based on the calculation method of design. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2015, no. 1, pp. 27–30.
18. Semenov M.Y., Smirnov A.E., Ryzhova M.Y. Problems of Simulation of Carbon Mass Transfer from Low-Pressure Saturating Atmosphere into Steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 63, no. 1–2, pp. 101–105. DOI: 10.1007/s11041-021-00654-0.
19. Smirnov A.E. Control of the phase composition of complex-alloyed heat-resistant steels during vacuum carburizing and quenching. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2020, no. 9 (783), pp. 45–52.
20. Smirnov A.E. Optimization of technological factors of vacuum nitrocarburizing of complex-alloyed martensitic steels. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2019, no. 2, pp. 13–19.
21. Gerasimov S.A., Kuksenova L.I., Lapteva V.G., Ospennikova O.G., Alekseeva M.S., Gromov V.I. *Surface engineering and performance properties of nitrided structural steels*. Moscow: VIAM, 2019, 600 p.

22. Gerasimov S.A., Kuksenova L.I., Alekseeva M.S. Features of the formation of the structure and tribological properties of nitrided steels and alloys. *Vestnik nauchno-tekhnicheskogo razvitiya*, 2017, no. 7 (119), pp. 3–17.
23. Sevalnev G.S., Nefedkin D.Y., Druzhinina M.E., Mosolov A.N., Samoylova I.I., Maksimov A.V. Kinetics of diffusion saturation of beryllium-containing steel VNS32-VI at various types of thermochemical treatment. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-3-14.
24. The Materials Project. Available at: <http://www.next-gen.materialsproject.org> (accessed: July 25, 2024).
25. Goncharevskaya D.A. Mass transfer of nitrogen and carbon in steel with super-equilibrium nitrogen concentration under diffusion saturation. *The future of mechanical engineering in Russia: XIII All-Rus. Conf. of Young Scientists and Specialists (with international participation)*: Coll. reports in 2 vols. Moscow: Publ. house of Bauman Moscow State Tech. Univ., 2020, vol. 1, pp. 117–120.
26. Goncharevskaya D.A. Chemical-thermal treatment of steels with super-equilibrium nitrogen concentration. *Politekhnicheskii molodezhnyi zhurnal*, 2020, no. 8 (49), p. 5. DOI: 10.18698/2541-8009-2020-8-636.

Информация об авторах

Севальнев Герман Сергеевич, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ульянов Егор Ильич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дульнев Константин Владимирович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Севальнева Татьяна Геннадьевна, инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

German S. Sevalnev, Head of Sector, Candidate of Science (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Egor I. Ulyanov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Konstantin V. Dulnev, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Tatiana G. Sevalneva, Engineer, Candidate of Science (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.09.2024.
The article was submitted 10.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 20.09.2024.

Научная статья

УДК 669.018.44:669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-16-25

СВАРИВАЕМОСТЬ ЖАРОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В-1213

М.Д. Пантелеев¹, С.В. Бондаренко¹, К.В. Антипов¹, А.В. Свиридов¹

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

Аннотация. Изложены ретроспектива и возможные перспективы применения жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 системы легирования Al–Cu–Mg. Обозначены общие проблемы свариваемости данного сплава. Проанализированы причины возникновения горячих трещин в сварных соединениях при различных видах сварки, детально рассмотрены подходы для их устранения. Исследована свариваемость жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 с применением присадочной проволоки Св-1217. Проведена оценка влияния сварочно-термического цикла на структуру и микротвердость материала.

Ключевые слова: жаропрочные алюминиевые сплавы, свариваемость, сварные соединения, горячие трещины, испытания жаропрочных алюминиевых сплавов, присадочная проволока

Для цитирования: Пантелеев М.Д., Бондаренко С.В., Антипов К.В., Свиридов А.В. Свариваемость жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-16-25.

Scientific article

WELDABILITY OF HEAT-RESISTANT ALUMINUM ALLOY V-1213

M.D. Panteleev¹, S.V. Bondarenko¹, K.V. Antipov¹, A.V. Sviridov¹

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 a retrospective and possible prospects for the application of the heat-resistant aluminum alloy V-1213 of the Al–Cu–Mg alloying system. The general problems of weldability of this alloy are indicated. The causes of hot cracks in welded joints during various types of welding are analyzed, and approaches for their elimination are considered in detail. The weldability of heat-resistant aluminum alloy V-1213 with the use of filler wire Sv-1217 has been studied. The influence of the welding-thermal cycle on the structure and microhardness of the material has been evaluated.

Keywords: heat-resistant aluminum alloys, weldability, welded joints, hot cracking, testing of heat-resistant aluminum alloys, filler wire

For citation: Panteleev M.D., Bondarenko S.V., Antipov K.V., Sviridov A.V. Weldability of heat-resistant aluminum alloy V-1213. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-16-25.

Введение

Для перспективных высокотехнологичных самолетов необходима непрерывная разработка новых прогрессивных материалов, которые соответствуют современным требованиям и достижениям науки и техники. Материалы, применяемые в авиационной отрасли должны обеспечивать специфичные и даже «взаимоисключающие» свойства – максимальную эксплуатационную надежность при минимальной массе. Поэтому необходимо постоянно развивать и исследовать материалы, основываясь на теоретических и практических знаниях. Так, благодаря низкой плотности, оптимальному комплексу необходимых эксплуатационных характеристик и технологичности основными конструкционными материалами для современной и перспективной авиационной техники остаются деформируемые сплавы на основе алюминия. В настоящее время непрерывно проводятся работы по совершенствованию их структуры, улучшению технологических и физико-механических свойств.

Сплавы системы Al–Cu–Mg широко применяются в авиационной технике: высокоресурсные – для обшивки фюзеляжа, низа крыла и элементов силового набора; жаропрочные – для зон, подвергаемых длительному эксплуатационному нагреву при повышенных температурах. Основным ресурсным сплавом, используемым для обшивки фюзеляжа и низа крыла, является серийный сплав 1163, наиболее распространенным сплавом с высокой жаропрочностью – серийный сплав АК4-1ч. Для повышения ресурсных и жаропрочных характеристик в сплавы, принадлежащие системе Al–Cu–Mg, вводят редкие и редкоземельные металлы (цирконий, скандий и др.). Известно, что введение серебра в качестве легирующего элемента в сплавы системы Al–Cu–Mg приводит к появлению Ω' -фазы при искусственном старении, что повышает жаропрочность, вязкость разрушения, прочностные свойства и другие характеристики.

При создании пассажирских сверхзвуковых самолетов большое значение придают их надежности и эффективности. Применение сплавов типа Д16, Д19, 1163, АК4 и АК4-1 относительно ограничено, поскольку в процессе сварки многие из этих сплавов образуют горячие трещины, что делает их ограниченно свариваемыми [1–10].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны новые сплавы, содержащие серебро в качестве легирующего элемента: В-1167 и В-1213 (аналогичные сплавам 1163 и АК4-1ч) [11, 12].

Расширение использования конструкционных жаропрочных сплавов системы Al–Cu–Mg в качестве материалов для сверхзвуковых самолетов требует большего изучения их свариваемости с применением методов сварки плавлением и сварки в твердой фазе [11–17]. Так, при проектировании планера таких самолетов особое внимание уделяется его весовой эффективности и жаропрочности. Предъявляемые повышенные требования к разрабатываемому летательному аппарату обусловлены рациональным выбором основного металла и технологий его соединения. Так, улучшение экономических показателей эксплуатации обеспечивается применением современных технологий сварки, что позволяет уменьшить трудоемкость изготовления конструкций, увеличить их ресурс, коэффициент использования металла и весовую эффективность [17–22].

Материалы и методы

В качестве образцов использовали листовые полуфабрикаты из жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 толщиной 3 мм в состоянии полной термической обработки Т1. В качестве присадочных материалов выбраны проволоки марок Св-АМг6, Св-1177 и Св-1201 диаметром 1,6 мм. Перед началом процесса сварки поверхности заготовок подвергали химическому травлению.

Для оценки трещиностойкости по ГОСТ 26389–84 проводили испытания серии образцов стандартного размера (50×50 мм), сваренных поочередно автоматической аргоно-дуговой электрической сваркой, при дискретно варьируемой скорости растяжения. Критерий сравнения, который определяет склонность к образованию горячих трещин, – критическая скорость растяжения $V_{кр}$. Во время экспериментов постепенно увеличивали относительное перемещение сварочных кромок и, соответственно, скорость деформации, что приводило к образованию горячих трещин. По трем минимальным скоростям, после которых появлялись трещины, рассчитывали среднее арифметическое значение, что и считалось параметром $V_{кр}$. Оценку трещиностойкости проводили на образцах, выполненных с использованием присадочной проволоки и без нее.

Подготовку поверхностей перед сваркой трением с перемешиванием (СТП) осуществляли химическим травлением. Для СТП применяли инструмент с диаметром заплечика 10 мм, сварку проводили на подкладке из стали.

Автоматическую аргоно-дуговую электрическую сварку (ААрДЭС) осуществляли на комплексе дуговой сварки, оснащенный источником питания сварочной дуги, с максимальным током 450 А. Подготовку поверхностей перед сваркой осуществляли путем химического травления и шабрения кромок согласно ПИ 1.4.1555–2000 «Сварка дуговая алюминиевых и магниевых сплавов в среде инертных газов».

Для осуществления процесса лазерной сварки использовали специальный кондуктор с медной подкладкой с канавкой и отверстиями для подачи защитного газа. Аргон подавали локально через трубчатое сопло, что позволяло эффективно защитить зону сварки от воздействия окружающей среды и предотвратить окисление металла.

Лазерную сварку (ЛС) проводили на роботизированном комплексе лазерной гибридной сварки мощностью до 8 кВт. Технологические параметры процесса ЛС, такие как скорость сварки ($V_{св}$), мощность лазерного луча ($W_{л}$), скорость подачи присадочной проволоки ($V_{прис}$), положение фокального пятна и траектория перемещения, задавали в управляющей программе комплекса. Формирование проплава и усиления сварного шва при ЛС оценивали по ГОСТ EN 4678–2016.

При СТП отработывали следующие параметры: скорость вращения инструмента (ω) и скорость сварки ($V_{св}$). Угол наклона инструмента был фиксированным и составлял 2,5 градуса. Отработку режимов СТП проводили в зависимости от степени тепловложения в свариваемый металл, выраженной коэффициентом тепловложения K_t (об/мм), который равен отношению скорости вращения к скорости сварки.

Для проведения металлографического исследования изготовили поперечные микрошлифы, взятые от каждого образца. Травление проводили в реактиве Келлера по МР 21-31–85. Исследование макроструктуры образцов осуществляли на бинокулярном микроскопе, микроструктуры – на металлографическом оптическом микроскопе при увеличении ×50. Далее определяли микротвердость сварных соединений, которую измеряли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6705-1–2007. При проведении измерений применяли нагрузку на индентор, равную 9,8 Н (HV1).

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

Результаты и обсуждение

Бездефектное образование сварных соединений без применения присадочных материалов маловероятно, что подтвердилось проведенными испытаниями по ГОСТ 26389–84.

Применение присадочных материалов для повышения показателя свариваемости необходимо, так как критическая скорость растяжения при сварке без присадочной проволоки не превышает 0,6 мм/мин. Применение присадок марок Св-АМг6, Св-1177 и Св-1201 позволяет повысить значение показателя $V_{кр}$ до 1,9; 2,5 и 3,4 мм/мин соответственно. В связи с этим исследования механических характеристик проводили с присадками Св-1177 и Св-1201, так как они обеспечили более высокие значения $V_{кр}$.

Дальнейшую оценку свариваемости методами ААрДЭС, ЛС и СТП проводили при исследовании микроструктуры, микротвердости и механических характеристик сварных соединений, тем самым реализовав комплексный подход к оценке свариваемости сплава В-1213.

Проведено сравнительное металлографическое исследование трех сварных образцов, выполненных с использованием различных методов сварки: ААрДЭС, ЛС и СТП.

Внешний вид и макроструктура образцов приведены на рис. 1.

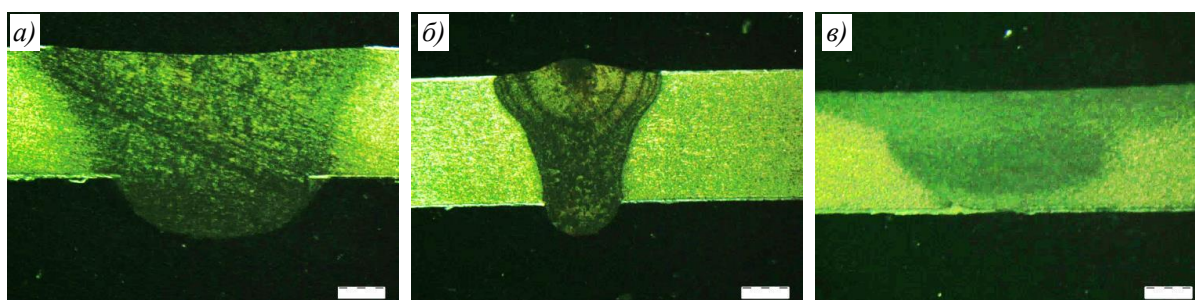


Рис. 1. Макроструктура сварных образцов, выполненных автоматической аргоно-дуговой электросваркой (а), лазерной сваркой (б) и сваркой трением с перемешиванием (в)

Микроструктура центральной части сварного шва образца, выполненного ААрДЭС, представляет собой полиэдрические зерна размером от 105 до 128 мкм и не носит дендритный характер. Отсутствие дендритов обусловлено небольшим влиянием градиента температур при данном виде сварки (рис. 2).

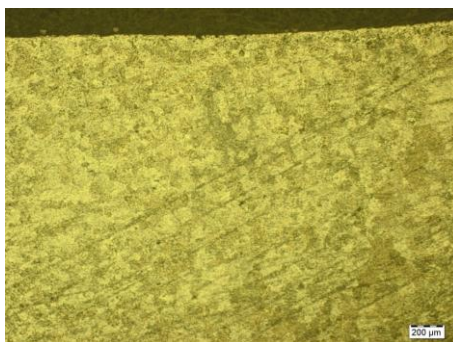


Рис. 2. Микроструктура ($\times 50$) сварного шва образца, выполненного методом аргоно-дуговой электросварки

Структура сварного шва со стороны линии сплавления представляет собой полиэдрические зерна, совпадающие по размеру с зерном в центральной части сварного шва. Микроструктура линии сплавления характеризуется мелким зерном размером от 10 до 62 мкм. Подобная структура возникает в результате наиболее высокой скорости кристаллизации. Ширина линии сплавления составляет ~ 300 мкм (рис. 3). В зоне

термического влияния (ЗТВ) наблюдается укрупнение размера зерна по сравнению с размером зерен в зоне линии сплавления. Величина зерен в ЗТВ составляет до 104 мкм и практически совпадает с размером зерен основного материала образца – от 95 до 100 мкм (рис. 4).

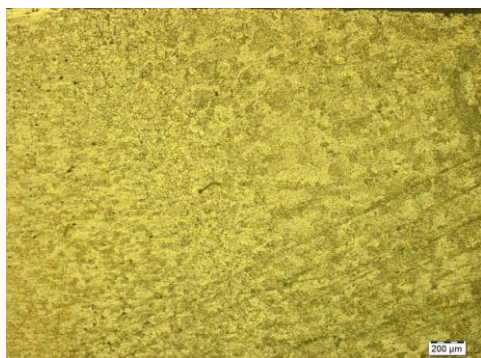


Рис. 3. Микроструктура ($\times 50$) зоны термического влияния образца, выполненного методом аргоно-дуговой электросварки



Рис. 4. Микроструктура ($\times 50$) основного материала

Макро- и микроструктура сварного шва образца, выполненного методом ЛС, характеризуется градиентным распределением дендритов и зерен, формирующих сварной шов (рис. 1, б и рис. 5). В поперечном сечении шлифа в верхней части шва наблюдаются «чешуйки» изотермы кристаллизации. По сечению сварного шва присутствуют четко выраженные изотермы кристаллизации, отражающие импульсный режим воздействия лазерного луча на структуру свариваемого материала.

В центральной верхней части сварного шва наблюдается укрупнение зерен до 209 мкм, что обусловлено более длительным воздействием повышенных температур в этой части сварного соединения. В периферийной части сварного шва от линии сплавления формируется дендритная структура с ориентацией в направлении кристаллизации, размер отдельных дендритов составляет от 110 до 156 мкм (рис. 5).

Линия сплавления характеризуется мелкозернистой структурой с размером зерен от 21 до 47 мкм. Формирование сверхмелкого зерна возникает по причине прерывистого (импульсного) воздействия лазерного луча, приводящего к дроблению зерен при вторичной рекристаллизации (рис. 6). В ЗТВ также наблюдается укрупнение зерна до 101 мкм, аналогичное тому, которое наблюдалось на предыдущем образце.

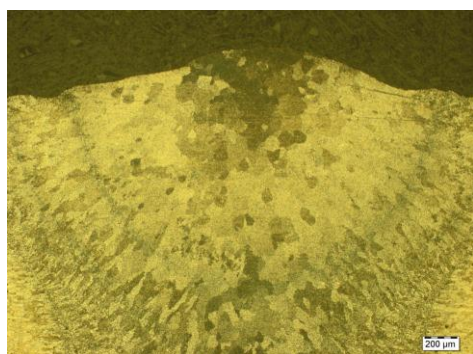


Рис. 5. Микроструктура ($\times 50$) сварного шва образца, выполненного методом лазерной сварки

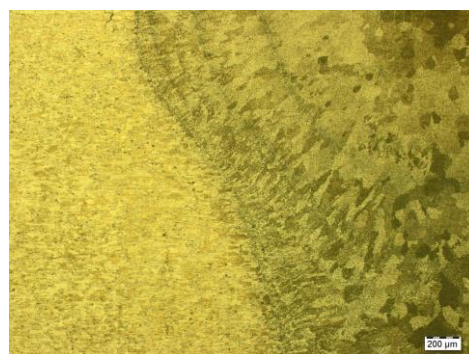


Рис. 6. Микроструктура ($\times 50$) зоны термического влияния и линии сплавления образца, выполненного методом лазерной сварки

Микроструктура зоны сварного шва образца, выполненного методом СТП, – равноосная мелкозернистая с размером зерен от 10 до 29 мкм, которые сформировались в результате термдеформационного воздействия сварочного инструмента и последующего процесса динамической рекристаллизации, протекающего в зоне сварного шва при СТП. В центре (ядре) сварного шва зерна ориентированы в направлении деформации (по круговым линиям), таким образом сформирована так называемая «луковичная» структура, обусловленная перемешивающим воздействием наконечника инструмента на материал (рис. 7).



Рис. 7. Микроструктура ($\times 50$) центральной части сварного шва образца, выполненного сваркой трением с перемешиванием

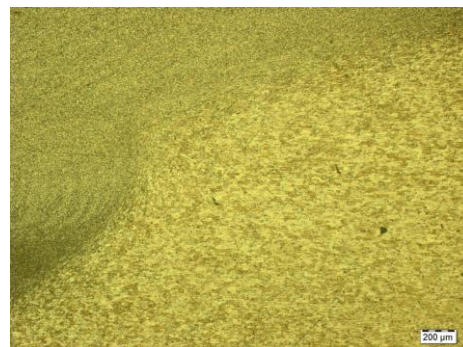


Рис. 8. Микроструктура ($\times 50$) зоны термического влияния и следов остаточной деформации образца, выполненного сваркой трением с перемешиванием

В периферийной части сварного шва наблюдается переход от «луковичной» части сварного шва к границе зоны перемешивания. В ЗТВ наблюдается измельчение зерна, а также присутствуют следы остаточной деформации, вызванной воздействием инструмента. При этом внешний вид следов остаточной деформации отражает направление действия сварочного инструмента – сонаправленное (рис. 7) и противоположное (рис. 8). Мелкозернистая структура – зона перехода от зоны перемешивания в основной материал образца.

Для оценки влияния сварочно-термического цикла на шлифах сварных соединений (выполненных ААрДЭС, ЛС и СТП) проводили замеры микротвердости и определили ее распределение. Измерения проводили по центральной линии (на середине толщины); нулевая точка находилась в центре шва, поэтому микротвердость имела симметричный характер распределения (рис. 9).

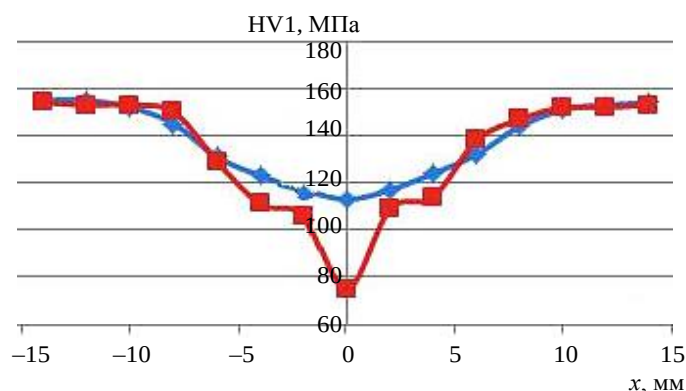


Рис. 9. Распределение микротвердости сварных соединений жаропрочного алюминиевого сплава В-1213, выполненных лазерной сваркой (■) и сваркой трением с перемешиванием (◆)

Установлено, что ширина ЗТВ сварных соединений сплава В-1213 составляет ~10 мм при воздействии СТП и ~8 мм при воздействии ЛС, что обусловлено более жестким термическим циклом при ЛС.

Уменьшение скорости сварки или увеличение сварочного тока приводит к образованию горячих трещин по зоне сплавления. По результатам проведенного рентгенографического контроля сварных соединений выбран режим, обеспечивающий отсутствие недопустимых дефектов.

Отработаны диапазоны параметров ЛС стыковых соединений, обеспечивающие при проведении визуального контроля отсутствие дефектов, характерных для этого вида сварки в случае полного проплавления свариваемых заготовок. При режиме ЛС сплава В-1213 с присадочной проволокой Св-1177 коэффициент разупрочнения равен 0,75 при уровне пластичности ~50 градусов. Применение присадочной проволоки Св-1201 позволяет не только повысить коэффициент разупрочнения с 0,75 до 0,81, но и пластичность до 54 градусов (см. таблицу).

Свойства образцов сварных соединений, выполненных ААрДЭС, ЛС и СТП, жаропрочного алюминиевого сплава В-1213 в поперечном направлении

Режим сварки	σ_B , МПа*	$\sigma_{B.св}/\sigma_B$	α , градус*
ААрДЭС (присадка Св-1177)	<u>300–325</u> 310	0,65	<u>66–78</u> 72
ААрДЭС (присадка Св-1201)	<u>290–380</u> 330	0,7	<u>66–90</u> 83
ЛС (присадка Св-1177)	<u>345–375</u> 355	0,75	<u>46–53</u> 50
ЛС (присадка Св-1201)	<u>340–470</u> 385	0,81	<u>51–57</u> 54
СТП с коэффициентом тепловложения $K_T = 3$ об/мм	<u>365–405</u> 380	0,80	<u>61–65</u> 63
СТП с коэффициентом тепловложения $K_T = 2,3$ об/мм	<u>375–385</u> 380	0,80	<u>62–66</u> 64

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

Выбраны режимы СТП сплава В-1213, обеспечивающие уровень прочности сварных соединений 0,8 от прочности основного металла на режимах с коэффициентом K_T от 2,3 до 3 об/мм при равном уровне пластичности.

Заключения

Жаропрочные алюминиевые сплавы используются во многих отраслях промышленности. Благодаря высоким уровням технологических и эксплуатационных свойств данные сплавы широко применяют в наукоемких производствах во всем мире. Свариваемость, как основной критерий технологичности, имеет ключевое значение для дальнейшего развития сфер их применения. Так, исследование свариваемости сплава В-1213 показало необходимость применения присадочных материалов. Критическая скорость растяжения при сварке без использования присадок для всех изученных сплавов имеет достаточно низкие значения (от 0,6 мм/мин), т. е. сплав В-1213 можно отнести к группе ограниченно свариваемых в связи с высокой склонностью к образованию горячих трещин. Применение присадочных проволок марок Св-АМг6 и Св-1177 позволяет повысить значение показателя $V_{кр}$ до 1,9 и 2,5 мм/мин соответственно. Наиболее высокое значение $V_{кр} = 3,4$ мм/мин достигается при применении присадочной проволоки марки Св-1201.

Для сплава В-1213 отработаны и выбраны режимы ААрДЭС, ЛС и СТП. Установлено, что при ААрДЭС наблюдается наиболее низкий уровень прочности сварных соединений ($\sigma_{в.св}/\sigma_{в} = 0,65-0,7$) и наиболее высокая пластичность (72–83 градуса), что обусловлено широкой зоной сварного шва с литой структурой и разупрочнением от интенсивного воздействия термического цикла сварки.

В сварном шве, выполненном СТП, отсутствует характерная для способов сварки плавлением литая зона, а формируется более однородная мелкозернистая равноосная структура, что в сочетании с низким тепловложением при СТП обуславливает высокие прочностные характеристики. Так, методы ЛС и СТП обеспечивают сопоставимые показатели прочности (до 0,81) и пластичности (до 64 градусов).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 24–29.
3. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. и выставки «Алюминий–21. Сварка и пайка». СПб.: Алусил-МВиТ, 2012. Ст. 08.
4. Шеметев Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение: учеб. пособие. СПб.: СПбПУ, 2012. Ч. 1. 155 с. URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/2747.pdf/view> (дата обращения: 10.07.2024).
5. Антипов В.В., Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Изготовление и испытание сварных панелей фюзеляжа из жаропрочных алюминиевых сплавов 1151 и В-1213 // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 03. URL: www.viam-works.ru (дата обращения: 10.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-33-42.
6. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
7. Чирков Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Cu // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 11–19.
8. Якушин Б.Ф., Макаров Э.Л. Теория свариваемости сталей и сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 487 с.
9. Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А., Одинцов Н.С. Живучесть сварных конструкций элементов фюзеляжа из алюминий-литиевого сплава В-1469 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.07.24). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-25-35.
10. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // Journal Material Science Engineering. 2005. Vol. 50. P. 1–78.
11. Пантелеев М.Д., Свиридов А.В., Скупов А.А. Особенности сварки жаропрочных алюминиевых сплавов В-1213 и 1151 // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 03. URL: <http://www.viamworks.ru>. (дата обращения: 10.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-28-38.
12. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.

13. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
14. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 157–167.
15. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 167–182.
16. Nikulin I., Kipelova A., Gazizov M. et al. Novel Al–Cu–Mg–Ag alloy for high temperature applications // 12-th ICAA. Yokohama, 2010. P. 2303–2308.
17. Телешов В.В., Андреев Д.А. Влияние химического состава на структуру, механические свойства и характеристики трещиностойкости прессованных сплавов системы Al–Cu–Mg–Ag–X_i в состоянии T1 // Технология легких сплавов. 2013. № 4. С. 20–29.
18. Григорьев М.В., Антипов В.В., Вахромов Р.О., Сенаторова О.Г., Овсянников Б.В. Структура и свойства слитков из сплава системы Al–Cu–Mg с микродобавками серебра // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С. 3–6.
19. Сплав на основе алюминия и изделие, выполненное из него: пат. 2278179 Рос. Федерация; заявл. 21.12.04, опубл. 20.06.06.
20. De Geuser F., Bley F., Deschamps A. Early stage of Ω phase precipitation in Al–Cu–Mg–Ag observed in situ with and without applied stress by small angle X-ray scattering // 12-th ICAA. Yokohama, 2010. P. 475–480.
21. Wang S.B., Chen J.H., Yin M.J. et al. Double-atomic-wall-based dynamic precipitates of the early-stage S-phase in Al–Cu–Mg alloys // Acta Materialia. 2012. Vol. 60. No. 19. P. 6573–6580.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
2. Fridlyander I.N. Modern aluminum, magnesium alloys and composite materials based on them. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2002, no. 7, pp. 24–29.
3. Kablov E.N., Lukin V.I., Ospennikova O.G. Promising aluminum alloys and technologies for their joining for aerospace products. *Reports of the 2nd Int. Conf. and Exhibition «Aluminum–21. Welding and Soldering»*. St. Petersburg: Alusil-MViT, 2012, art. 08.
4. Shemetev G.F. *Aluminum alloys: compositions, properties, application*: textbook. St. Petersburg: SPbPU, 2012, part 1, 155 p. Available at: <https://elibrary.spbstu.ru/dl/2747.pdf/view> (accessed: July 10, 2024).
5. Antipov V.V., Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Heat-resistant aluminum alloys 1151 and B-1213 welded fuselage panels fabrication and testing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 10, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-33-42.
6. Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu., Romanenko V.A. Modern aluminum and aluminum-lithium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-195-211.
7. Chirkov E.F. Weakening rate under heating is the evaluation criterion of heat resistance of Al–Cu–Mg and Al–Cu structural alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 5, pp. 11–19.
8. Yakushin B.F., Makarov E.L. *Theory of weldability of steels and alloys*. Moscow: Publ. house of MSTU im. N.E. Bauman, 2018, 487 p.
9. Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A., Odintsov N.S. Aluminum-Lithium alloy V-1469 welded fuselage constructions survivability. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 10, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-25-35.
10. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing. *Journal Material Science Engineering*, 2005, vol. 50, pp. 1–78.

11. Panteleev M.D., Sviridov A.V., Skupov A.A. Welding features of heatresistant aluminum alloys, alloy V-1213 and 1151. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 10, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-28-38.
12. Kablov E.N., Kuttyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 10, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
13. Kablov E.N. Aerospace Materials Science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
14. Antipov V.V. Strategy of development of titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 157–167.
15. Antipov V.V., Senatorova O.G., Tkachenko E.A., Vahromov R.O. Aluminum deformable alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 167–182.
16. Nikulin I., Kipelova A., Gazizov M. et al. Novel Al–Cu–Mg–Ag alloy for high temperature applications. *12-th ICAA*. Yokohama, 2010, pp. 2303–2308.
17. Teleshov V.V., Andreev D.A. Influence of chemical composition on the structure, mechanical properties and crack resistance characteristics of pressed alloys of the Al–Cu–Mg–Ag–X_i system in the T1 state. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2013, no. 4, p. 20–29.
18. Grigorev M.V., Antipov V.V., Vakhromov R.O. et al. Structure and properties of ingots from Al–Cu–Mg system alloy with silver microadditives. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 3, pp. 3–6.
19. *An aluminum-based alloy and a product made from it*: pat. 2278179 Rus. Federation; appl. 21.12.04, publ. 20.06.06.
20. De Geuser F., Bley F., Deschamps A. Early stage of Ω phase precipitation in Al–Cu–Mg–Ag observed in situ with and without applied stress by small angle X-ray scattering. *12-th ICAA*. Yokohama, 2010, pp. 475–480.
21. Wang S.B., Chen J.H., Yin M.J. et al. Double-atomic-wall-based dynamic precipitates of the early-stage S-phase in Al–Cu–Mg alloys. *Acta Materialia*, 2012, vol. 60, no. 19, pp. 6573–6580.

Информация об авторах

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

Бондаренко Сергей Валентинович, ведущий специалист, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Антипов Константин Валерьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Свиридов Александр Владимирович, заместитель начальника НИО, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 30.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.09.2024.
The article was submitted 30.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 24.09.2024.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-26-34

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ТИПА VT14

А.Н. Швецова¹, С.Г. Ерошкин¹

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

Аннотация. *Широкое применение деталей из титановых сплавов в авиационной промышленности и необходимость обеспечения высокого качества их изготовления привели к необходимости разработки новых стандартных образцов для определения и контроля содержания водорода в титановых сплавах. В работе исследованы процессы наводороживания образцов из титанового сплава типа VT14 методом травления в солянокислом растворе в присутствии ионов фтора и методом электрохимического травления. Изготовлен материал заготовок стандартных образцов предприятия с различным содержанием водорода. Измерения содержания водорода в титановых сплавах проведены с применением метода эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением спектра.*

Ключевые слова: *определение водорода, спектральный метод анализа, стандартные образцы, водород в титане, химическое и электрохимическое травление*

Для цитирования: Швецова А.Н., Ерошкин С.Г. Исследование процесса насыщения водородом образцов титанового сплава типа VT14 // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-26-34.

Scientific article

RESEARCH OF THE PROCESS OF HYDROGEN SATURATION OF SAMPLES OF TITANIUM ALLOY TYPE VT14

A.N. Shvetsova¹, S.G. Eroshkin¹

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 wide application of titanium alloy parts in the aviation industry and the need to ensure high quality of their manufacture have led to necessity of the developing of new standard samples for determining and controlling the hydrogen content in titanium alloys. In this work the processes of hydrogenation of titanium alloy samples of the VT14 type by etching in a hydrochloric acid solution in the presence of fluorine ions and by electrochemical etching were studied. The material of standard sample blanks of the enterprise with different hydrogen content was manufactured. The hydrogen content in titanium alloys was measured using the emission spectral analysis method with spark excitation of the spectrum.*

Keywords: *hydrogen determination, spectral analysis method, standard samples, hydrogen in titanium, chemical and electrochemical etching*

For citation: Shvetsova A.N., Eroshkin S.G. Research of the process of hydrogen saturation of samples of titanium alloy type VT14. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-26-34.

Введение

В авиационной промышленности контроль содержания водорода в титановых сплавах является важным этапом при производстве и изготовлении деталей из таких сплавов [1–3]. Высокопрочные титановые сплавы применяются в производстве таких ответственных и нагруженных деталей авиационной техники, как промежуточные кольца компрессора, диски [4], рабочие и направляющие лопатки газотурбинных двигателей [5, 6], элементы планера. Высокое содержание водорода может привести к водородному охрупчиванию, появлению различных дефектов материала [7] и, как следствие, к ухудшению эксплуатационных свойств. Контроль содержания водорода обеспечивает стабильность и надежность механических свойств материала, которые оказывают влияние на безопасность и долговечность конечного изделия [8]. Для определения содержания водорода в титановых сплавах применяют следующие методы: эмиссионный спектральный анализ, метод нагрева в токе инертного газа-носителя, метод вакуум-нагрева с масс-спектрометрической регистрацией водорода, масс-спектральный анализ и т. д. Спектральный метод анализа с искровым возбуждением спектра широко используется в лабораториях благодаря своей экономичности и простоте применения. Поэтому в связи с широким применением метода возникла необходимость в выпуске новых стандартных образцов для определения содержания водорода в титане и его сплавах с целью обеспечения контроля качества выпускаемой продукции из титана.

Применение метода эмиссионного спектрального анализа позволяет определять содержание водорода в титановых сплавах с пределом обнаружения от 0,0010 % (по массе). Принцип определения содержания водорода в титане основан на измерении интенсивности излучения линии водорода в спектре, возбужденном конденсированной искрой высокой мощности с образованием ионизированной плазмы, излучение которой через оптоволокно поступает в полихроматор, где разлагается в спектр дифракционной решеткой. Далее спектр регистрируется электронной системой с CCD-детекторами, передается в компьютер и обрабатывается с выдачей результата измерения.

Известно [9], что титановые сплавы склонны к наводороживанию и в зависимости от их фазового состава эта склонность различна. Она возрастает при легировании сплава β -стабилизирующими элементами, т. е. по мере увеличения в структуре количества β -фазы. Процесс травления с выделением водорода идет при химической обработке поверхности титановых сплавов для удаления окисленных слоев в растворах, содержащих серную, соляную, фтористоводородную кислоты и др., т. е. в растворах восстановительного типа. Водород в таких растворах адсорбируется на поверхности и диффундирует в металл тем глубже, чем больше в сплаве содержание β -стабилизирующего элемента. В работе [9] показано, что сплавы с α - и $(\alpha+\beta)$ -структурой, с содержанием β -фазы не более 12–14 % (сплавы типа BT1-0, BT5, BT5-1, OT4-1, BT20, BT6C, BT14 в отожженном состоянии и др.) при травлении в восстановительных растворах характеризуются лишь поверхностным наводороживанием на глубину, не превышающую 25–30 мкм. Сплавы с β - и $(\alpha + \beta)$ -структурой, с содержанием β -фазы более 14 % (сплавы типа BT14 в закаленном состоянии, BT3-1, BT16, BT22, BT23, BT15, BT30 и др.) при травлении в восстановительных растворах наводороживаются на значительную глубину, которая зависит от продолжительности травления и количества β -фазы в сплаве. В связи с вышеизложенным в качестве исходного материала стандартных образцов выбрали сплав типа BT14 с последующей термообработкой, так как он содержит >14 % β -фазы, которая в значительной степени необходима для поглощения водорода и обеспечения его однородности по всей глубине материала.

В нормативной документации [10] верхняя граница допустимого содержания водорода в различных марках титанового сплава находится в диапазоне от 0,003 до 0,015 % (по массе). Выпущенные ранее стандартные образцы (регистрационный № ГСО 1150-77/1153-77) с содержанием водорода 0,0016–0,0181 % (по массе) не доступны для приобретения в РФ, так как их выпуск прекращен. Поэтому разработка и выпуск стандартных образцов титановых сплавов для определения содержания водорода в вышеуказанных концентрациях являются актуальными.

Данная статья посвящена исследованию процесса насыщения водородом титанового сплава типа ВТ14 с применением метода травления в солянокислом растворе в присутствии ионов фтора и метода электрохимического травления. Цель работы – выбор метода и основных технологических параметров наводороживания для получения материала стандартных образцов состава с наиболее однородным распределением водорода.

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

Материалы и методы

В работах [11, 12] изучено влияние температуры отжига и закалки образцов из сплава ВТ14 на наводороживание при травлении в растворе 1,7 н. HCl + 40 г/л NaF при температуре 50 °С. Исследования показали, что термообработанные при температуре <700 °С образцы из сплава ВТ14 наводороживаются незначительно, а термообработанные при более высокой температуре – интенсивно поглощают водород в процессе травления. Это объясняется тем, что в отожженных образцах β-фаза частично сохраняется, что приводит к большему наводороживанию по сравнению с нетермообработанными образцами.

Степень насыщения титановых сплавов водородом также зависит от величины зерна в металле: чем мельче зерно, тем выше степень наводороживания. Неоднородность зернистой структуры материала может привести к неоднородности распределения водорода после насыщения как в объеме одного образца, так и между образцами. В связи с вышеизложенным перед наводороживанием произведен выравнивающий отжиг при температуре 830 °С в течение 3 ч с охлаждением на воздухе для получения равномерного зерна и сохранения β-фазы [13].

Насыщению водородом подвергали шесть образцов из сплава типа ВТ14 длиной 120 мм и диаметром 12 мм. Все образцы отобраны из одной плавки, химический состав исследуемых образцов следующий, % (по массе):

Al	Mo	V	Fe	Si	Zr
5,50	4,34	1,65	0,56	0,20	0,08

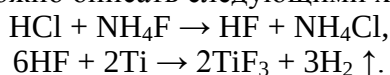
Использовали два метода насыщения: травление в солянокислом растворе в присутствии ионов фтора [14, 15] и электрохимическое травление [16].

Травление образцов с использованием солянокислого раствора в присутствии ионов фтора проводили в стаканах емкостью 800 мл с погружением в раствор. Нагревание раствора осуществляли на электрической плитке. Для травления образцов применяли следующие реактивы: соляную кислоту (х. ч.) с плотностью 1,18 г/см³ и фтористый аммоний (чистый).

Выбраны следующие условия насыщения сплава типа ВТ14 водородом:

- концентрация соляной кислоты 300 мл/л;
- концентрация фтористого аммония 20 г/л;
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144–2018;
- температура раствора 70 °С.

По данным работы [17], взаимодействие титана с соляной кислотой в присутствии фтористого аммония можно описать следующими химическими реакциям:



Для установления влияния состояния поверхности образца после отжига на процесс наводороживания часть образцов подвергали механической обработке, а именно – обточке торцов и образующей поверхности образцов на токарном и шлифовальном станках для удаления окалины, а часть оставляли в исходном состоянии без механической обработки с шероховатой поверхностью. Таким образом, травлению в течение 30 мин подвергали два образца (после механической обработки с гладкой отшлифованной поверхностью и без механической обработки с шероховатой поверхностью и не удаленной окалиной), травлению в течение 90 мин – один гладкий образец после механической обработки.

В процессе наводороживания происходило интенсивное выделение газа – максимальное в начале процесса, т. е. пока раствор свежий. Одним из недостатков данного метода является то, что в процессе травления интенсивность выделения газа в растворе снижается, что может приводить в дальнейшем к значительным отклонениям получаемого значения содержания водорода в образце от расчетного. По окончании процесса наводороживания поверхность гладких образцов после механической обработки снова стала шероховатой, наблюдались уменьшение диаметра и изменение массы образца, подвергнутого травлению в течение 90 мин. Масса образца до травления в течение 90 мин составляла 45 г, после: 33 г.

Электрохимическое травление образцов титанового сплава проводили под действием электрического тока в смеси кислот для травления, в результате происходило выделение водорода на катоде, которым являлся титановый образец.

В отличие от химического способа, данный способ существенно более управляемый, так как можно регулировать температуру, плотность тока и продолжительность процесса.

В качестве электролита использовали раствор следующего состава:

- концентрация натрия серноокислого (х. ч.) 20 г/л;
- концентрация серной кислоты (х. ч., плотность 1,83 г/см³) 5 мл/л;
- концентрация ортофосфорной кислоты (х. ч., плотность 1,71 г/см³) 5 мл/л;
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144–2018;
- температура обработки 25 °С;
- напряжение постоянного тока 8 В.

Продолжительность травления варьировали от 30 до 90 мин, катод – наводороживаемый образец, анод изготовлен из инертного материала (графит).

Перед загрузкой в электрохимическую ячейку образцы протравливали (декапировали) в растворе следующего состава:

- концентрация азотной кислоты (х. ч., плотность 1,4 г/см³) 200 мл/л;
- концентрация фтористоводородной кислоты (х. ч., плотность 1,123 г/см³) 20 мл/л;
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144–2018;
- температура раствора 25 °С;
- продолжительность травления 5 мин.

С целью установления влияния состояния поверхности и продолжительности обработки на содержание водорода, как и в первом случае, наводороживанию в течение 30 мин подвергали два образца (после механической обработки с гладкой отшлифованной поверхностью и без механической обработки с шероховатой поверхностью и не удаленной окалиной), наводороживанию в течение 90 мин – один гладкий образец после механической обработки. Продолжительность обработки (30 и 90 мин) выбрана с целью сравнения результатов наводороживания химическим и электрохимическим способами.

В процессе наводороживания происходило интенсивное выделение газа, которое было одинаковым на протяжении всего эксперимента. По окончании процесса поверхность образцов осталась прежней – шероховатость, размеры и масса образцов не изменились.

Для обеспечения равномерности распределения водорода по всему объему образцы после насыщения подвергали дополнительному выравнивающему отжигу в течение 100 ч при температуре 500 °С, а также удаляли поверхностный слой толщиной 1 мм.

Водород в образцах определяли спектральным методом с помощью эмиссионного спектрометра «Титан СЛ», настроенного на регистрацию линии водорода 656,279 нм.

Результаты и обсуждение

Получены данные по содержанию водорода в образцах до и после проведения отжига.

Результаты анализа образцов из сплава типа ВТ14 на содержание водорода до проведения отжига:

Условный номер образца	1	2	3	4	5	6
Содержание водорода, % (по массе)	0,0024	0,0032	0,0030	0,0030	0,0031	0,0031

Результаты анализа образцов типа ВТ14 на содержание водорода после проведения отжига при температуре 830 °С в течение 3 ч:

Условный номер образца	1	2	3	4	5	6
Содержание водорода, % (по массе)	0,0032	0,0034	0,0032	0,0037	0,0039	0,0033

Из представленных данных следует, что начальное содержание водорода находится в диапазоне от 0,0024 до 0,0031 % (по массе) и незначительно увеличивается после проведения отжига. Наблюдаемое увеличение содержания водорода может быть связано с диффузией водорода в образец из окружающей среды, так как отжиг производили без вакуума и с охлаждением на воздухе.

После проведения процесса насыщения образцов водородом наблюдается значительное увеличение его концентрации – особенно при использовании метода травления в солянокислом растворе (табл. 1). Наблюдается также зависимость концентрации водорода от продолжительности процесса травления. Образцы, прошедшие механическую обработку на токарном и шлифовальном станках, обозначены как образцы с гладкой поверхностью в табл. 1–4, образцы без механической обработки и с неудаленной окалиной обозначены как образцы с шероховатой поверхностью.

Таблица 1

Результаты анализа образцов из сплава типа ВТ14 на содержание водорода после насыщения методом травления в солянокислом растворе в присутствии ионов фтора (химическое травление) и методом электрохимического травления

Показатель	Значение показателя для образцов после травления					
	химического			электрохимического		
	1	2	3	4	5	6
Поверхность образца	Гладкая		Шероховатая	Гладкая	Шероховатая	Гладкая
Продолжительность травления, мин	90	30	30	30	30	90
Содержание водорода, % (по массе)	0,1351	0,1115	0,1127	0,0074	0,0059	0,0173

Таблица 2

**Результаты анализа образцов из сплава типа ВТ14 на содержание водорода
после наводороживания и последующего гомогенизирующего отжига
при температуре 500 °С в течение 100 ч**

Показатель	Значение показателя для образцов после травления					
	химического			электрохимического		
	1	2	3	4	5	6
Поверхность образца	Гладкая		Шероховатая	Гладкая	Шероховатая	Гладкая
Продолжительность травления, мин	90	30	30	30	30	90
Содержание водорода, % (по массе)	0,1350	0,0647	0,0804	0,0052	0,0056	0,0097

Таблица 3

**Результаты анализа образцов из сплава типа ВТ14 на содержание водорода
после снятия поверхностного слоя толщиной 1 мм**

Показатель	Значение показателя для образцов после травления					
	химического			электрохимического		
	1	2	3	4	5	6
Поверхность образца	Гладкая		Шероховатая	Гладкая	Шероховатая	Гладкая
Продолжительность травления, мин	90	30	30	30	30	90
Содержание водорода, % (по массе)	0,1192	0,0584	0,0702	0,0043	0,0041	0,0090

Таблица 4

**Результаты определения содержания водорода на концах и в середине
исследуемых образцов**

Показатель	Значение показателя для образцов после травления					
	химического			электрохимического		
	1	2	3	4	5	6
Поверхность образца	Гладкая		Шероховатая	Гладкая	Шероховатая	Гладкая
Продолжительность травления, мин	90	30	30	30	30	90
Содержание водорода, % (по массе):						
в середине образца	0,1303	0,0751	0,0798	0,0075	0,0076	0,0095
в левом конце образца	0,1404	0,0799	0,0792	0,0062	0,0071	0,0094
в правом конце образца	0,1350	0,0728	0,0781	0,0082	0,0078	0,0081
Разность наибольшего и наименьшего значений, % (по массе)	0,0101	0,0071	0,0017	0,002	0,0007	0,0014
Относительная разность наибольшего и наименьшего значений, % (отн.)	7,47	9,35	2,15	27,40	9,33	15,56

Результаты измерения содержания водорода после гомогенизирующего отжига в течение 100 ч при температуре 500 °С представлены в табл. 2, после удаления поверхностного слоя толщиной 1 мм – в табл. 3.

Видно, что концентрация водорода в поверхностном слое может незначительно отличаться от концентрации в объеме всего материала. Это может быть связано с тем, что даже при обычном вылеживании образцов на воздухе водород постепенно распределяется в результате проникновения вглубь металла, а при выдерживании образцов

в течение 100 ч при повышенной температуре водород равномерно распределяется не только по центральной части образца, но и в поверхностном слое, что объясняет незначительный перепад концентраций.

Для исследования неоднородности в объеме одного образца определяли значения содержания водорода на концах и в середине образца – результаты анализа представлены в табл. 4. Относительная разность максимального и минимального значения содержания водорода в образцах находится в диапазоне 2,15–27,40 % (отн.).

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- методом химического травления образцы наводороживаются наиболее сильно, но он является менее управляемым в отличие от электрохимического способа и подходит только для создания стандартных образцов с большим содержанием водорода;
- в процессе химического травления в течение 90 мин масса исходного образца уменьшается на ~26,6 % в связи с его растворением в кислоте, в то время как при электрохимическом способе этого не происходит;
- благодаря электрохимическому способу и управлению им с помощью изменения параметров тока, можно наводороживать стандартные образцы титановых сплавов в диапазоне содержания водорода 0,003–0,015 % (по массе). Данный диапазон концентраций соответствует содержанию водорода в большинстве разработанных титановых сплавах;
- степень наводороживания титановых сплавов при использовании методов химического и электрохимического травления зависит от продолжительности травления: чем больше продолжительность, тем сильнее образец насыщается водородом;
- наличие окалины и шероховатости поверхности образцов не оказывает значительного влияния на процесс поглощения водорода. Содержание водорода после травления в образцах, подвергавшихся механической обработке на токарном и шлифовальном станках, сопоставимо с концентрациями в образцах, не подвергавшихся обработке, и отличается незначительно;
- изготовленный при выполнении работ материал может применяться для производства стандартных образцов для определения содержания водорода в титановых сплавах.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. научно-информационных материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля /под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд., с изм. и доп. М.: ВИАМ, 2019. 316 с.
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. Краснов И.С., Ложкова Д.С., Далин М.А. Оценка дефектности заготовок из титановых сплавов для вероятностного расчета риска разрушения дисков газотурбинных двигателей в эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2021. №2 (63). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
5. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

6. Дуюнова В.А., Павлова Т.В., Кашапов О.С., Чучман О.В. Долговечность поковок и штамповок из сплава ВТ6 для деталей газотурбинных двигателей и авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 02. URL: <http://journal.viam.ru>. (дата обращения: 12.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
7. Колачев Б.А. Водородная хрупкость в цветных металлах. М.: Металлургия, 1966. 253 с.
8. 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: 12.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
9. Пивоварова Л.Н., Захарова Л.В., Фадеев А.В. Химическая обработка поверхности титановых сплавов // *Современные титановые сплавы и проблемы их развития*. М.: ВИАМ, 2010. С. 75–80.
10. ОСТ 1 90013-81. Сплавы титановые. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1981. С. 1–5.
11. Каганович Н.Н., Шихалеева Т.В. Наводороживание титановых сплавов при травлении // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1963. № 3. С. 39–44.
12. Каганович Н.Н. Титановые сплавы для новой техники. М.: Наука. 1968. С. 230–243.
13. Ливанов В.А., Буханов А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. М.: ГНТИ, 1962. 246 с.
14. Матюгина И.В., Плинер Ю.Л., Усов В.Н. Стандартные образцы для спектрального определения водорода в титановых сплавах // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1972. Т. XVII. Вып. 1. С.13–16.
15. Матюгина И.В., Плинер Ю.Л., Шихалеева Т.В., Усов В.Н. Насыщение водородом стандартных образцов для спектрального анализа сплава ВТ14 // *Труды ВНИИСО*. 1970. Вып. VI. С. 62–66.
16. Резниченко В.А. Титан и его сплавы. Металлотермия и электрохимия титана. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 266 с.
17. Straumanis M.E., Chem P.C. The Mechanism and Rate of Dissolution of Titanium in Hydrofluoric Acid // *Journal of Electrochemical Society*. 1951. Vol. 98. No. 6. P. 63.

References

1. Kablov E.N. *Trends and guidelines for innovative development of Russia*: collection of scientific and information materials. 3rd ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
2. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. 2nd ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2019, 316 p.
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. Krasnov I.S., Lozhkova D.S., Dalin M.A. Evaluation of deficiency of titanium alloy forgings for probabilistic calculation of gas turbine engine disks fracture risk. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 12, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
5. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. Duyunova V.A., Pavlova T.V., Kashapov O.S., Chuchman O.V. Fatigue strength of forgings from VT6 alloy for parts of gas turbine engines and aircrafts. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 12, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
7. Kolachev B.A. *Hydrogen embrittlement in non-ferrous metals*. Moscow: Metallurgiya, 1966, 253 p.
8. Duyunova V.A., Oglokov 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: April 12, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.

9. Pivovarova L.N., Zakharova L.V., Fadeev A.V. Chemical treatment of titanium alloy surfaces. *Modern titanium alloys and problems of their development*. Moscow: VIAM, 2010, pp. 75–80.
10. Industry Standard 1 90013–81. *Titanium alloys. Brands*. Moscow: Publ. house of standards, 1981, pp. 1–5.
11. Kaganovich N.N., Shikhaleeva T.V. Hydrogenation of titanium alloys during etching. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1963, no. 3, pp. 39–44.
12. Kaganovich N.N. *Titanium alloys for new technology*. Moscow: Nauka, 1968, pp. 230–243.
13. Livanov V.A., Bukhanov A.A., Kolachev B.A. *Hydrogen in titanium*. Moscow: GNTI, 1962, 246 p.
14. Matyugina I.V., Pliner Yu.L., Usov V.N. Certified samples for spectral determination of hydrogen in titanium alloys. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 1972, vol. XVII, is. 1, pp. 13–16.
15. Matyugina I.V., Pliner Yu.L., Shikhaleeva T.V., Usov V.N. Saturation of certified samples for spectral analysis of VT14 alloy with hydrogen. *Trudy VNIISO*, 1970, is. VI, pp. 62–66.
16. Reznichenko V.A. *Titanium and its alloys. Metallothermy and electrochemistry of titanium*. Moscow: Publ. House of the USSR Academy of Sciences, 1961, 266 p.
17. Straumanis M.E., Chem P.C. The Mechanism and Rate of Dissolution of Titanium in Hydrofluoric Acid. *Journal of Electrochemical Society*, 1951, vol. 98, no. 6, p. 63.

Информация об авторах

Швецова Анастасия Николаевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Anastasia N. Shvetsova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 30.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.09.2024.
The article was submitted 30.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 11.09.2024.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-35-45

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ 2,2-БИС(4-ЦИАНАТОФЕНИЛ)ПРОПАНА

М.А. Лаврин¹, А.Л. Шошева¹, Г.Б. Эльдяева¹

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

Аннотация. Представлены результаты исследования модификации 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана каталитической системой с целью снижения его температуры формования. Описана методика синтеза и термообработки. Показано влияние температуры отверждения и концентрации ацетилацетоната кобальта (III), а также 4-нонилфенола, применяемого в качестве растворителя, на скорость полимеризации 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана, степень конверсии, а также температуру стеклования отвержденной полимерной матрицы.

Ключевые слова: 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан, ацетилацетонат кобальта (III), 4-нонилфенол, термореактивные полимерные связующие, циклотримеризация

Для цитирования: Лаврин М.А., Шошева А.Л., Эльдяева Г.Б. Исследование каталитического отверждения 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-35-45.

Scientific article

RESEARCH OF THE 2,2-BIS(4-CYANATOPHENYL)PROPANE CATALYTIC POLYMERIZATION

M.A. Lavrin¹, A.L. Shosheva¹, G.B. Eldyaeva¹

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

Abstract. In this article the results study of modification of the 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane by catalytic system in order to reduce the cure temperature are presented. The methods of synthesis and heat treatment are described. The influence of curing temperature and the concentration of tris(acetylacetonato)cobalt (III), as well as 4-nonylphenol, using as solvent, on the polymerization rate of 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane, degree of conversion and glass transition temperature of the cured polymer matrix is shown.

Keywords: 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane, tris(acetylacetonato)cobalt (III), 4-nonylphenol, thermosetting polymer resin, cyclotrimerization

For citation: Lavrin M.A., Shosheva A.L., Eldyaeva G.B. Research of the 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane catalytic polymerization. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-35-45.

Введение

Интерес к термостойким связующим обусловлен их особыми свойствами – сочетанием повышенной теплостойкости, термоокислительной стабильности и высокой прочности. Один из классов термостойких связующих – циановые эфиры, которые находят широкое применение в аэрокосмической отрасли, а также в микроэлектронике. В структуре мономера цианового эфира содержатся реакционноспособные циановые группы, которые гомополимеризуются по реакции циклотримеризации с образованием полициануратной полимерной сетки триазиновых циклов. Полициануратная полимерная сетка сочетает высокую температуру стеклования ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкую диэлектрическую проницаемость (2,5–3,2), радиопрозрачность и огнестойкость [1–13].

Реакция отверждения цианэфирных связующих протекает путем взаимодействия мономеров циановых эфиров, которое основано на способности цианэфирных функциональных групп реагировать между собой с формированием триазинового кольца. Реакция циклотримеризации с образованием сшитых полимеров – полициануратов, осуществляется по схеме, представленной на рис. 1, где R – различные ароматические и элементоорганические радикалы [14, 15].

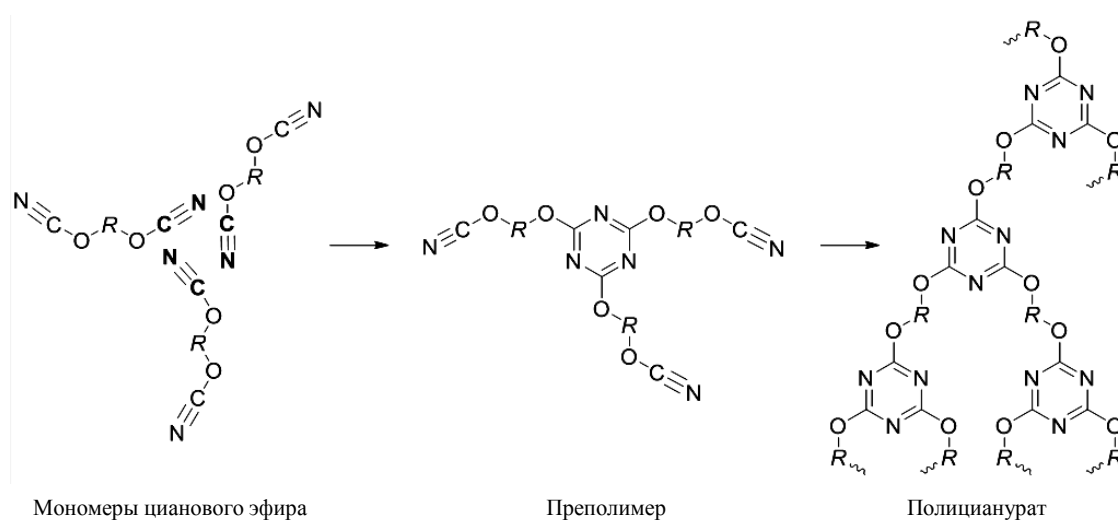


Рис. 1. Схема реакции циклотримеризации мономеров цианового эфира

Реакция циклотримеризации протекает при температуре $170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеет автокаталитический характер, а также катализируется примесями непрореагировавшего фенола, который содержится в исходных компонентах цианэфирных связующих. Для ускорения реакции циклотримеризации и снижения температуры реакции отверждения используют такие катализаторы, как карбоксилаты и хелатные соединения переходных металлов [16–20].

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

Материалы и методы

Наибольшее практическое применение в синтезе цианэфирных связующих получили мономеры на основе бисфенолов различного строения. В данной работе использовали один из самых широко применяемых мономеров: 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан (ЦФП), структурная формула которого представлена на рис. 2.

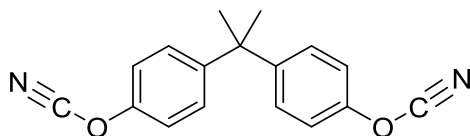


Рис. 2. Структурная формула 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана

Широко известно использование органометаллических соединений в качестве катализаторов реакции циклотримеризации. Наиболее применяемыми катализаторами являются ацетилацетонаты металлов переходных групп. В качестве объектов исследования в данной работе использовали композиции на основе мономера ЦФП, катализатора ацетилацетоната кобальта (III) (далее – $(acac)_3Co$) и растворителя 4-нонилфенола. Ацетилацетонат кобальта (III) вводили в 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан в растворенном виде. Катализатор $(acac)_3Co$ плохо растворяется в циановых мономерах, поэтому в качестве растворителя использовали 4-нонилфенол, который также проявляет каталитическую активность. Приготовили растворы $(acac)_3Co$ в 4-нонилфеноле с концентрациями: 2,4; 3,6; 6,0 и 12,0 %.

Кажущуюся вязкость по Брукфильду определяли в соответствии с ГОСТ 25271–93.

Тепловые эффекты реакции измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра – испытания проводили при нагреве от 25 до 350 °C со скоростью 5 и 10 °C/мин по ГОСТ 56755–2015.

Температуру стеклования отвержденных образцов определяли методом термомеханического анализа по ГОСТ 56723–2015 в интервале температур от 25 до 300 °C со скоростью сканирования 5 °C/мин.

Результаты и обсуждение

В данной работе исследовали каталитические свойства катализатора ацетилацетоната кобальта (III), а также растворителя 4-нонилфенола по отношению к 2,2-бис(4-цианатофенил)пропану.

На рис. 3 представлены кривые ДСК для олигомеризованного образца 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и композиции на основе олигомеризованного ЦФП с катализатором $(acac)_3Co$ в количестве 5,05 мкмоль на 1 г состава (см. таблицу).

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерений неотвержденных образцов с тепловым эффектом 724,1 Дж/г

Образец	Температурный интервал пика ДСК, °C		
	Начало	Пик	Конец
Немодифицированный	260	304	331
Модифицированный	145	163	182

На кривой немодифицированного ЦФП (рис. 3, а) наблюдается широкий экзотермический пик в диапазоне температур от 210 до 360 °C с максимумом при 304 °C. Тепловой эффект, по данным ДСК, составляет 724 Дж/г.

Кривые ДСК модифицированных образцов 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана с различным содержанием катализатора имеют схожий вид (рис. 3, б), значительно отличающийся от кривой немодифицированного ЦФП (рис. 3, а). На рис. 3, б представлена кривая ДСК модифицированного ЦФП с добавлением 5%-ного раствора ацетилацетоната

кобальта (III) с концентрацией 3,6 % и содержащего 5,05 мкмоль (асас)₃Со на 1 г состава. Благодаря наличию катализатора в системе экзотермический пик обладает более узким профилем, а также смещен в область более низких температур. Температура пика начала реакции начинается при 130 °С, имеет максимум при 163 °С и широкое «плечо» – до 360 °С. Тепловой эффект совпадает с тепловым эффектом немодифицированного образца и также составляет 724 Дж/г.

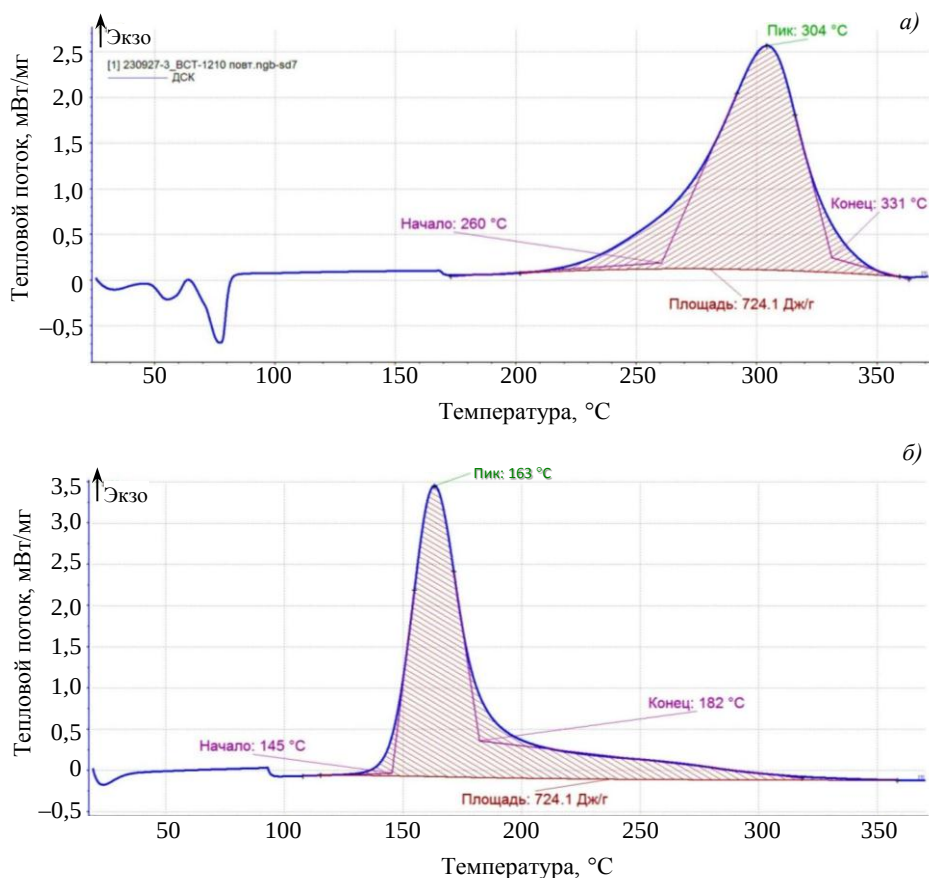


Рис. 3. Кривые ДСК 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана (ЦФП) немодифицированного (а) и модифицированного ацетилацетонатом кобальта (III) (б)

Основная цель использования катализатора – увеличение скорости химической реакции, а также снижение температуры ее протекания. О скорости реакции судили по зависимости продолжительности гелеобразования при изотермической выдержке при температуре 120 °С.

Сравнение изотерм вязкости для немодифицированных и модифицированных катализатором образцов представлено на рис. 4. Видно, что при температуре 120 °С вязкость исходного образца за 2 ч изменилась незначительно, в то время как вязкость образца с катализатором начала нарастать, начиная с 20 мин, и через 56 мин после начала эксперимента составляла 17 Па·с. При проведении дальнейших исследований время достижения вязкости 15 ± 2 Па·с считалось временем гелеобразования.

Увеличение концентрации катализатора приводит к уменьшению времени до начала активного роста вязкости системы при 120 °С (рис. 5) и, как следствие, уменьшению времени гелеобразования. При увеличении содержания катализатора с 3,37 до 8,42 мкмоль/г время гелеобразования пропорционально уменьшается с 68 до 42 мин.

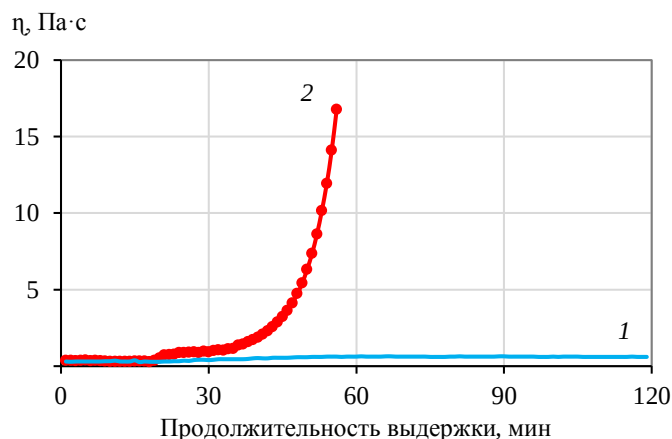


Рис. 4. Зависимости кажущейся вязкости η от продолжительности выдержки при температуре 120 °С немодифицированного (1) и модифицированного (2) образцов 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана с концентрацией ацетилацетоната кобальта (III) 5,05 мкмоль на 1 г состава

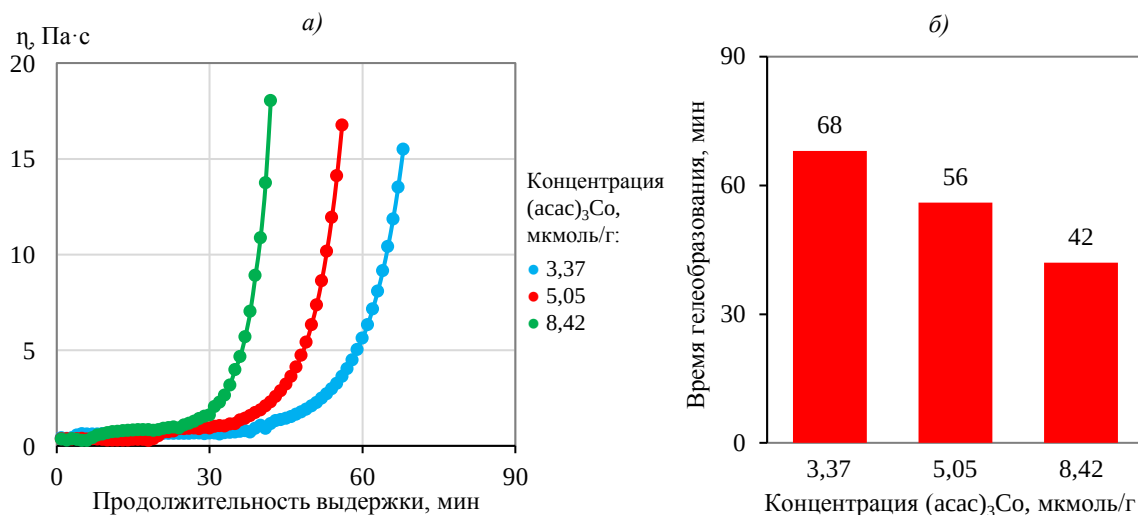


Рис. 5. Зависимости кажущейся вязкости η от продолжительности выдержки (а) и времени гелеобразования при температуре 120 °С (б) модифицированных образцов 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана с различной концентрацией ацетилацетоната кобальта (III)

Помимо влияния концентрации катализатора на время гелеобразования, исследовали также влияние растворителя 4-нонилфенола на скорость реакции при одинаковых содержаниях катализатора $(\text{acac})_3\text{Co}$. В качестве фиксированной концентрации катализатора выбрали содержание ацетилацетоната кобальта (III), равное 5,05 мкмоль на 1 г состава.

Из представленных изотерм вязкости (рис. 6) можно сделать вывод, что при одинаковых концентрациях соли трехвалентного кобальта скорость гелеобразования также изменяется в зависимости от количества 4-нонилфенола. При содержании 4-нонилфенола, равном 1,5 %, время гелеобразования составляет 84 мин. При увеличении содержания 4-нонилфенола оно уменьшается и при концентрации, равной 10 %, составляет 32 мин.

Видно, что варьирование концентрации катализатора ацетилацетоната кобальта (III) в составе, а также изменение содержания 4-нонилфенола оказывают существенное влияние на время до начала активного возрастания вязкости 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и, следовательно, на скорость полимеризации.

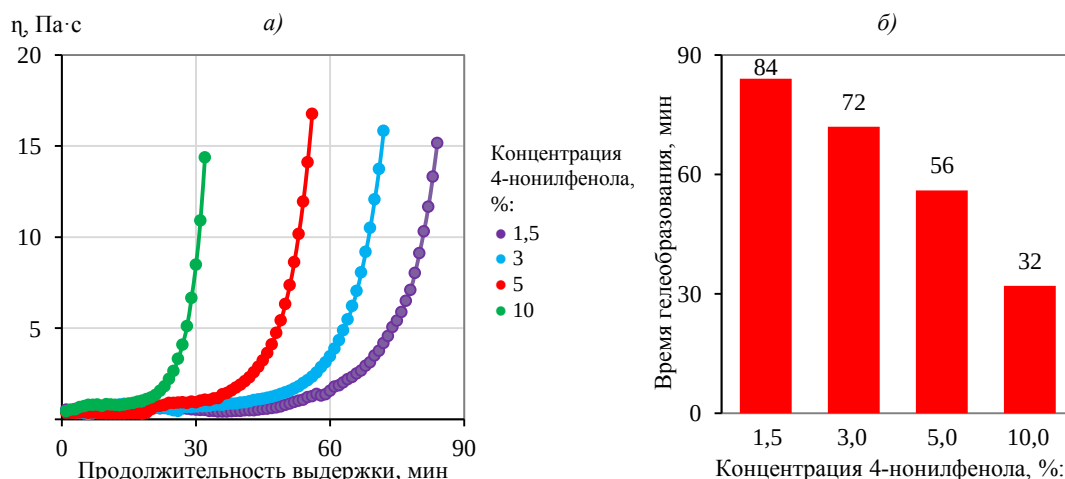


Рис. 6. Зависимости кажущейся вязкости η от продолжительности выдержки (а) и времени гелеобразования при температуре 120 °С (б) модифицированных образцов 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана с различной концентрацией 4-нонилфенола

Далее рассмотрим такие характеристики отвержденных связующих, как степень конверсии (а также связанный с ней остаточный тепловой эффект) и температура стеклования. Полученные композиции отверждали в термошкафу при температурах 120, 160, 180, 200 и 220 °С, которые изменяли и повышали последовательно.

Степень конверсии (или степень отверждения) – одна из главных характеристик отвержденного термореактивного связующего. Для определения степени конверсии отвержденные образцы исследовали методом ДСК. По площадям под кривыми высчитывали остаточный тепловой эффект, который соотносили с тепловым эффектом неотвержденного образца.

Следует отметить, что при отверждении исходного 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана без добавления раствора катализатора при температурах до 220 °С удалось получить максимальную конверсию на уровне 92–94 %. Значение температуры стеклования при этом составило 226–232 °С.

На рис. 7, а представлены значения степени отверждения для образцов ЦФП, содержащих по 5 % растворов катализатора с концентрациями 2,4; 3,6 и 6,0 %, с содержанием $(\text{асас})_3\text{Со}$: 3,37; 5,05 и 8,42 мкмоль/г соответственно. Образцы отверждали последовательно при температурах 120, 180, 200, 220 °С в течение 2 ч при каждой температуре.

Видно, что степень конверсии образцов увеличивается при повышении температуры термообработки при любом содержании катализатора. При этом приросты схожи между собой. Существеннее всего это проявляется при переходе от температуры 120 к 180 °С. Дальнейшее повышение температуры отверждения до 200 и 220 °С оказывает меньшее влияние на степень полимеризации.

В отличие от скорости полимеризации и времени до ее начала в системах, модифицированных раствором катализатора, значения степени отверждения не имеют строгой зависимости от концентрации катализатора $(\text{асас})_3\text{Со}$. Для всех образцов, отвержденных при температуре 120 °С, степень отверждения составляет от 65 до 69 %, при температуре 220 °С степень полимеризации превышает 98 %.

Значения степени отверждения образцов, содержащих 5,05 мкмоль/г ацетилацетоната кобальта (III) и от 1,5 до 10 % 4-нонилфенола, представлены на рис. 7, б. Для всех образцов при повышении температуры термообработки наблюдается схожая зависимость, аналогичная предыдущей (рис. 7, а). Повышение температуры приводит к увеличению конверсии полученных образцов. При температуре 220 °С для всех образцов

реализуется степень полимеризации не менее 96 %. Исключением является образец, содержащий в своем составе 10 % 4-нонилфенола, – конверсия, превышающая 99 %, реализуется уже при температуре 180 °С.

При одинаковых температурах отверждения при повышении содержания растворителя и постоянном содержании катализатора степень полимеризации увеличивается. Повышение концентрации 4-нонилфенола с 1,5 до 10 % при температуре 120 °С приводит к росту степени конверсии образцов с 59 до 79 %, а при 220 °С – с 96 до 99 %.

Таким образом, при 5%-ном содержании 4-нонилфенола и любой из трех представленных концентраций катализатора (рис. 7, а) степень полимеризации модифицированных образцов ЦФП, аналогичная немодифицированным, достигается при отверждении до температуры 180 °С. При фиксированной концентрации $(\text{acac})_3\text{Co}$, равной 5,05 мкмоль/г, и содержании нонилфенола на уровне 5 % или выше также достигается значение степени конверсии, сравнимое или превышающее исходное.

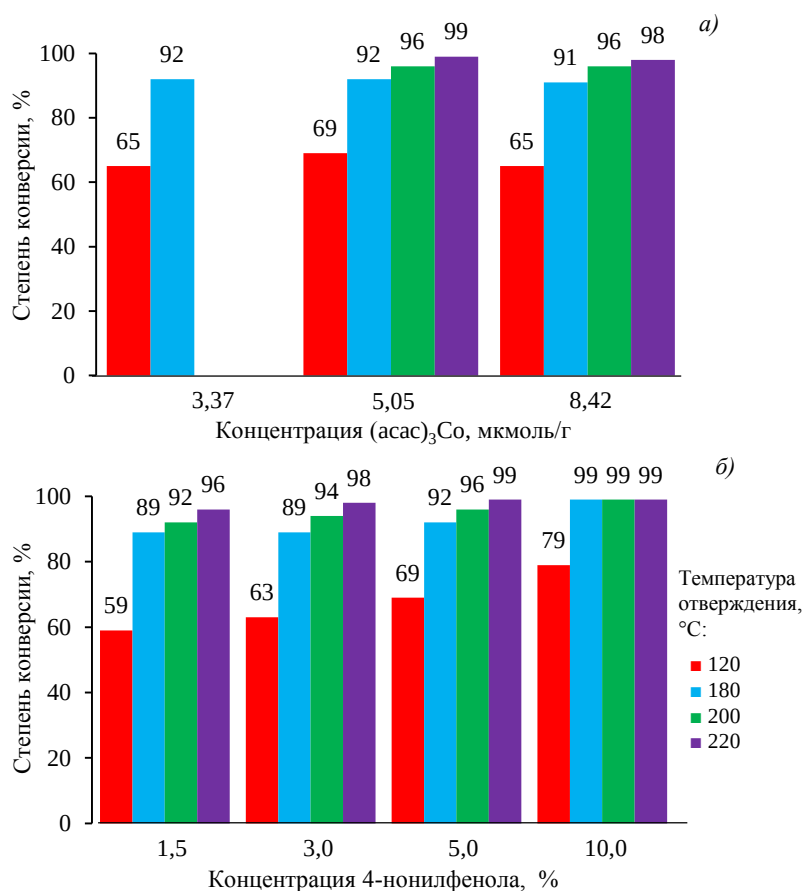


Рис. 7. Зависимости степени конверсии модифицированного 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана от концентрации ацетилацетоната кобальта (III) (а) и содержания 4-нонилфенола (б)

Температура стеклования – важный параметр для любого полимерного композиционного материала. Этот параметр определяет многие конструкционные возможности материала, в том числе температуру эксплуатации. На рис. 8, а представлены результаты измерения температуры стеклования полученных отвержденных образцов ЦФП с концентрациями ацетилацетоната кобальта (III) от 3,37 до 8,42 мкмоль/г. Следует отметить, что значения температур стеклования после отверждения чистого ЦФП при температуре 220 °С составляют 226–232 °С.

При различных содержаниях катализатора (аналогично ранее приведенным зависимостям) температура стеклования образцов увеличивается при повышении температуры

термообработки, что согласуется с увеличением степени полимеризации. Образцы, прошедшие термообработку при 120 °С, демонстрируют увеличение температуры стеклования при повышении содержания катализатора. Схожая тенденция наблюдается и при дальнейшем увеличении температуры отверждения и концентрации ацетилацетоната кобальта (III).

Отвержденные при температуре 200 °С модифицированные образцы 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана демонстрируют температуру стеклования на уровне немодифицированного ЦФП, отвержденного при температуре 220 °С. Модифицированные образцы, отвержденные при температуре 220 °С, обладают даже большей температурой стеклования, которая составляет 236–238 °С, что также связано с увеличением конверсии по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 8, а).

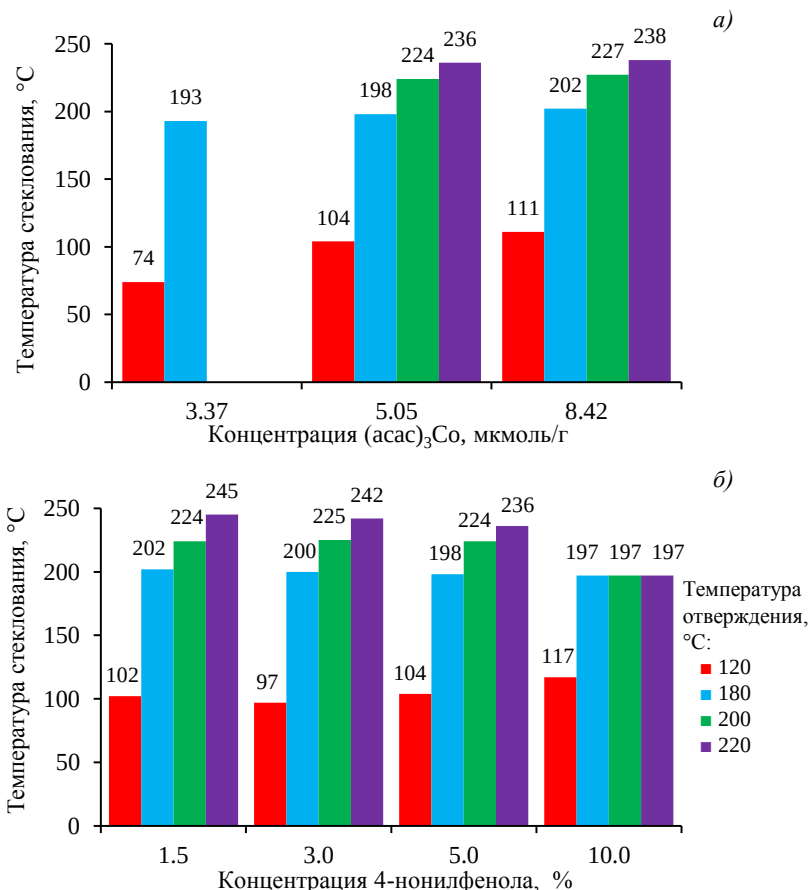


Рис. 8. Зависимости температуры стеклования модифицированного 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана от концентрации ацетилацетоната кобальта (III) (а) и содержания 4-нонилфенола (б)

Результаты определения температур стеклования модифицированных образцов с различным содержанием 4-нонилфенола представлены на рис. 8, б. Повышение температуры отверждения также увеличивает конечную температуру стеклования, что совпадает с предыдущими зависимостями, выявленными ранее, однако для образцов, содержащих 10 % 4-нонилфенола, температура стеклования достигает своего максимума уже при температуре 180 °С, и дальнейшее повышение температуры отверждения не приводит к существенным изменениям.

Образцы, содержащие от 1,5 до 5 % растворителя-катализатора, после отверждения при температуре 120 °С демонстрируют схожие температуры стеклования в интервале температур от 97 до 104 °С. При концентрации 4-нонилфенола, равной 10 %, наблюдается ее увеличение до 117 °С.

После отверждения при температуре 180 °С на образцах наблюдается плавное снижение температуры стеклования с 202 до 197 °С. Наиболее существенно данная тенденция проявляется при повышении температур термообработки до 200–220 °С. При температуре 200 °С и концентрации от 1,5 до 5 % итоговые результаты измерения температуры стеклования практически не различаются между собой, однако при повышении содержания растворителя с 5 до 10 % наблюдается резкое ее снижение с 224 до 197 °С. Аналогичное плавное снижение температуры стеклования с 245 до 236 °С с дальнейшим резким ее падением до 197 °С присутствует и при 220 °С. Следует отметить, что температуры стеклования, схожие с аналогичной температурой немодифицированного ЦФП, реализуются для образцов с любым содержанием 4-нонилфенола – от 1,5 до 10 %, отвержденных при температуре 200 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что 4-нонилфенол оказывает каталитический эффект при полимеризации и также является пластификатором, снижающим температуру стеклования.

Заключения

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что увеличение концентрации катализатора ацетилацетоната кобальта (III) и растворителя 4-нонилфенола в составе композиции на основе 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана приводит к сокращению времени гелеобразования и увеличению скорости циклотримеризации.

Увеличение содержания $(\text{acac})_3\text{Co}$ с 3,37 до 8,42 мкмоль/г не оказывает существенного влияния на степень полимеризации отвержденных образцов, но повышает конечную температуру стеклования на 2–4 °С при всех температурах отверждения. В то же время увеличение содержания 4-нонилфенола с 1,5 до 10 % приводит к повышению степени отверждения и снижению температуры стеклования отвержденных образцов, что указывает на его пластифицирующие свойства.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
6. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
7. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for Aircraft Engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158–167.
8. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 260–265.
9. Долгова Е.В. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.

10. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.
11. Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Валуева М.И., Начаркина А.В. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 2 // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.
12. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 25–26.
13. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. A Study of Epoxide-Polysulfone Polymer Systems for High-Strength Adhesives of Aviation Purpose // *Polymer Science. Ser.: D*. 2017. Vol. 10. No. 3. P. 225–229.
14. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins // *Wiley Encyclopedia of Composites*. Second Ed. John Wiley & Sons, 2012. P. 1–14.
15. Bauer M., Bauer J. Aspects of the kinetics, modeling and simulation of network build-up during cyanate ester cure // *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins* / Ed. I. Hamerton. Chapman & Hall, 1994. P. 58–86.
16. Панкратов В.А., Виноградова С.В. Политриазины // *Успехи химии*. 1972. Т. XLI. № 1. С. 117–149.
17. Аристов В.Ф., Халиманович В.И., Миронович В.В., Ислентьева Т.А., Гуров Д.А. Цианатэфирные связующие в аэрокосмической отрасли. Каталитические свойства органометаллических комплексов и солей диазония с комплексными анионами в отверждении цианатэфирных связующих // *Вестник СибГАУ*. 2013. № 2 (48). С. 159.
18. Аншин В.С. Цианатэфирные мономеры и олигомеры. Обзор современного состояния исследований и перспективы развития // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2022. Т. 64. № 3. С. 163–196.
19. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 38–42.
20. Коршак В.В. Основные особенности полициклотримеризации // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1974. Т. XVI. № 5. С. 926–941.
21. 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. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
2. 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.
3. Kablov E.N. What to make the future of? New generation materials, technologies for their creation and processing are the basis of innovations. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 23, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
6. Guseva M.A. Cyanic esters are prospective thermosetting binders (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
7. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for Aircraft Engineering. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2012, vol. 82, no. 3, pp. 158–167.

8. Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Melt binding for perspective methods of production of PCM of new generation. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. S, pp. 260–265.
9. Dolgova E.V. Application of cyanate ester materials. Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 23, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.
10. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 23, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.
11. Shosheva A.L., Akhmadieva K.R., Valueva M.I., Nacharkina A.V. Bismaleimide resins (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 23, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.
12. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Reports of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg, 2016, pp. 25–26.
13. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. A Study of Epoxide-Polysulfone Polymer Systems for High-Strength Adhesives of Aviation Purpose. *Polymer Science. Ser.: D*, 2017, vol. 10, no. 3, pp. 225–229.
14. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins. *Wiley Encyclopedia of Composites*. Second Ed. John Wiley & Sons, 2012, pp. 1–14.
15. Bauer M., Bauer J. Aspects of the kinetics, modeling and simulation of network build-up during cyanate ester cure. *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*. Ed. I. Hamerton. Chapman & Hall, 1994, pp. 58–86.
16. Pankratov V.A., Vinogradova S.V. Polytriazines. *Uspekhi khimii*, 1972, vol. XLI, no. 1, pp. 117–149.
17. Aristov V.F., Khalimanovich V.I., Mironovich V.V., Isentyeva T.A., Gurov D.A. Cyanate-ether binders in the aerospace industry. Catalytic properties of organometallic complexes and diazonium salts with complex anions in the curing of cyanate ether binders. *Vestnik SibGAU*, 2013, no. 2 (48), p. 159.
18. Anshin V.S. Cyanate ether monomers and oligomers. Review of the current state of research and development prospects. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: B*, 2022, vol. 64, no. 3, pp. 163–196.
19. Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. New polymeric binding for perspective methods of manufacturing of constructional fibrous PCM. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 38–42.
20. Korshak V.V. Main features of polycyclotrimerization. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: A*, 1974, vol. XVI, no. 5, pp. 926–941.
21. 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.

Информация об авторах

Лаврин Максим Александрович, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 13.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.09.2024.
The article was submitted 13.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.09.2024.

Научная статья

УДК 631.437.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1- 46-59

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ МИКРОИГЛ (Pr, Dy)(Fe, Co)B

Е.В. Дворецкая¹, М.В. Потапов², Р.А. Валеев², В.П. Пискорский², Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия; office@icp.ac.ru

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

Аннотация. Исследованы электрофизические свойства микроигл α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B при постоянном токе и в режиме регистрации добротности резонатора в сверхвысокочастотном (10^{10} Гц) магнитном поле, направленном перпендикулярно постоянному полю. Установлено, что удельное сопротивление микроигл при постоянном токе находится в диапазоне $(1,5-2,5) \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Обнаружено магнитосопротивление $R(H)$ микроигл и его магнитный гистерезис при постоянном токе. Максимальная величина магнитосопротивления $R = 1,18$ %. Выявлена ориентационная зависимость максимума зависимости $dP/dH(H)$.

Ключевые слова: ферромагнитные микроиглы, магнитосопротивление, намагниченность насыщения, микромагниты, электрическая проводимость, микроволновое магнитосопротивление, магнитный гистерезис, редкоземельные сплавы

Для цитирования: Дворецкая Е.В., Потапов М.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Магнитосопротивление микроигл (Pr, Dy)(Fe, Co)B // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-46-59.

Scientific article

MAGNETORESISTANCE OF MICRONEEDLES (Pr, Dy)(Fe, Co)B

E.V. Dvoretzskaya¹, M.V. Potapov², R.A. Valeev², V.P. Piskorsky², R.B. Morgunov^{1,2}

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; office@icp.ac.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. The electrophysical properties of microneedles α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B at direct current and in the mode of recording the Q-factor of the resonator in an ultrahigh frequency (10^{10} Hz) magnetic field directed perpendicular to the constant field are investigated. It is established that the specific resistance of microneedles at direct current is in the range $(1,5-2,5) \cdot 10^{-6}$ Ohm·m. The magnetoresistance of $R(H)$ microneedles and its magnetic hysteresis at direct current have been detected. The maximum value of the magnetoresistance is $R = 1,18$ %. The orientation dependence of the maximum dependence $dP/dH(H)$ is revealed.

Keywords: ferromagnetic microneedles, magnetoresistance, saturation magnetization, micromagnets, electrical conductivity, microwave magnetoresistance, magnetic hysteresis, rare earth alloys

For citation: Dvoretzskaya E.V., Potapov M.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Magnetoresistance of microneedles (Pr, Dy)(Fe, Co)B. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-46-59.

Введение

К потенциально возможным устройствам современной микроэлектроники относятся датчики магнитного поля, температуры, деформации, механических напряжений, а также магнитные пинцеты и сенсоры на основе микропроводов и микроигл [1–16], благодаря эффекту гигантского (на уровне 1000 % и более) магнитного импеданса [17, 18] и/или гигантского магнитосопротивления [19, 20]. Большинство научно-технических литературных данных касается однофазных аморфных микропроводов, полученных методом Улитовского–Тейлора [21, 22]. Подавляющее большинство данных о микропроводах и микроиглах, представленных в научно-технической литературе, касается однофазных сплавов на основе Fe и Co с добавлением редкоземельных металлов (РЗМ) [22]. Существует и другой тип микроигл и микропроводов, которые получают методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [6, 21, 22] на основе редкоземельных сплавов RE–TM–B (RE – редкоземельные атомы, TM – атомы переходных металлов, B – атом немагнитного элемента бора), которые демонстрируют фазовое расщепление [23, 24].

Метод ЭВКР посредством быстрого локального нагрева электронным пучком сплава PrDyFeCoB, а затем быстрого его охлаждения позволяет получить двухфазные микроиглы, содержащие кристаллическое ядро α -Fe и аморфную оболочку (Pr, Dy)(Fe, Co)B. Такие микроиглы диаметром ~ 100 мкм и длиной до 60 мм демонстрируют прямоугольную петлю гистерезиса с полем переключения $\sim 0,01$ Тл при температурах 150–300 К. Намагниченность ферромагнитного ядра α -Fe направлена вдоль его оси и насыщается в полях $\sim 0,01$ Тл, при этом намагниченность ферромагнитной оболочки (Pr, Dy)(Fe, Co)B неколлинеарна намагниченности ядра и насыщается в полях > 1 Тл [6, 21, 22]. Перспектива применения микроигл α -Fe/(Pr, Dy)(Fe, Co)B в качестве сенсоров и манипуляторов требует установления корреляции между структурными, геометрическими и электрофизическими параметрами.

Материалы и методы

Для получения микроигл α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B использовался метод ЭВКР, подробно описанный в работах [6, 21, 22]. Геометрические параметры поперечного сечения микроигл получены при помощи сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа (СЭМ). Поскольку такие микроиглы представляли собой полуцилиндры, площадь их поперечного сечения S рассчитывали по формуле площади сегмента круга: $S = (R^2/2)(\pi\alpha/180 - \sin\alpha)$, где α – угол дуги сегмента круга; R – радиус круга.

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

Микроволновое магнитосопротивление

Измерения микроволнового магнитосопротивления в микроиглах проводили при комнатной температуре (300 К) в спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с цилиндрическим резонатором типа TE-011, частотой микроволнового поля $\sim 9,5$ ГГц, мощностью 5 мВт, усилением амплитуды сигнала 5000, высокочастотной модуляцией 1 мТл с частотой 100 кГц, скоростью и диапазоном развертки магнитного поля 180 с^{-1} и 0–0,7 Тл соответственно. В зависимости от соотношения сопротивлений образца и величины магнитного поля производная микроволновой мощности dP/dH , измеряемая ЭПР-спектрометром, может быть пропорциональна первой производной проводимости образца $d\sigma/dH$. В работе [25] показано, что в проводящих средах (металлах и полупроводниках) это условие выполняется в результате изменения добротности резонатора, возникающего вследствие изменения сопротивления образца в магнитном

поле. В работах [25, 26] также показано, что для образцов с низким сопротивлением ρ (значительно меньшим сопротивления микроволнового тракта спектрометра 190 Ом) поглощаемая мощность P линейно зависит от сопротивления образца и является функцией магнитного поля H : $P \approx \rho(H)$. Поскольку в проведенных опытах образец помещался в магнитное микроволновое поле, искажения распределения полей в резонаторе невелики и величина добротности Q микроволнового контура с образцом хотя и меняется, но остается на достаточно высоком уровне: $Q \approx 2000\text{--}3000$. Изменение величины Q , вызванное присутствием образца, в проведенных опытах существенно, потому что именно эта характеристика прямо пропорциональна поглощаемой мнимой части P'' микроволновой мощности $P = P' + iP''$ в системе «резонатор–образец». Так, ЭПР-спектрометр модуляционного типа регистрирует производную мнимой части поглощения микроволновой мощности по магнитному полю H , т. е. величину, пропорциональную dP''/dH .

Микроволновое магнитное поле в спектрометре возбуждает в образце и стенках резонатора вихревые токи, величина которых зависит от сопротивления (импеданса) образца и материала стенок резонатора. Спектрометр регистрирует не только изменение микроволнового поглощения, которое связано с переворотом спина, но и изменение нерезонансного поглощения микроволн, обусловленное зависимостью действительной части импеданса (сопротивления) системы «резонатор–образец» от магнитного поля. В резонаторе ЭПР-спектрометра с амплитудной модуляцией магнитного поля сигналом является производная мнимой части поглощаемой микроволновой мощности dP''/dH . Поскольку мнимая поглощаемая мощность прямо пропорциональна сопротивлению образца $P'' \approx \rho(H)$, то регистрируемый спектрометром сигнал $I = dP''/dH$ прямо пропорционален производной от сопротивления $I = dP''/dH \approx d\rho/dH$ для случая образцов с низким сопротивлением (в металлах) или производной от проводимости $dP''/dH \approx d\sigma/dH$ в случае образцов с сопротивлением, значительно превышающим внутреннее сопротивление спектрометра ~ 190 Ом. Поскольку в проведенной работе исследовали металлический образец с низким сопротивлением $\ll 250$ Ом, можно принять, что $I = dP''/dH \approx d\rho/dH$. В металлах и полупроводниках наблюдается магниторезистивный эффект Лоренца, обусловленный искривлением траекторий носителей заряда в магнитном поле. Этот эффект составляет 0,01–0,1 % относительного изменения сопротивления и является «положительным», т. е. удельное сопротивление полупроводника ρ увеличивается пропорционально квадрату приложенного магнитного поля H : $\rho = \rho_0 + \beta H^2$, где ρ_0 – часть микроволнового сопротивления, не зависящая от магнитного поля; β – коэффициент пропорциональности, характеризующий магнитосопротивление. Равенство нулю производной $d\rho/dH$ позволяет отделить магнитосопротивление от сопротивления системы, не зависящей от поля. В результате нерезонансный сигнал в ЭПР-спектрометре оказывается прямо пропорциональным величине поля $I = dP''/dH = k \cdot d\rho/dH = k\beta H$ и выглядит на записываемом спектре как постоянный наклон нулевой линии с углом γ , получаемым из формулы $\text{tg}\gamma(H) = dI/dH = d^2P''/dH^2 = k \cdot d^2\rho/dH^2 = k\beta$. Этот наклон часто вычитают как посторонний фактор (*baseline correction*), каким он и является для непроводящих образцов, при записи спектра которых наклон *baseline* характеризует микроволновое магнитосопротивление резонатора. В проводящих образцах этот наклон информативен. В частности, зависимость $\rho(H)$ может быть неквадратичной (и не является квадратичной в проведенной работе), и для разных типов магнитосопротивления образца, различающихся полевой зависимостью, величина $\text{tg}\gamma(H)$ может зависеть от поля, демонстрируя нелинейный фон (*baseline*). Признаком того, что величиной $\text{tg}\gamma(H)$ можно пользоваться для задания характеристик образца, является наличие угловой зависимости величины $\text{tg}\gamma(\theta)$, которая

возникает вследствие изменения магнитосопротивления образца в зависимости от угла θ между полем и нормалью к образцу. Как классическое магнитосопротивление Лоренца, так и анизотропное (гигантское) и многие другие виды магнитосопротивления зависят от угла между полем и током в образце или между намагниченностью образца, зависящей от угла θ , и током. В данной работе воспользовались тем фактом, что угловая зависимость сопротивления и его производных в поле будет одинаковой с точностью до постоянного слагаемого (обусловленного вкладом резонатора), что дает возможность определить эту угловую зависимость из экспериментальной кривой $\tan(\theta)$ и таким образом идентифицировать тип магнитосопротивления. При использовании микроволнового поглощения в ЭПР-спектрометре определение абсолютного значения сопротивления происходит с точностью до произвольной постоянной, возникающей при интегрировании. Это требует сравнения сигнала с калибровочным образцом и означает, что на результаты такого измерения влияет установка образца в резонаторе, что приводит к погрешности на уровне $\sim 20\%$, поэтому в этой работе такая задача не ставилась. Относительное изменение величины $\tan$ при вариациях угла определяли без извлечения образца из резонатора и изменения конфигурации поля в нем, поэтому точность, с которой можно обнаруживать эти изменения, значительно выше ($\sim 1\%$).

Методика измерения сопротивления микроигл

Для измерения вольт-амперных характеристик микроигл использовали четырехточечный метод Ван-дер-Пау. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

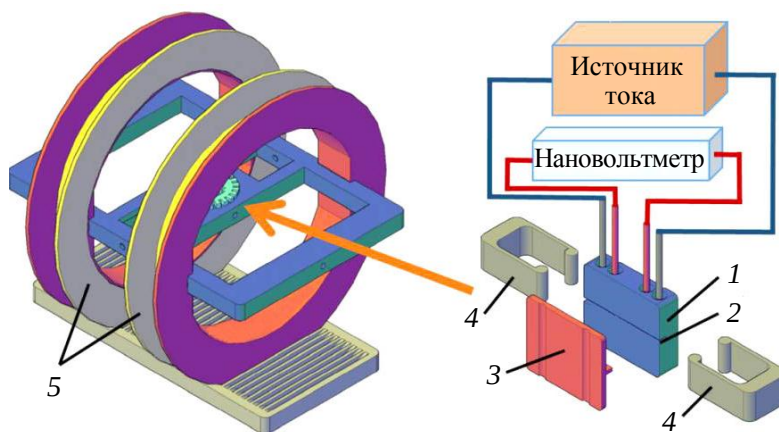


Рис. 1. Блок-схема измерения магнитосопротивления микроигл при постоянном токе: 1 – датчик для измерения вольт-амперных характеристик; 2 – канавка для микроиглы; 3 – крышка; 4 – прижим; 5 – катушки Гельмгольца

Микроиглу помещали в канавку (2), находящуюся в полости датчика для измерения вольт-амперных характеристик (1). Канавка при этом закрывалась крышкой (3) с прижимами (4). Сам датчик имеет четыре контакта: по двум внешним контактам на микроиглу подавали постоянный электрический ток, к двум внутренним контактам подключали нановольтметр. Расстояние между внешними контактами составляло 18 мм, между внутренними 10 мм. Во всех экспериментах использовали следующий комплекс: программируемый источник/измеритель (далее – источник) и нановольтметр 2182А.

В данном эксперименте получили вольт-амперные характеристики семи микроигл с разной площадью поперечного сечения, пронумерованных на рис. 2.

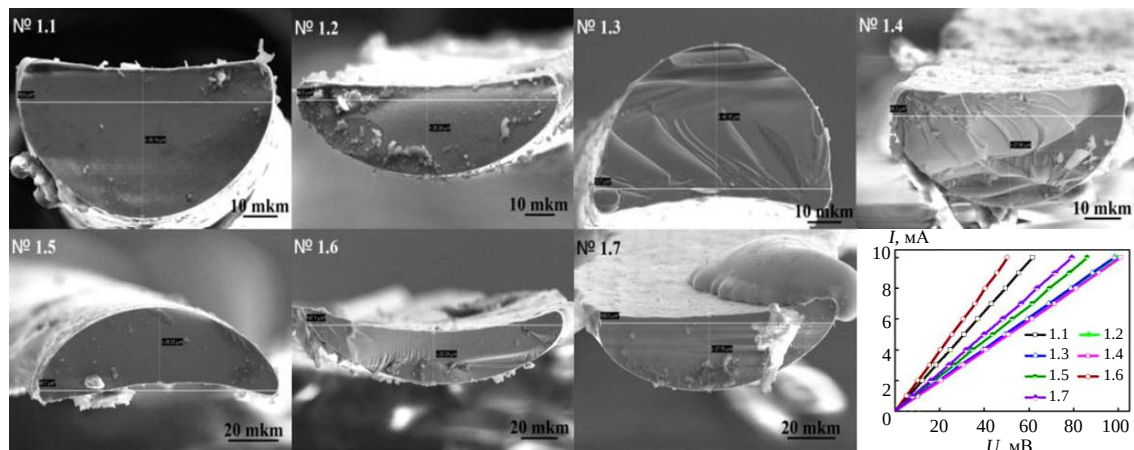


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного сечения $(\text{Pr, Dy})(\text{Fe, Co})\text{B}$ микроигл и их вольт-амперные характеристики

Через каждую микроиглу пропускали ток от 0 до 10 мА с шагом 1 мА, при этом записывали показания нановольтметра. Сопротивление микроиглы рассчитывали по закону Ома: $R = U/I$, где R – сопротивление микроиглы; U – напряжение на микроигле между двумя внутренними контактами датчика для измерения вольт-амперных характеристик; I – ток, подаваемый на микроиглу. По углу наклона вольт-амперных характеристик (рис. 2) рассчитывали среднее значение сопротивления каждой микроиглы. Удельное сопротивление ρ микроиглы рассчитывали по формуле: $\rho = RS/l$, где $l = 10$ мм – длина микроиглы, одинаковая во всех экспериментах.

Магнитосопротивление при постоянном токе

Для измерения вольт-амперных характеристик микроигл в магнитном поле использовали катушки Гельмгольца (далее – катушки) (рис. 1) радиусом $r = 0,085$ м. Датчик для измерения этих характеристик помещали между катушками таким образом, чтобы микроигла находилась на оси, проходящей через центр катушек. Расстояние между центрами катушек равно радиусу катушки и составляет 0,085 м. Для изменения направления поля в катушках меняли направление тока. Магнитное поле H , создаваемое катушками, рассчитывали по формуле: $H = (4/5)^{3/2}(\mu_0 n I / r)$, где μ_0 – магнитная постоянная; n – количество витков в катушке; I – ток, подаваемый на катушки.

В данном эксперименте использовали микроиглы, представленные на рис. 2. Постепенное увеличение/уменьшение магнитного поля в катушках сопровождалось записью показаний нановольтметра, временной интервал между которыми составлял 3–5 с. Процентное изменение сопротивления $\Delta R(H)$, вызванное магнитным полем (т. е. магнитосопротивление), рассчитывали по формуле: $\Delta R(H) = [(R(0) - R(H))/R(H)] \cdot 100 \%$, где $R(0)$ – сопротивление микроиглы в нулевом магнитном поле; $R(H)$ – сопротивление микроиглы в магнитном поле H .

Экспериментальные результаты и обсуждение

Магнитосопротивление микроигл при постоянном токе

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения микроигл 1.1–1.7, площадь поперечного сечения которых указана в таблице.

Геометрические характеристики микроигл $(\text{Pr, Dy})(\text{Fe, Co})\text{B}$

Название образца	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Площадь поперечного сечения S , мкм ²	2501	2174	2499	1528	2183	3581	2070
Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^6$ Ом · м	1,5555	1,6477	2,1697	1,9036	2,459	1,5431	1,8263

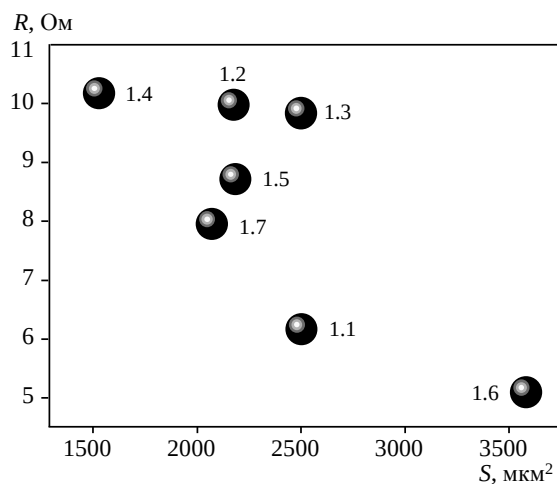


Рис. 3. Сопротивление микроигл R в зависимости от площади поперечного сечения S (см. таблицу)

Вместе с тем имеет место значительный разброс значений сопротивления от одного образца к другому, который мог быть связан с различным фазовым составом отдельных микроигл (рис. 3). Наименьшим сопротивлением 5,1 Ом обладает микроигла 1.6 с наибольшей площадью поперечного сечения 3581 мкм². Значения сопротивлений R для исследованных микроигл находятся в диапазоне 5,1–10,2 Ом.

Значения удельного электрического сопротивления ρ этих микроигл находятся в диапазоне $(1,5\text{--}2,5) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что указывает на металлический тип проводимости (для сравнения – у медной проволоки $\rho = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Монокристаллы металлов, входящих в состав сплава (Pr, Dy)(Fe, Co)B, имеют следующие сопротивления: $\rho_{\text{Fe}} = 9,579 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\rho_{\text{Co}} = 6,247 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\rho_{\text{Pr}} = 7,0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, $\rho_{\text{Dy}} = 9,26 \cdot 10^{-7}$ Ом·м [27, 28]. Очевидно, что зеренная структура, дефектность сплава, наличие аморфной фазы и мультифазный состав микроигл приводят к значительному рассеянию носителей заряда в них и повышенному уровню сопротивления.

На рис. 4, а приведено процентное изменение сопротивления микроиглы 1.1 в зависимости от приложенного магнитного поля, т. е. магнитосопротивление $R(H)$.

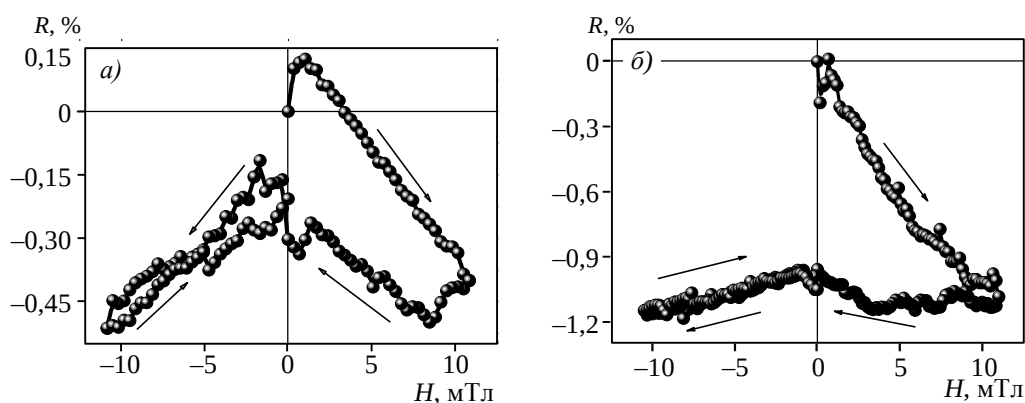


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления микроигл 1.1 (а) и 1.2 (б) от магнитного поля

Исходное сопротивление микроиглы 1.1 до начала эксперимента составляло ~6 Ом (рис. 3). Постепенное увеличение однородного магнитного поля с 0 до 1,02 мТл привело сначала к росту сопротивления микроиглы на 0,12 %, а затем при больших

полях $H = 1,02\text{--}10,83$ мТл – к уменьшению в отрицательной области до $-0,5\%$. Последующее уменьшение магнитного поля сопровождалось монотонным увеличением магнитосопротивления микроиглы. При нулевом поле магнитосопротивление на $0,3\%$ больше исходного значения. Наличие гистерезиса магнитосопротивления, очевидно, связано с гистерезисом намагниченности микроиглы. Дальнейшее уменьшение магнитного поля в область отрицательных полей сопровождалось уменьшением сопротивления микроиглы. При изменении направления развертки магнитного поля магнитосопротивление возрастало и незначительно отличалось от значений, полученных при уменьшении поля (см. левый квадрант на рис. 4, а). Таким образом, гистерезис магнитосопротивления микроиглы 1.1 асимметричен, что, по-видимому, связано как с наличием и конкуренцией двух компонент магнитосопротивления, так и с тем, что магнитного поля в катушках Гельмгольца недостаточно для создания насыщения по магнитному полю, что, вероятно, приводило к записи частичной петли гистерезиса.

При измерении магнитосопротивления в микроигле 1.2 (рис. 4, б) обнаружены сходные закономерности, указывающие на хорошую воспроизводимость результатов от образца к образцу. Максимальное изменение сопротивления в микроигле 1.2 составило $1,2\%$. Гистерезис намагниченности микроиглы 1.1 показан на рис. 5.

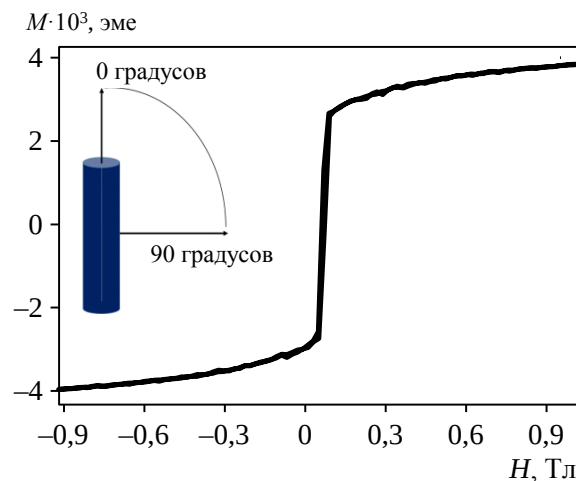


Рис. 5. Гистерезис намагниченности микроиглы 1.1

На кривой намагничивания присутствует «быстрая» компонента, которая насыщается при $0,01$ Тл, и «медленная» компонента с насыщением при $0,3\text{--}0,4$ Тл. Следует отметить, что поле насыщения намагниченности «быстрой» компоненты близко к значению $0,01$ Тл, при котором наблюдается схлопывание гистерезиса в первом квадранте на рис. 4, б. Следовательно, намагниченность образца достигает или почти достигает насыщения, чем и объясняется гистерезис магнитосопротивления образцов. «Быстрая» компонента магнитного гистерезиса на рис. 5 объясняется переманчиванием железного ядра. Из полученных результатов следует, что магнитосопротивление микроигл чувствительно именно к намагниченности материала ядра и не может быть объяснено классическим эффектом Холла.

Таким образом, в однородном магнитном поле наблюдаются две компоненты магнитосопротивления – положительная и отрицательная. Конкуренция этих компонент дает максимум магнитосопротивления в поле $1\text{--}2$ мТл, далеко от насыщения. Отрицательное магнитосопротивление насыщается вблизи поля магнитного насыщения образца $\sim 0,01$ Тл. Асимметрия петли гистерезиса обусловлена первоначальным

намагничиванием образца в положительном поле и, по-видимому, может быть устранена увеличением поля при измерении магнитосопротивления. Наличие «медленной» компоненты магнитного насыщения, относящейся к редкоземельной оболочке микроигл, свидетельствует о том, что в опытах по магнитосопротивлению, где величина магнитного поля ограничена 0,01 Тл, могло достигаться магнитное насыщение железного ядра, но не насыщалась намагниченность оболочки. Поэтому петля магнитного гистерезиса частичная, и материал не перемагничивался полностью при изменении знака магнитного поля в катушках Гельмгольца.

Микроволновое магнитосопротивление

Микроиглу $\alpha\text{-Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B}$ помещали в цилиндрический резонатор TE-011 на вращающееся основание под углом $\varphi = 45$ градусов к направлению магнитного поля H_0 , создаваемого катушками переменного магнитного поля (Alternating Current – переменный ток) h_{AC} и вихревого электрического поля E . Микроиглу поворачивали вокруг оси z в диапазоне углов $\theta = 0\text{--}360$ градусов с шагом 10 градусов (рис. 6, а). На рис. 6, б представлено схематичное обозначение величин X , A_1 и A_2 на зависимости $dP''/dH(H)$. Ориентирование микроиглы под углом $\varphi = 0$ градусов значительно уменьшало добротность системы «резонатор–образец» и не позволяло записать сигнал ни при каких настройках спектрометра.

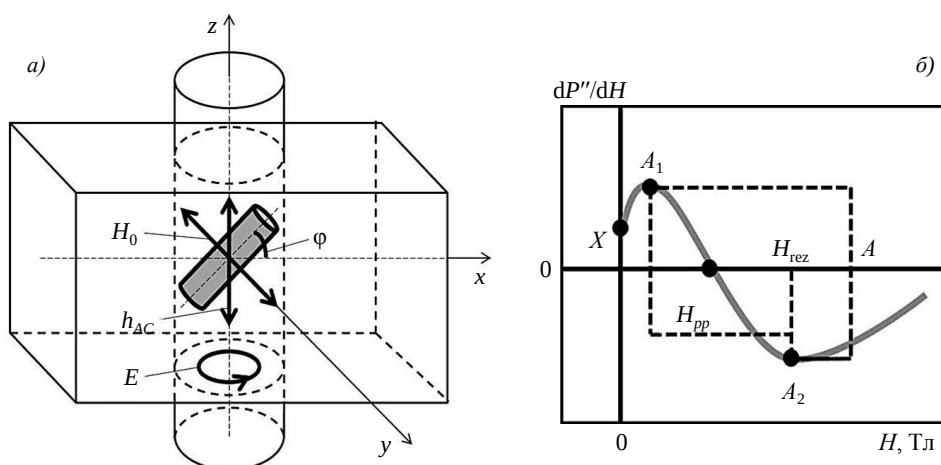


Рис. 6. Схема измерений магнитосопротивления в цилиндрическом резонаторе TE-011 для микроиглы $\alpha\text{-Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B}$, ориентированной под углом $\varphi = 45$ градусов к направлению магнитного поля спектрометра (а). Схематичное обозначение величин на графике электронного парамагнитного резонанса (б), где H_{rez} – резонансное поле; H_{pp} – поле между максимумами амплитуды (peak-to-peak)

Полевые зависимости производной микроволнового поглощения dP''/dH при разных углах θ в диапазоне $0\text{--}180$ градусов для микроиглы $\alpha\text{-Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B}$ представлены на рис. 7. Эти зависимости не следует считать сигналом ферромагнитного резонанса по следующим причинам:

- из-за их формы, которая не может быть описана искажениями Дайсона или вкладом обменного взаимодействия в спиновой динамике Ландау–Лифшица или Бломбергена;
- расчет соответствующего количества спинов, принимающих участие в формировании сигнала с помощью двукратного интегрирования сигнала и сравнения с парамагнитным калибровочным образцом, приводит к гигантскому нереалистичному числу, превышающему на много порядков величины реальное число спинов в микроигле;

– поле, отвечающее экстремуму функции $dP''/dH(H)$, практически не зависит от угла, тогда как сигнал ферромагнитного резонанса должен быть чувствителен к полю разманичивания микроиглы и ее ориентации по отношению к полю спектрометра.

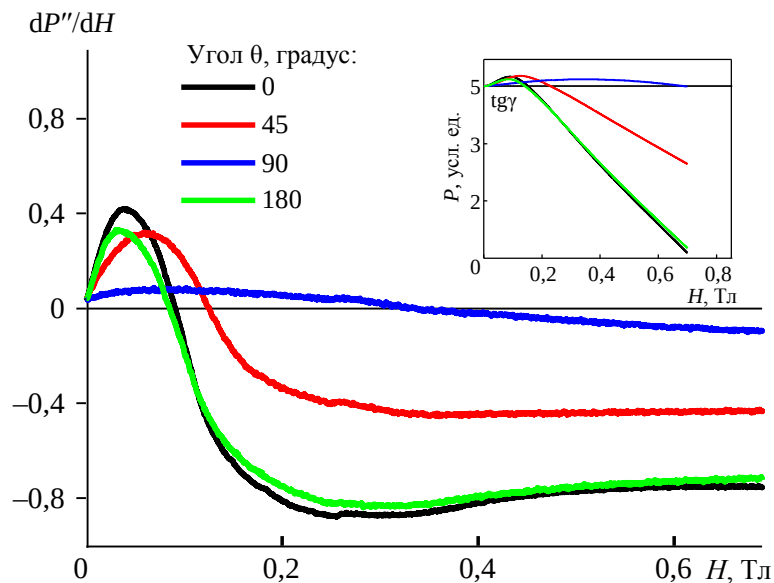


Рис. 7. Зависимости производной магнитосопротивления dP''/dH для микроиглы α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B, ориентированной под углом $\phi = 45$ градусов к направлению магнитного поля спектрометра в диапазоне углов $\theta = 0$ –180 градусов при температуре 300 К. На вставке приведены интегрированные зависимости dP''/dH для тех же углов

Таким образом, сигнал dP''/dH на рис. 7 не является линией ферромагнитного резонанса и должен интерпретироваться как зависимость мнимой части нерезонансного микроволнового поглощения от поля. На полевых зависимостях микроиглы α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B, ориентированной под углом $\phi = 45$ градусов к направлению магнитного поля спектрометра, наблюдается анизотропия зависимости $dP''/dH(H)$, т. е. записанный сигнал существенно зависит от угла θ (рис. 7). Анализ угловых зависимостей на этом рисунке должен содержать их аппроксимацию двумя или даже тремя компонентами магнитосопротивления. В данной работе не ставилась задача – предложить разумное разложение полевых зависимостей dP''/dH на компоненты. Однако в качестве характеристик магнитосопротивления можно предложить величину dP''/dH в нулевом поле X ; величину A_1 (максимальное значение в поле 0,03 Тл), которая должна быть близка к насыщению положительной компоненты магнитосопротивления, увеличивающейся с ростом поля, а также величину A_2 при насыщении в больших полях $>0,4$ Тл, которая, очевидно, характеризует вклад отрицательного магнитосопротивления (рис. 6, б). Угловые зависимости всех трех величин, а также суммы $A = A_1 + A_2$ представлены на рис. 8.

Видно, что при $H = 0$ значение dP''/dH , представленное параметром X , анизотропно, в то время как параметры A , A_1 и A_2 характеризуются анизотропией одинакового типа с экстремумами при углах, соответствующих направлению постоянного магнитного поля под углом или перпендикулярно главной оси намагниченности микроиглы. Зависимость микроволнового магнитосопротивления от ориентации внешнего магнитного поля по отношению к намагниченности является признаком того, что намагниченность важна для протекания тока. Очевидно, что компонента A_1 насыщается в полях, близких к насыщению ядра микропровода, а насыщение компоненты A_2 происходит в полях 0,3–0,4 Тл, соответствующих «медленной» компоненте намагниченности

на петле магнитного гистерезиса (рис. 5). К сожалению, по изменению производной dP''/dH невозможно судить об абсолютном изменении сопротивления микроигл на рис. 8. В СВЧ-диапазоне, где намагниченность микроигл может сильно отличаться от их намагниченности в постоянном магнитном поле, можно ожидать значительного изменения полевых зависимостей магнитосопротивления.

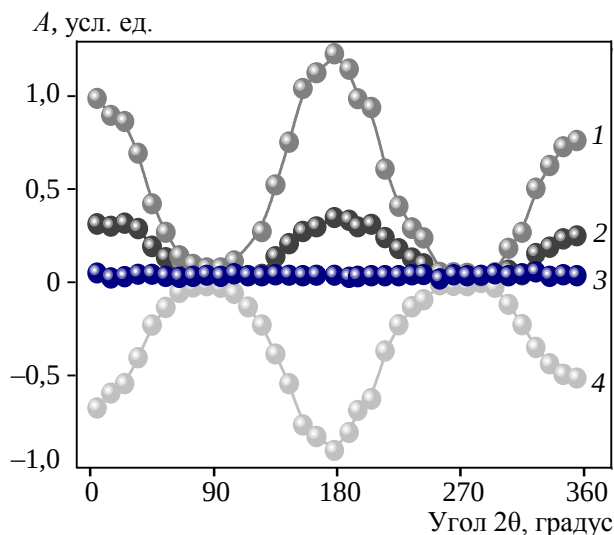


Рис. 8. Угловые зависимости амплитуды (линии 1, 2 и 4 соответствуют значениям A , A_1 и A_2) и dP''/dH ($H = 0$; линия 3 соответствует значениям X) электронного парамагнитного резонанса сигнала микроиглы (Pr, Dy)(Fe, Co)B, ориентированной под углом $\varphi = 45$ градусов к направлению магнитного поля спектрометра в диапазоне углов $\theta = 0-360$ градусов при температуре 300 К

Заключения

Микроиглы α -Fe (Pr, Dy)(Fe, Co)B имеют металлический тип проводимости. Значения удельного сопротивления микроигл при постоянном токе находятся в диапазоне $(1,5-2,5) \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Однородное магнитное поле изменяет электрическую проводимость таких микроигл на 1,2 %, что значительно больше классического магнитосопротивления Лоренца, вызванного искривлением орбит свободных электронов.

Имеются как минимум две компоненты магнитосопротивления: положительная (отвечающая возрастанию параметров R и dP''/dH и насыщающаяся при 0,01–0,03 Тл) и отрицательная, соответствующая уменьшению параметров R и dP''/dH и насыщающаяся при 0,3–0,4 мТл. Первая соответствует намагничиванию железного ядра и магнитосопротивлению в нем, а вторая – намагничиванию оболочки и ее магнитосопротивлению. Обе компоненты магнитосопротивления анизотропны и демонстрируют чувствительность магнитосопротивления к взаимной ориентации намагниченности микропровода и электрического тока в нем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.

2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Давыдова Е.А., Бузенков А.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние отжига сплава Pr–Dy–Fe–Co–B на его фазовый состав и свойства спеченных магнитов, изготовленных из него // *Металлы*. 2018. № 2. С. 28–32.
3. Peng H.-X., Qin F., Phan M.-H. Ferromagnetic microwire composites: from sensors to microwave applications. Springer, 2016. 245 p.
4. Mandal K., Puerta S., Vázquez M., Hernando A. Giant magnetoimpedance in amorphous Co_{83.2}Mn_{7.6}Si_{5.8}B_{3.3} microwires // *Physical Review B*. 2000. Vol. 62. No. 10. P. 6598. DOI: 0163-1829/2000/62(10)/6598(5)/\$15.00.
5. Kollmannsberger P., Fabry B. High-force magnetic tweezers with force feedback for biological applications // *Review of Scientific Instruments*. 2007. Vol. 78. P. 114301. DOI: 10.1063/1.2804771.
6. Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Королев Д.В., Валеев Р.А., Сидоров В.Л., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Влияние режима локального лазерного отжига на доменную структуру микропроводов PrDyFeCoB // *Труды ВИАМ*. 2022. № 5 (111). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-64-73.
7. Zhukova V., Ipatov M., Zhukov A. Thin magnetically soft wires for magnetic microsensors // *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 9216. DOI: 10.3390/s91109216.
8. Sampaio L.C., Sinnecker E.H.C.P., Cernicchiaro G.R.C. et al. Magnetic microwires as macrospins in a long-range dipole-dipole interaction // *Physical Review B*. 2000. Vol. 61. P. 8976. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.
9. Knobel M., Sampaio L.C., Sinnecker E.H.C.P., Vargas P., Altbir D. Dipolar magnetic interactions among magnetic microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 249. P. 60–72. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00504-8.
10. Vazquez M., Chiriac H., Zhukov A. et al. On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies // *Physica Status Solidi (A)*. 2011. Vol. 208. P. 493. DOI: 10.1002/pssa.201026488.
11. Zhukov A., Zhukova V., Blancoc J.M. et al. Magnetostriction in glass-coated magnetic microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. Vol. 151. P. 258–259. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01029-6.
12. Corte-Leon P., Zhukova V., Ipatov M. et al. Stress dependence of the magnetic properties of glass-coated amorphous microwires // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 789. P. 201. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.044.
13. Severino A.M., Gómez-Polo C., Marín P., Vázquez M. Influence of the sample length on the switching process of magnetostrictive amorphous wire // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol. 103. P. 117. DOI: 10.1016/0304-8853(92)90244-I.
14. Ye J., del Real R.P., Infante G., Vazquez M. Local magnetization profile and geometry magnetization effects in microwires as determined by magneto-optical Kerr effect // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. DOI: 10.1063/1.4776730.
15. Vazquez M., Gomez-Poio C., Chen D.-X. Switching mechanism and domain structure of bistable amorphous wires // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1992. Vol. 28. P. 3147. DOI: 10.1109/20.179740.
16. Zhukov A.P., Vazquez M., Velazquez J. et al. The remagnetization process in thin and ultra-thin Fe-rich amorphous wires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. Vol. 151. P. 132. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00393-2.
17. Kurlyandskaya G.V., Bebenin N.G., Vas'kovsky V.O. Giant magnetic impedance of wires with a thin magnetic coating // *The Physics of Metals and Metallography*. 2011. Vol. 111(2). P. 133–154. DOI: 10.1134/s0031918x11010200.
18. Баранов А.А., Жукова С.А., Обижаев Д.Ю. и др. Магнитоимпедансный чувствительный элемент на основе аморфного ферромагнитного микропровода и тонкопленочной катушки // *Нано- и микросистемная техника*. 2017. Т. 19. № 10. С. 626–632. DOI: 10.17587/nmst.19.626-632.

19. Zhukova V., Mino J., Del Val J.J. et al. GMR and Kondo Effects in Cu–Co Microwires // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2016. Vol. 30(4). P. 1109–1114. DOI: 10.1007/s10948-016-3767-9.
20. Грановский А.Б., Ильин М., Жуков А. и др. Гигантское магнитосопротивление гранулированных микропроводов: спин-зависящее рассеяние в межгранульных промежутках // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 2. С. 299–301.
21. Taylor G.F. A Method of Drawing Metallic Filaments and a Discussion of their Properties and Uses // *Physical Review*. 1924. Vol. 23 (5). P. 655–660. DOI: 10.1103/physrev.23.655.
22. Умнов П.П., Молоканов В.М., Шалимов Ю.С. и др. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского–Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья // *Перспективные материалы*. 2010. № 2. С. 87–91.
23. Дворецкая Е.В., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Магнетронное напыление оболочки железа и микровключения в микропроводах PrDyFeCoB // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
24. Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бакрадзе М.М., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Инженерия редкоземельных микромагнитов RE–TM–B (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
25. Veinger A.I., Zabrodski A.G., Tisnek T.V. Anomalous Positive Microwave Magnetoresistance of Compensated Ge:Ga near the Metal-Insulator Transition // *Physica Status Solidi (B)*. 2002. Vol. 230 (1). P. 107–111. DOI: 10.1002/1521-3951(200203)230:1<107::aid-pssb107>3.0.co;2-7.
26. Altshuler B.L., Aronov A.G. Electron–Electron Interaction in Disordered Conductors // *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*. 1985. P. 1–153. DOI: 10.1016/b978-0-444-86916-6.50007-7.
27. Gschneidner K.A. Jr., LeRoy Ey. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. 559 p.
28. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003. 2616 p.

References

1. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
2. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Davydova E.A., Buzenkov A.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Effect of annealing of Pr–Dy–Fe–Co–B alloy on its phase composition and properties of sintered magnets made from it. *Metally*, 2018, no. 2, pp. 28–32.
3. Peng H.-X., Qin F., Phan M.-H. *Ferromagnetic microwire composites: from sensors to microwave applications*. Springer, 2016, 245 p.
4. Mandal K., Puerta S., Vázquez M., Hernando A. Giant magnetoimpedance in amorphous Co_{83.2}Mn_{7.6}Si_{5.8}B_{3.3} microwires. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no. 10, p. 6598. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.6598.
5. Kollmannsberger P., Fabry B. High-force magnetic tweezers with force feedback for biological applications. *Review of Scientific Instruments*, 2007, vol. 78, p. 114301. DOI: 10.1063/1.2804771.
6. Dvoretzskaya E.V., Koplak O.V., Korolev D.V., Valeev R.A., Sidorov V.L., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Influence of mode of local laser annealing on the domain structure in microwires PrDyFeCoB. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-64-73.
7. Zhukova V., Ipatov M., Zhukov A. Thin magnetically soft wires for magnetic microsensors. *Sensors*, 2009, vol. 9, p. 9216. DOI: 10.3390/s91109216.

8. Sampaio L.C., Sinnecker E.H.C.P., Cernicchiaro G.R.C. et al. Magnetic microwires as macrospins in a long-range dipole-dipole interaction. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, p. 8976. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.
9. Knobel M., Sampaio L.C., Sinnecker E.H.C.P., Vargas P., Altbir D. Dipolar magnetic interactions among magnetic microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 249, pp. 60–72. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00504-8.
10. Vazquez M., Chiriac H., Zhukov A. et al. On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies. *Physica Status Solidi (A)*, 2011, vol. 208, p. 493. DOI: 10.1002/pssa.201026488.
11. Zhukov A., Zhukova V., Blancoc J.M. et al. Magnetostriction in glass-coated magnetic microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, vol. 151, pp. 258–259. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01029-6.
12. Corte-Leon P., Zhukova V., Ipatov M. et al. Stress dependence of the magnetic properties of glass-coated amorphous microwires. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 789, p. 201. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.044.
13. Severino A.M., Gómez-Polo C., Marín P., Vázquez M. Influence of the sample length on the switching process of magnetostrictive amorphous wire. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, vol. 103, p. 117. DOI: 10.1016/0304-8853(92)90244-I.
14. Ye J., del Real R.P., Infante G., Vazquez M. Local magnetization profile and geometry magnetization effects in microwires as determined by magneto-optical Kerr effect. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113. DOI: 10.1063/1.4776730.
15. Vazquez M., Gomez-Poio C., Chen D.-X. Switching mechanism and domain structure of bistable amorphous wires. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1992, vol. 28, p. 3147. DOI: 10.1109/20.179740.
16. Zhukov A.P., Vazquez M., Velazquez J. et al. The remagnetization process in thin and ultra-thin Fe-rich amorphous wires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, vol. 151, p. 132. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00393-2.
17. Kurlyandskaya G.V., Bebenin N.G., Vaskovsky V.O. Giant magnetic impedance of wires with a thin magnetic coating. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 111(2), pp. 133–154. DOI: 10.1134/s0031918x11010200.
18. Baranov A.A., Zhukova S.A., Obizhaev D.Yu. et al. Magnetoimpedance sensing element based on an amorphous ferromagnetic microwire and a thin-film coil. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 10, pp. 626–632. DOI: 10.17587/nmst.19.626-632.
19. Zhukova V., Mino J., Del Val J.J. et al. GMR and Kondo Effects in Cu–Co Microwires. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, vol. 30(4), pp. 1109–1114. DOI: 10.1007/s10948-016-3767-9.
20. Granovsky A.B., Ilyin M., Zhukov A. et al. Giant magnetoresistance of granular microwires: spin-dependent scattering in intergranular gaps. *Fizika tverdogo tela*, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 299–301.
21. Taylor G.F. A Method of Drawing Metallic Filaments and a Discussion of their Properties and Uses. *Physical Review*, 1924, vol. 23 (5), pp. 655–660. DOI: 10.1103/physrev.23.655.
22. Umnov P.P., Molokanov V.M., Shalimov Yu.S. et al. Features of obtaining amorphous wire by the Ulitovsky-Taylor method using a continuous casting process variant. *Perspektivnye materialy*, 2010, no. 2, pp. 87–91.
23. Dvoret'skaya E.V., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Koplak O.V., Morgunov R.B. Magnetron sputtering of the iron shell and microinclusions in microwires PrDyFeCoB. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
24. Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Bakradze M.M., Dvoret'skaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B. Rare-earth RE–TM–B micromagnets engineering (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.

25. Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T.V. Anomalous Positive Microwave Magnetoresistance of Compensated Ge:Ga near the Metal-Insulator Transition. *Physica Status Solidi (B)*, 2002, vol. 230 (1), pp. 107–111. DOI: 10.1002/1521-3951(200203)230:1<107::aid-pssb107>3.0.co;2-7.
26. Altshuler B.L., Aronov A.G. Electron–Electron Interaction in Disordered Conductors. *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, 1985, pp. 1–153. DOI: 10.1016/b978-0-444-86916-6.50007-7.
27. Gschneidner K.A. Jr., LeRoy Ey. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science, 1999, 559 p.
28. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003, 2616 p.

Информация об авторах

Дворецкая Елизавета Витальевна, научный сотрудник, к.ф.-м.н., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, office@icp.ac.ru

Потапов Максим Викторович, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Пискорский Вадим Петрович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моргунов Роман Борисович, главный научный сотрудник, профессор, д.ф.-м.н., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, office@icp.ac.ru; ведущий научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elizaveta V. Dvoretzkaya, Researcher, Candidate of Sciences (Phys. & Math.) FRC PCP MC RAS, office@icp.ac.ru

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

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

Vadim P. Piskorskiy, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman B. Morgunov, Chief Researcher, Professor, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), FRC PCP MC RAS, office@icp.ac.ru; Leading Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.09.2024.
The article was submitted 11.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 16.09.2024.

Научная статья

УДК 544.6.018.42-16

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73

ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

И.В. Суджанская¹, Ю.Е. Лебедева¹, М.Л. Ваганова¹, Н.Е. Щеголева¹

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

Аннотация. Керамические материалы на основе диоксида церия применяются в качестве твердых электролитов твердооксидных топливных элементов при температурах менее 600 °С. На основе анализа результатов мировых исследований показана зависимость ионной проводимости легированного диоксида церия от метода синтеза, температуры и продолжительности спекания, вида и концентрации легирующих элементов, размера и границ зерен и др. Рекомендованы параметры получения легированного диоксида церия с увеличенным значением ионной проводимости в среднетемпературном диапазоне для производства твердых электролитов.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид церия, ионная проводимость, энергия активации, радиус ионов, эффект блокировки

Для цитирования: Суджанская И.В., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. Параметры, влияющие на ионную проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73.

Scientific article

PARAMETERS AFFECTING ON THE IONIC CONDUCTIVITY OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON CERIUM DIOXIDE

I.V. Sudzhanskaya¹, Yu.E. Lebedeva¹, M.L. Vaganova¹, N.E. Shchegoleva¹

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

Abstract. Ceramic materials based on cerium dioxide are used as solid electrolytes of solid oxide fuel cells at temperatures below 600 °C. Based on the analysis of the results of existing world studies, it is shown that the ionic conductivity of doped CeO₂ depends on the synthesis method, sintering temperature and time, type and concentration of alloying elements, grain size, grain boundaries and etc. Recommendations are proposed for obtaining doped cerium dioxide with an increased ionic conductivity value in the medium-temperature range for the production of solid electrolytes.

Keywords: solid electrolytes, cerium dioxide, ionic conductivity, activation energy, ion radius, blocking effect

For citation: Sudzhanskaya I.V., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L., Shchegoleva N.E. Parameters affecting on the ionic conductivity of solid electrolytes based on cerium dioxide. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73.

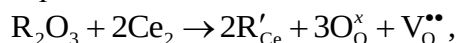
Введение

В настоящее время одним из динамично развивающихся направлений водородной энергетики остается разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), имеющих высокий коэффициент полезного действия преобразования химической энергии водородсодержащего топлива в электрическую [1–3]. Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, который должен обладать высокой кислород-ионной проводимостью, химической стабильностью, термостойкостью и механической прочностью [4].

Среди широкого спектра материалов для производства твердых электролитов используют керамические материалы на основе ZrO_2 , стабилизированные Y и Sc, благодаря их высокой кислород-ионной проводимости, возникающей вследствие большой концентрации кислородных вакансий. Однако недостатком для практического применения ТОТЭ являются высокие рабочие температуры (800–1000 °C), при которых проводимость основного компонента ТОТЭ (кислород-ионного электролита) достигает достаточного уровня. При высоких температурах ускоряются деградационные процессы и химическое взаимодействие компонентов ТОТЭ, существует потребность в дорогих уплотнительных материалах и больших объемах энергии для нагрева элемента до рабочей температуры, что является причиной высокой стоимости ТОТЭ и ограничивает их коммерциализацию [5–11].

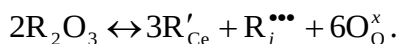
Применение церия для производства твердых электролитов ТОТЭ приводит к снижению рабочей температуры <600 °C (среднетемпературные ТОТЭ) [12]. Более того, твердые электролиты на основе церия обладают на порядок большей электропроводностью ($\sim(10^{-1}–10^{-2})$ См/см), чем диоксид циркония в среднетемпературном диапазоне.

Чистый диоксид церия имеет низкую ионную проводимость. Легирование диоксида церия редкоземельными элементами, такими как Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 и др., приводит к значительному увеличению ионной проводимости, связанному с образованием кислородных вакансий [13, 14]. В результате внедрения редкоземельных элементов в решетку церия два иона создают только одну вакансию кислорода, что, согласно обозначению Крюгера–Винка, выражается как



где R'_{Ce} – один узел в решетке Ce^{4+} , занятый ионом R^{3+} , $V_O^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода.

Вакансия кислорода также образуется вследствие легирования решетки церия ионами редкоземельных элементов посредством следующего механизма:



Первый механизм известен как компенсация вакансий, второй – называется механизмом компенсации легирующих элементов. Механизм компенсации вакансий вносит более значимый вклад в генерацию кислородных вакансий, чем механизм компенсации легирующих элементов в связи с меньшей энергией растворения [15].

Механизм переноса кислорода зависит от существования свободных кислородных вакансий. Изменение проводимости церия обусловлено образованной кристаллической структурой. Как чистый, так и легированный редкоземельными элементами диоксид церия демонстрирует кубическую структуру флюорита с пространственной группой Fm_{3m} [16].

Ионная проводимость материалов на основе диоксида церия определяется согласно уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, которая является суммой энергии миграции и энергии ассоциации; k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура.

В легированном редкоземельными элементами диоксиде церия проводимость осуществляется посредством движения ионов кислорода через решетку церия в результате термически активированного прыжкового механизма [13, 14].

Общая проводимость легированного диоксида церия определяется внутренней проводимостью зерна и проводимостью границ зерен. Причем проводимость границ зерен на несколько порядков меньше проводимости зерен вследствие высокого сопротивления границ зерен (так называемого эффекта блокировки границ зерен). Эффект блокировки границ зерен обусловлен двумя причинами: формирование слоя пространственного заряда и наличие примеси или загрязняющей фазы в зернограницной области, образованной вследствие наличия даже нескольких ppm SiO_2 . Формирование слоя пространственного заряда является результатом различий в энергии образования структуры дефектов между границами зерен и объемной фазой. Для очистки границ зерен от SiO_2 добавляют примеси, что улучшает проводимость границ зерен в связи с эффектом поглощения [17].

На снижение потенциала пространственного заряда влияют параметры получения твердого электролита на основе CeO_2 . Варьирование параметрами, такими как метод синтеза, условия спекания, вид легирующего элемента, концентрация примеси, легирование, радиус иона легирующей примеси, границы и размер зерен и др., приводит к изменению ионной проводимости и энергии активации получаемых материалов в широком диапазоне [12–14, 17]. Корреляция между этими параметрами и их вклад в проводимость легированного редкоземельными элементами диоксида церия все еще исследуются.

В данном обзоре основное внимание уделяется основным параметрам, влияющим на ионную проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, и корреляции между ними, что является значимым при разработке материала твердого электролита на основе церия для ТОТЭ с увеличенным значением кислород-ионной проводимости при температурах < 600 °С.

Методы и условия синтеза, влияющие на ионную проводимость легированного диоксида церия

Многочисленные исследования показывают, что микроструктура и ионная проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, определяются составом, выбором метода и условий получения материала (метод синтеза, температура и продолжительность спекания, вспомогательные спекающие добавки) [18–25]. В табл. 1 приведены данные о влиянии метода синтеза на размер зерен, относительную плотность, ионную проводимость и энергию активации диоксида церия.

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам твердых электролитов для ТОТЭ, является высокая ионная и низкая электронная проводимости, для достижения которых необходима высокая плотность [26, 27]. Авторами работ [27, 28] показано, что относительная плотность электролитов на основе диоксида церия увеличивается при повышении температуры спекания. Однако исследователи получили разные значения относительной плотности керамики на основе церия, спеченной при одной и той же температуре, что может быть связано с разными маршрутами синтеза, различными легирующими добавками и их концентрациями [29, 30].

В работе [31] получено, что по мере увеличения температуры спекания электролита состава $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ от 1000 до 1300 °С размер зерен увеличивается от 91 до 294 нм. Последующее увеличение температуры спекания до 1500 °С приводит к росту зерен до 1 мкм. При повышении температуры синтеза электропроводность состава $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ увеличилась с 0,0133 См/см (характерна для керамики, спеченной при 1000 °С) до 0,0154 См/см (соответствует керамике, спеченной при 1300 °С). Последующее увеличение температуры спекания до 1500 °С привело к снижению электропроводности до 0,0056 См/см, что, по мнению авторов, обусловлено образованием ассоциатов кислородных вакансий при высокой температуре спекания, имеющих высокую концентрацию в связи со снижением количества ионов церия.

Таблица 1

Влияние метода синтеза на размер зерен D , относительную плотность ρ , ионную проводимость σ при температуре T и энергию активации E_a диоксида церия, легированного редкоземельными элементами

Состав	Метод синтеза	Температура, °С/ продолжительность синтеза, ч	D , нм	ρ , %	σ , См/см	T , °С	E_a , эВ	Литературный источник
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	Самовоспламенение цитрата	1000/6	61,22	93,00	$5,80 \cdot 10^{-4}$	420	0,89	[18]
	Механический помол		74,02	90,00	$1,30 \cdot 10^{-4}$		1,04	
	Соосаждение		52,59	89,00	$8,00 \cdot 10^{-5}$		1,00	
	Комплексный цитратный	1200/4	22,00	–	$1,88 \cdot 10^{-4}$	400	0,87	[24]
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	Глицин-нитратный	1400/8	28,64	97,00	$2,65 \cdot 10^{-5}$	800	1,20	[19]
$\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$			28,64	97,00	$1,21 \cdot 10^{-4}$		1,50	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Комплексный цитратный	1200/4	24,00	–	$2,36 \cdot 10^{-3}$	400	0,85	[24]
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Золь-гель	1350/1	–	–	$5,37 \cdot 10^{-3}$	550	0,83	[20]
	Глицин-нитратный	1500/1	–	–	$4,10 \cdot 10^{-3}$		0,86	
	Реакция в твердой фазе		–	–	$0,58 \cdot 10^{-3}$		1,03	
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Модифицированный золь-гель	1200/4	16,00	98,76	$6,39 \cdot 10^{-5}$	350	0,98	[21]
	Комплексный цитратный		16,00	–	$5,54 \cdot 10^{-5}$	400	0,95	[24]
	Гидротермальный	(1300–1400)/4	43,00	95,00	$4,40 \cdot 10^{-3}$	600	0,75	[25]
$\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Самосжигание	1250/6	48,50	–	$8,89 \cdot 10^{-3}$	700	0,70	[21]
$\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Модифицированный золь-гель	1200/4	19,00	98,80	$2,30 \cdot 10^{-4}$	350	0,89	
	Реакция в твердой фазе	1450/4	0,09–0,40	90,00	$2,47 \cdot 10^{-2}$	600	1,18	[23]
	Комплексный цитратный	1200/4	19,00	–	$1,36 \cdot 10^{-4}$	400	0,88	[24]

Согласно критериям, предъявляемым к материалам твердых электролитов для ТОТЭ, плотность должна быть >95 % [32]. Большинство разработанных композиций легированного церия достигает относительной плотности >98 % при температуре спекания от 1400 до 1500 °С. При температуре >1500 °С плотность материалов снижается, образцы растрескиваются [33]. Уменьшение относительной плотности может быть связано с восстановлением Ce^{4+} до Ce^{3+} , сегрегацией примесей по границам зерен.

Увеличение продолжительности выдержки образцов приводит к увеличению плотности керамики и, соответственно, к увеличению ионной проводимости за счет снижения пористости [34].

Для достижения высокой ионной проводимости плотной керамики на основе диоксида церия при более низких температурах спекания используют спекающие добавки [35–37]. Влияние спекающих добавок, температуры и продолжительности спекания керамики на относительную плотность, ионную проводимость и энергию активации диоксида церия приведено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава керамики на основе диоксида церия, температуры и продолжительности спекания на относительную плотность ρ , ионную проводимость σ при температуре 500 °С и энергию активации E_a

Состав	Спекающие добавки	Температура, °С/продолжительность синтеза, ч	ρ , %	σ , См/см	E_a , эВ	Литературный источник
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	1 % (по массе) Bi_2O_3	1200/6	95,5	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,95*	[35]
	3 % (по массе) Bi_2O_3		98,4	$4,18 \cdot 10^{-3}$	0,92*	
	5 % (по массе) Bi_2O_3		99,7	$7,73 \cdot 10^{-3}$	0,92*	
	1 % (по массе) CoO	900/2	~97,0	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,72	[36]
	3 % (по массе) CoO		~97,0	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,80	
	5 % (по массе) CoO		~97,0	$3,20 \cdot 10^{-3}$	0,83	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Ca}_{0,025}\text{Sr}_{0,025}\text{O}_{2-\delta}$	0,025 % (мольн.) Ca + 0,025 % (мольн.) Sr	1300/4	99,0	$6,05 \cdot 10^{-3}$	0,95	[37]
		1300/2	95,0	$3,65 \cdot 10^{-3}$	0,91	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Ca}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	0,05 % (мольн.) Ca	1300/4	99,0	$6,34 \cdot 10^{-3}$	0,97	
		1300/2	92,0	$4,29 \cdot 10^{-3}$	0,91	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	0,05 % (мольн.) La	1300/4	91,0	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,88	
		1300/2	85,0	$4,14 \cdot 10^{-3}$	0,85	

* При температуре <500 °С.

Влияние легирующих добавок на ионную проводимость диоксида церия

Ионная проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия увеличивается, а энергия активации уменьшается при увеличении концентрации легирующей примеси до определенного предела, после превышения которого проводимость снижается за счет роста кластеров дефектов. Это связано с тем, что более низкая концентрация легирующей примеси генерирует кислородные вакансии, тогда как более высокая концентрация приводит к значительной связи между легирующей связью и кислородными вакансиями. Максимальная концентрация примесей составляет 10–25 % [38].

В работе [39] достигнуты повышение зернограницной и общей ионной проводимости и снижение энергии активации состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1-0,3$) при $x = 0,2$. При концентрации примеси $x > 0,2$ проводимость снижается, энергия активации увеличивается, что обусловлено формированием слоев пространственного заряда и накоплением примеси в зернограницной области.

Исследован синергетический эффект солегирирования твердых электролитов на основе диоксида церия [40]. Получено, что введение в матрицу диоксида церия

10 % (мольн.) Sm и 10 % (мольн.) Gd приводит к увеличению ионной проводимости до $\sigma^{800^\circ} = 0,147 \cdot 10^{-3}$ См/см и снижению энергии активации с 1,2 эВ (характерна для состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) до 0,85 эВ (соответствует составу $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) в связи с образованием высокой концентрации вакансий кислорода ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} = 2,65 \cdot 10^{21}$ см⁻³). Достигнутое увеличение электропроводности легированием Sm_2O_3 и Gd_2O_3 обусловлено не только конфигурационной энтропией, но и искажением решетки.

Влияние одновременного легирования Li, Bi и Gd нанокристаллического CeO_2 на ионный транспорт и температуру синтеза представлено в работе [41]. Максимальную ионную проводимость ($4,59 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 600 °С) наблюдали для состава $\text{Ce}_{0,76}\text{Gd}_{0,19}\text{Li}_{0,03}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_{1,85}$, синтезированного золь-гель методом с последующим спеканием при температуре 900 °С в течение 3 ч. Ионная проводимость состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ равна $1,63 \cdot 10^{-3}$ См/см. Энергия активации состава $\text{Ce}_{0,76}\text{Gd}_{0,19}\text{Li}_{0,03}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_{1,85}$ при этом составила 0,75 эВ в температурном диапазоне 400–800 °С.

Авторы работы [42] золь-гель методом получили образцы твердых электролитов составов $\text{Ce}_{0,82}\text{La}_{0,06}\text{Sm}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ при температуре спекания 1300 °С в течение 4 ч. Ионная проводимость составила $3,81 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 600 °С.

Ионная проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, существенно зависит от типа и концентрации используемых примесей. Параметром, позволяющим прогнозировать увеличение ионной проводимости в зависимости от вида легирующего элемента, является радиус иона легирующей примеси.

Влияние радиусов ионов легирующих примесей на ионную проводимость диоксида церия

Ионная проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия повышается при увеличении среднего радиуса иона используемых примесей редкоземельных элементов, приближающегося к значению критического радиуса, равного 0,1038 нм [17]. Если радиус иона превышает критическое значение, то ионная проводимость снижается. Наименьшее искажение в решетке диоксида церия вызывает легирование Sm^{3+} и Gd^{3+} , так как их радиусы близки к радиусу Ce^{4+} . В результате возникает больше кислородных вакансий [43], что позволяет достичь наибольшей ионной проводимости и наименьшей энергии активации.

Авторами работы [44] исследовано влияние радиусов ионов редкоземельных элементов на электрические свойства твердого электролита на основе диоксида церия. Установлено, что радиус Sm^{3+} является оптимальным для достижения высокой ионной проводимости. Ионная проводимость уменьшается, энергия активации, соответственно, увеличивается для примесей, радиус иона которых меньше или больше радиуса Sm^{3+} .

Получена зависимость ионной проводимости состава $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{REO}_{1,5})_{0,2}$ ($\text{RE} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) от радиусов ионов легирующих примесей. Установлено, что наибольшей ионной проводимостью обладает состав $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Выявлено, что ионная проводимость увеличивается в ряду, начиная с Yb до Sm с радиусом иона 0,109 нм. Использование легирующих элементов с большим радиусом иона привело к снижению проводимости [45]. Сделан вывод, что больший радиус вакансии кислорода создает более широкий проводящий канал, обеспечивая увеличение ионной проводимости. Энергия связи ассоциатов дефектов находится в сильной корреляционной взаимосвязи с ионным радиусом примеси и эффектом кристаллографической релаксации, которая является причиной атомной перегруппировки дефектов в кластер и также зависит от размера радиуса примеси иона.

Влияние слоя пространственного заряда и блокирующего эффекта на границах зерен на ионную проводимость диоксида церия

С одной стороны, более низкая проводимость границ зерен легированного CeO_2 по сравнению с проводимостью зерна связана с наличием слоя пространственного заряда, образованного локальной сегрегацией трехвалентных редкоземельных элементов, и, соответственно, с истощением кислородных вакансий, с другой – с блокирующим эффектом примеси кремния.

В работе [46] наблюдали значительное влияние слоя пространственного заряда на энергию активации и проводимость в зависимости от парциального давления кислорода, а также изменение типа проводимости с ионной на электронную в зависимости от размера зерен. Потенциальное значение пространственного заряда снижается для материалов на основе диоксида церия с высоким уровнем легирования (30 % (мольн.) Sm^{3+}) и очень мелким размером зерен (16,5 нм).

Влияние температуры отжига на изменение пространственного заряда исследовано в работах [47, 48]. Уменьшение количества слоев пространственного заряда для CeO_2 , легированного Y_2O_3 , при снижении температуры спекания ($<1400^\circ\text{C}$) наблюдали в работе [47]. Получена зависимость потенциала пространственного заряда состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ от температуры [48]. Выявлено, что потенциал пространственного заряда снижается при увеличении температуры. Потенциал пространственного заряда $\Delta\phi$ можно рассчитать с использованием значений проводимости зерен σ_b и границ зерен σ_{gb} в соответствии с зависимостью

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_{gb}} = \frac{\exp(2e\Delta\phi/kT)}{4e\Delta\phi/kT},$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Положительное значение пространственного заряда связано с высокой концентрацией вакансий кислорода в области границ зерен и их обеднением в объеме зерна. Случай, когда $\sigma_b/\sigma_{gb} = 1$, указывает на низкий потенциал пространственного заряда и отсутствие блокировки границ зерен. Авторы работы [40] установили, что потенциал пространственного заряда CeO_2 , легированного Gd_2O_3 , увеличивается при повышении температуры и уменьшается при увеличении концентрации примеси.

Помимо пространственного заряда к снижению ионной проводимости легированного CeO_2 приводит наличие небольшого количества (даже нескольких ppm) кремнистой фазы на границах зерен. В работе [49] показано увеличение проводимости границ зерен состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, содержащего 500 ppm SiO_2 , в ~ 120 раз при введении в состав керамики примеси SrO (0,2 % (мольн.)) для снижения высокоомного сопротивления, связанного с образованием кремнистой фазы. Эффект очищения от кремниевой фазы за счет введения добавки BaO в диоксид церия, легированный Gd_2O_3 и содержащий 500 ppm SiO_2 , наблюдали в работе [50]. Получено, что введение 1–5 % (мольн.) BaO приводит к увеличению проводимости границ зерен в ~ 250 раз.

Таким образом, на увеличение ионной проводимости границ зерен легированного CeO_2 в связи с подавлением потенциала пространственного заряда и очистки границ зерен от SiO_2 существенно влияют вид и концентрация легирующих элементов, размер зерен, температура спекания.

Для получения керамического материала на основе CeO_2 с увеличенным значением ионной проводимости с перспективой применения для производства твердых электролитов ТОТЭ при температуре до 550°C рекомендовано использовать

солегирование Sm^{3+} и Gd^{3+} с концентрацией до 20 % (мольн.), спеченных при температуре $\leq 1400^\circ\text{C}$ с использованием добавок.

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

Заключения

Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной влиянию параметров на ионную проводимость легированного диоксида церия.

Показано, что на ионную проводимость и плотность материалов влияет метод синтеза. Ионная проводимость одного и того же материала, полученного разными методами, различается, даже если остальные параметры совпадают. Температура и продолжительность спекания неоднозначно влияют на ионную проводимость легированных материалов на основе CeO_2 : в зависимости от других параметров могут как увеличить, так и уменьшить ионную проводимость. Вид и концентрация легирующих редкоземельных примесей существенно влияют на ионную проводимость. Увеличение концентрации примеси редкоземельных элементов до определенного предела повышает ионную проводимость и снижает энергию активации материалов на основе CeO_2 , последующее повышение концентрации примеси приводит к снижению проводимости и увеличению энергии активации.

Ионная проводимость легированного CeO_2 зависит также от радиуса иона примеси. Оптимальным значением радиусов ионов обладают Gd^{3+} и Sm^{3+} . При их совместном использовании в концентрации до 20 % (мольн.) и при температуре отжига до 1400°C составы обладают наибольшей ионной проводимостью и наименьшей энергией активации и могут использоваться для производства твердых электролитов ТОТЭ.

Спекающие добавки не только увеличивают плотность материалов, но и участвуют в очистке границ зерен, в результате чего ионная проводимость твердых электролитов на основе CeO_2 увеличивается.

Список источников

1. Lyu Y., Xie J., Wang D., Wang J. Review of cell performance in solid oxide fuel cells // *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55. P. 7184–7207.
2. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells // *Energy Environment Science*. 2016. Vol. 9. P. 1602.
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. Singh M., Zappa D., Comini E. Review Article: Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. P. 27643–27674. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
5. Irshad M., Siraj K., Raza R. et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance // *Applied Sciences*. 2016. Vol. 6. P. 75.
6. Mahmud L.S., Muchtar A., Somalu M.R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 72. P. 105–116.
7. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ systems studied by kems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 908. P. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575.
8. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.

9. Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченков И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств золь-гелей оксида иттрия // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.
10. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
11. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Шавнев А.А. Влияние спекающих и модифицирующих добавок на процесс спекания и свойства нитридокремниевой керамики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 70–78. DOI: 10.18577/20-71-9140-2020-0-1-70-78.
12. Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejo'n M.E., Gonza'lez G. et al. Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Materials Sciences. 2017. Vol. 52. P. 519–532.
13. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d}$ ($x = 0,1-0,3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 578. P. 53–59. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.010.
14. Sudzhanskaya I.V., Nekrasova Yu.S., Kubankin A.S. Effect of the composition of the ceramics $(MCeMgSr)O_{2-\delta}$ ($M = Y, Sm$) on the microstructure, mechanical and electrical properties for solid electrolyte // Crystals. 2022. Vol. 12. P. 1198.
15. Nakayama M., Martin M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations // Physical Chemical Chemistry Physics. 2009. Vol. 11. P. 3241–3249.
16. Anirban S.K., Paul T., Dutta A. Vacancy mediated ionic conduction in Dy substituted nanoceria: a structure-property correlation study // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 50186–50195.
17. Anirban S.K., Dutta A. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. Is. 46. P. 25139–25166. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.119.
18. Anirban S.K., Banerjee A., Dutta A. Synthesis route dependent structure, conductivity and dielectric properties of $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ oxygen ion conductor: A comparative approach // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 46. P. 8210–8225. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.010.
19. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. Effect of Sm co-doping on structural, mechanical and electrical properties of Gd doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. P. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
20. Суджанская И.В., Васильев А.Е., Япрынцеv М.Н., Некрасова Ю.С., Олейник А.Н. Влияние метода получения твердого раствора $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$ на его структуру и электрофизические свойства // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 8. С. 43–51. DOI: 10.14489/glc.2022.08.pp.043-051.
21. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{2-\delta}$ ($Ln = Y^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$ and La^{3+}) solid solutions prepared by citrate complexation method // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 585. P. 594–601. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.101.
22. Momin N., Manjanna J., D'Souza L. et al. Synthesis, structure and ionic conductivity of nanocrystalline $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 896. P. 163012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163012.
23. Kim G., Lee N., Kim K.-B. et al. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. Is. 3. P. 1571–1587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.044.

24. Anjaneya K.C., Manjanna J., Kumar V.M.A. et al. Rare earth ion doped ceria as electrolytes for solid oxide fuel cell // *Advanced Materials Letters*. 2016. Vol. 7. Is. 9. P. 743–747. DOI: 10.5185/amlett.2016.6070.
25. Dicmen S., Shuk P., Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 126. P. 89–95.
26. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37. P. 1568–1578. DOI: 10.1039/b612060c.
27. Guo T., Zhang L., Song X. et al. Influences of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{0.95}$ electrolyte for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 262. Is. 15. P. 239–244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.077.
28. Zhou Y., Rahaman M.N. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide // *Acta Materials*. 1997. Vol. 45. No. 9. P. 3635–3639.
29. Harrison R.W., Morgan J., Buckley J. et al. Development and comparison of field assisted sintering techniques to density CeO_2 ceramics // *Journal of European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. P. 6599–6607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.079.
30. Momin N., Manjanna J., Aruna S.T. et al. Effect on 20 mol % gadolinium doping on oxide ion conductivity of ceria as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. Is. 23. P. 35867–35873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.08.169.
31. Tian R., Zhao F., Chen F. Sintering of Samarium doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 192. Is. 1. P. 580–583. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.003.
32. Minh N.Q. Ceramic fuel cells // *Journal of American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. P. 563–588.
33. Higashi K., Sonoda K., Ono H. et al. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method // *Journal of Materials Research*. 1999. Vol. 14. P. 957–967.
34. Inaba H., Nakajima T., Tagawa H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 106. P. 263–268.
35. Accardo G., Frattini D., Ham H.C. et al. Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion // *Ceramics International*. 2017. Vol. 11. P. 165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.165.
36. Baral A.K., Dasari H.P., Kim B.-K., Lee J.-H. Effect of sintering aid (CoO) on transport properties of nanocrystalline Gd doped ceria (GDC) materials prepared by co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 575. P. 455–460. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.191.
37. Wu Y.-C., Chen W.-Y. Fabrication and characterization of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sm^{3+} , and La^{3+} co-doped ceria-based electrolyte powders for low-temperature anode-supported solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 18453–18476. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.049.
38. Avilae Paredes H.J., Choi K., Chen C.T., Kim S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: a space-charge analysis // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19. P. 4837–4842. DOI: 10.1039/b904583j.
39. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x/40.1-0.3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC // *Journal of Alloys and Compound*. 2013. Vol. 578. P. 53–59.
40. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. Effect of Sm co-doping on structural, mechanical and electrical properties of Gd doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. P. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
41. Accardo G., Audasso E., Yoon S.P. Unravelling the synergistic effect on ionic transport and sintering temperature of nanocrystalline CeO_2 tri-doped with Li, Bi and Gd as dense electrolyte for solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 898. P. 162880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162880.

42. Ventakaramana K., Madhuri C., Suresh Y. et al. Investigation on micro-structural, structural, electrical and thermal properties of La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} triple-doped ceria as solid-electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells applications // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. P. 144901. DOI: 10.1063/1.5113890.
43. Alaydrus M., Sakaue M., Aspera S.M. et al. A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm^{3+} and Gd^{3+} co-doped ceria // *Journal of Physics: Condensed Materials*. 2013. Vol. 25. P. 225401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225401.
44. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 52. P. 165–172.
45. Yeh T.H., Chou C.C. Ionic conductivity investigation in samarium and strontium co-doped ceria system // *Physics Scripta*. 2007. Vol. 129. P. 303–307.
46. Tschope A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: space charge model // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 139. P. 267–280.
47. Bae J., Lim Y., Park J.-S. et al. Thermally-induced dopant segregation effects on the space charge layer and ionic conductivity of nanocrystalline gadolinia-doped ceria // *Journal of Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. P. 919–996. DOI: 10.1149/2.1201608jes.
48. Tian C., Chan S.W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 134. P. 89–102.
49. Kim D.K., Cho P.S., Lee J.H. et al. Mitigation of highly resistive grain – boundary phase in gadolinia – doped ceria by the addition of SrO // *Electrochemical Solid-State Letters*. 2007. Vol. 10. P. 91–95.
50. Park S.Y., Cho P.S., Lee S.B. et al. Improvement of grain-boundary conduction in SiO_2 -doped GDC by BaO addition // *Journal of Electrochemical Society*. 2009. Vol. 156. Is. 8. P. 891–896. DOI: 10.1149/1.3139074.

References

1. Lyu Y., Xie J., Wang D., Wang J. Review of cell performance in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, pp. 7184–7207.
2. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environment Science*, 2016, vol. 9, p. 1602.
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. Singh M., Zappa D., Comini E. Review Article: Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, pp. 27643–27674. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
5. Irshad M., Siraj K., Raza R. et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance. *Applied Sciences*, 2016, vol. 6, p. 75.
6. Mahmud L.S., Muchtar A., Somalu M.R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 72, pp. 105–116.
7. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ systems studied by kems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 908, p. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575.
8. Sokolov A.V., Deynaga G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
9. Lebedeva Yu.E., Chainikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenkov I.O., Turchenko M.V. Synthesis and study of the properties of yttrium oxide sols. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.

10. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntcev S.S. Al_2O_3 and ZrO_2 ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
11. Belyachenkov I.O., Schegoleva N.E., Chainikova A.S., Vaganova M.L., Shavnev A.A. The influence of sintering and modifying additives on the sintering process and the properties of silicon nitride ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 70–78. DOI: 10.18577/20-71-9140-2020-0-1-70-78.
12. Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejo'n M.E., Gonza'lez G. et al. Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Sciences*, 2017, vol. 52, pp. 519–532.
13. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-d}$ ($x = 0,1-0,3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 53–59. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.010.
14. Sudzhanskaya I.V., Nekrasova Yu.S., Kubankin A.S. Effect of the composition of the ceramics $(\text{MCeMgSr})\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Y}, \text{Sm}$) on the microstructure, mechanical and electrical properties for solid electrolyte. *Crystals*, 2022, vol. 12, p. 1198.
15. Nakayama M., Martin M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. *Physical Chemical Chemistry Physics*, 2009, vol. 11, pp. 3241–3249.
16. Anirban S.K., Paul T., Dutta A. Vacancy mediated ionic conduction in Dy substituted nanoceria: a structure-property correlation study. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 50186–50195.
17. Anirban S.K., Dutta A. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, is. 46, pp. 25139–25166. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.119.
18. Anirban S.K., Banerjee A., Dutta A. Synthesis route dependent structure, conductivity and dielectric properties of $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ oxygen ion conductor: A comparative approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 46, pp. 8210–8225. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.010.
19. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. Effect of Sm co-doping on structural, mechanical and electrical properties of Gd doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, pp. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
20. Sudzhanskaya I.V., Vasiliev A.E., Yaprntsev M.N., Nekrasova Yu.S., Oleynik A.N. Influence of the method of obtaining the $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution on its structure and electrophysical properties. *Steklo i keramika*, 2022, vol. 95, no. 8, pp. 43–51. DOI: 10.14489/glc.2022.08.pp.043-051.
21. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of $\text{Ce}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ and La^{3+}) solid solutions prepared by citrate complexation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 585, pp. 594–601. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.101.
22. Momin N., Manjanna J., D'Souza L. et al. Synthesis, structure and ionic conductivity of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 896, p. 163012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163012.
23. Kim G., Lee N., Kim K.-B. et al. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, is. 3, pp. 1571–1587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.044.
24. Anjaneya K.C., Manjanna J., Kumar V.M.A. et al. Rare earth ion doped ceria as electrolytes for solid oxide fuel cell. *Advanced Materials Letters*, 2016, vol. 7, is. 9, pp. 743–747. DOI: 10.5185/amlett.2016.6070.
25. Dicmen S., Shuk P., Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 126, pp. 89–95.

26. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, pp. 1568–1578. DOI: 10.1039/b612060c.
27. Guo T., Zhang L., Song X. et al. Influences of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{0.95}$ electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, is. 15, pp. 239–244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.077.
28. Zhou Y., Rahaman M.N. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. *Acta Materials*, 1997, vol. 45, no. 9, pp. 3635–3639.
29. Harrison R.W., Morgan J., Buckley J. et al. Development and comparison of field assisted sintering techniques to density CeO_2 ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 2022, vol. 42, pp. 6599–6607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.079.
30. Momin N., Manjanna J., Aruna S.T. et al. Effect on 20 mol % gadolinium doping on oxide ion conductivity of ceria as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, is. 23, pp. 35867–35873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.08.169.
31. Tian R., Zhao F., Chen F. Sintering of Samarium doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, is. 1, pp. 580–583. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.003.
32. Minh N.Q. Ceramic fuel cells. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, pp. 563–588.
33. Higashi K., Sonoda K., Ono H. et al. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *Journal of Materials Research*, 1999, vol. 14, pp. 957–967.
34. Inaba H., Nakajima T., Tagawa H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, pp. 263–268.
35. Accardo G., Frattini D., Ham H.C. et al. Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion. *Ceramics International*, 2017, vol. 11, pp. 165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.165.
36. Baral A.K., Dasari H.P., Kim B.-K., Lee J.-H. Effect of sintering aid (CoO) on transport properties of nanocrystalline Gd doped ceria (GDC) materials prepared by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 575, pp. 455–460. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.191.
37. Wu Y.-C., Chen W.-Y. Fabrication and characterization of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sm^{3+} , and La^{3+} co-doped ceria-based electrolyte powders for low-temperature anode-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, pp. 18453–18476. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.049.
38. Avila Paredes H.J., Choi K., Chen C.T., Kim S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: a space-charge analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 4837–4842. DOI: 10.1039/b904583j.
39. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-d}$ ($x=0.1-0.3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compound*, 2013, vol. 578, pp. 53–59.
40. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. Effect of Sm co-doping on structural, mechanical and electrical properties of Gd doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, pp. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
41. Accardo G., Audasso E., Yoon S.P. Unravelling the synergistic effect on ionic transport and sintering temperature of nanocrystalline CeO_2 tri-doped with Li, Bi and Gd as dense electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 898, p. 162880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162880.
42. Ventakaramana K., Madhuri C., Suresh Y. et al. Investigation on micro-structural, structural, electrical and thermal properties of La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} triple-doped ceria as solid-electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells applications. *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 126, p. 144901. DOI: 10.1063/1.5113890.
43. Alaydrus M., Sakaue M., Aspera S.M. et al. A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm^{3+} and Gd^{3+} co-doped ceria. *Journal of Physics: Condensed Materials*, 2013, vol. 25, p. 225401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225401.

44. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1992, vol. 52, pp. 165–172.
45. Yeh T.H., Chou C.C. Ionic conductivity investigation in samarium and strontium co-doped ceria system. *Physics Scripta*, 2007, vol. 129, pp. 303–307.
46. Tschope A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: space charge model. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 139, pp. 267–280.
47. Bae J., Lim Y., Park J.-S. et al. Thermally-induced dopant segregation effects on the space charge layer and ionic conductivity of nanocrystalline gadolinia-doped ceria. *Journal of Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. 919–996. DOI: 10.1149/2.1201608jes.
48. Tian C., Chan S.W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 . *Solid State Ionics*, 2000, vol. 134, pp. 89–102.
49. Kim D.K., Cho P.S., Lee J.H. et al. Mitigation of highly resistive grain – boundary phase in gadolinia – doped ceria by the addition of SrO. *Electrochemical Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, pp. 91–95.
50. Park S.Y., Cho P.S., Lee S.B. et al. Improvement of grain-boundary conduction in SiO_2 -doped GDC by BaO addition. *Journal of Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, is. 8, pp. 891–896. DOI: 10.1149/1.3139074.

Информация об авторах

Суджанская Ирина Васильевна, ведущий инженер, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Ваганова Мария Леонидовна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щеголева Наталья Евгеньевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Irina V. Sudzhanskaya, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Marija L. Vaganova, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia E. Shchegoleva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 19.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.08.2024.
The article was submitted 19.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 22.08.2024.

Научная статья

УДК 669.018, 543.423

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-74-86

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ ОРТО-СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ*. Часть 2

Р.М. Дворецков¹, Е.Б. Алексеев¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Н.П. Бурковская¹

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

Аннотация. Предложена методика определения примесных элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn и микродобавок Si в титановых орто-сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии элементов. Оценены пределы обнаружения и определения элементов. Проведена оценка метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов, а также правильности разработанной методики с помощью стандартных образцов.

Ключевые слова: аналитический контроль, химический анализ, титановые сплавы, интерметаллиды титана, орто-сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма

Для цитирования: Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Бурковская Н.П. Анализ химического состава интерметаллидных титановых орто-сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2 // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-74-86.

Scientific article

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF INTERMETALLIC TITANIUM ORTHO-ALLOYS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY. Part 2

R.M. Dvoretzky¹, E.B. Alekseev¹, F.N. Karachevtsev¹, N.P. Burkovskaya¹

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

Abstract. A method for determining impurity elements Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn and Si micro-additives in titanium ortho-alloys using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry is proposed. Analytical lines of elements free from significant spectral overlaps are selected. The limits of detection and determination of elements are assessed. The metrological characteristics of the technique are assessed using model solutions. The correctness of the developed methodology with the use of model solutions are assessed using certified reference materials.

Keywords: analytical control, chemical analysis, titanium alloys, titanium intermetallics, ortho-alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 6 (124), 2023.

For citation: Dvoretsov R.M., Alekseev E.B., Karachevtsev F.N., Burkovskaya N.P. Analysis of the chemical composition of intermetallic titanium ortho-alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-74-86.

Введение

Данная статья является продолжением публикации по разработке методики определения массовых долей элементов, входящих в состав интерметаллидных орто-сплавов с титано-алюминиево-ниобиевой матрицей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) [1]. В последнее время в авиакосмической индустрии первостепенными являются задачи, связанные с энергоэффективностью и энергосохранением, устойчивостью и долговечностью конструкций, со снижением массы и повышением ресурсного запаса летательных аппаратов [2, 3]. Отсюда чрезвычайная востребованность в легких, прочных и экологичных исходных материалах [4, 5].

Перспективный класс таких материалов – сплавы из алюминидов титана на основе интерметаллидных соединений систем Ti–Al (TiAl, Ti₃Al), а также Ti–Al–Nb (Ti₂AlNb) [6, 7]. Деформируемые интерметаллидные титановые сплавы на основе орторомбического интерметаллидного соединения Ti₂AlNb часто называют орто-сплавами [8]. На рис. 1 показана однородная структура орто-сплава ВТИ-4.

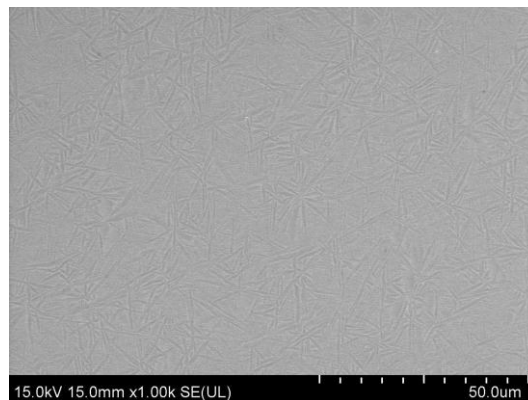


Рис. 1. Структура орто-сплава ВТИ-4

Уникальность данных материалов обусловлена сочетанием их физических и эксплуатационных свойств, которое принципиально недостижимо в традиционных жаропрочных титановых сплавах или в авиационных жаропрочных никелевых сплавах [9, 10].

К матричным элементам, образующим интерметаллидное соединение – орторомбический алюминид титана Ti₂AlNb, для придания дополнительных свойств могут быть введены как легирующие элементы, такие как Mo, V, Zr, W, Ta и др., в количестве приблизительно более 1 % (по массе), а также и небольшие добавки приблизительно менее 1 % (по массе), например, Si и др. [11, 12]. Кроме того, при введении легирующих элементов и добавок в виде различных лигатур и чистых металлов, в орто-сплавы могут попадать примесные элементы, в частности Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn и т. д., совместное присутствие которых в сплаве даже в небольшом количестве может оказывать разное влияние на свойства сплава [13].

Титановые интерметаллиды орто-типа с точки зрения освоения и внедрения являются относительно новым классом материалов, которые находятся на стадии практического применения не так давно. В связи с этим опубликованных работ по изучению

как комплексного легирования алюминидом титана Ti_2AlNb , так и влияния отдельных элементов на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства ортосплавов значительно меньше, чем для традиционных титановых сплавов. Поэтому влияние Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Si на свойства можно рассматривать только на примере двойных систем с титаном [14, 15]:

- хром обеспечивает в сплавах с титаном высокую прочность при хорошей пластичности, однако при дальнейших исследованиях выявился серьезный недостаток, а именно – при повышенных температурах выделение химического соединения $TiCr_2$ сопровождается потерей пластичности;

- титановые сплавы с марганцем (так же как и с хромом) могут быть термически нестабильны в некоторых условиях из-за эвтектидного распада β -твердого раствора с выделением химического соединения эквиатомного состава;

- в нелегированном титане небольшое количество железа может вызвать локальные выделения β -фазы, что в ряде случаев снижает коррозионную стойкость, а также способствует возникновению хладноломкости при криогенных температурах;

- растворимость никеля в α -титане незначительна, а легированные никелем титановые сплавы с β -структурой довольно нестабильны – β -фаза распадается уже при температуре 250 °C, поэтому в титановых сплавах никель в качестве легирующего элемента не нашел широкого применения, кроме специальных сплавов, обладающих эффектом памяти формы (54–58 % (по массе) Ni);

- олово оказывает слабое влияние на температуру полиморфного превращения титана и относится к категории «нейтральных упрочнителей», при этом существенно повышается жаропрочность;

- медь ограниченно растворяется в β -титане (17 % (по массе)) и значительно меньше – в α -титане (2,1 % (по массе)), поэтому при закалке из α -области образуется пересыщенный медью α -твердый раствор, из которого при последующем старении выделяется химическое соединение Ti_2Cu в дисперсной форме, что сопровождается упрочнением;

- в техническом титане и конструкционных титановых сплавах, где требуется высокая ударная вязкость, кремний считается вредной примесью, так как, присутствуя даже в небольшом количестве (несколько сотых долей процента), резко снижает эту характеристику. Однако в жаропрочных титановых сплавах кремний является одной из важных микролегирующих добавок (0,15–0,35 % (по массе)) для повышения жаропрочности.

Таким образом, по аналогии с традиционными титановыми сплавами, можно констатировать, что в интерметаллидных ортосплавах содержание легирующих элементов (и их примесей), вызывающих эвтектидный распад β -фазы и, как следствие, снижение жаропрочных свойств и ползучести, должно строго регулироваться. При этом необходимо отметить, что влияние этих элементов на интерметаллидные ортосплавы может существенно отличаться, поэтому данное научное направление является актуальным для исследований [16].

Однородность структуры и равномерное распределение химических элементов по объему слитков при производстве титановых сплавов на основе интерметаллидных соединений обеспечивают несколькими стадиями вакуумно-дугового переплава [17–20]. При этом для того, чтобы получить информацию о химическом составе слитков, необходимо проводить аналитический контроль состава на каждой стадии производства [21, 22].

Одноэлементные методики (титриметрия, фотометрия, атомная абсорбция и т. д.) определения массовой доли Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn и др. элементов в титановых сплавах подробно описаны в серии ГОСТ 19863.1–16.

Из данных табл. 1 видно, что используемая в последнее время нормативная документация не полностью учитывает расширенные актуальные интервалы содержания примесных элементов в современных титановых сплавах.

Таблица 1

**Примерный (расширенный) уровень содержания примесей
в некоторых интерметаллидных титановых орто-сплавах и диапазоны определения
примесей по действующим нормативным документам (НД) на анализ титановых сплавов**

Элемент	Массовая доля элементов, %, в сплаве и НД				
	ВТИ-4, ВИТ1 и др.	по ГОСТ 23902	по ГОСТ 19863	по ASTM E539	по ASTM E2371
Fe	0,001–1,0	0,01–2,0	0,01–5,0	0,023–2,00	0,004–3,0
Si		0,002–0,5	0,04–0,5	0,014–0,15	0,02–0,4
Mn		0,0005–2,0	0,01–2,5	0,003–9,50	0,003–0,01
Cr		0,004–3,0	0,1–12,0	0,013–4,00	0,005–4,0
Cu		0,0009–0,25	0,01–5,0	0,015–0,60	0,004–0,5
Ni		0,01–0,25	40–60	0,005–0,80	0,001–1,0
Sn		0,003–5,0	0,5–6,0	0,017–3,00	0,02–3,0

В настоящее время в аналитическом контроле титановых сплавов отечественных марок, в том числе интерметаллидных орто-сплавов, актуальной задачей является разработка современных методик анализа химического состава. При этом при разработке и производстве таких многоэлементных объектов, как интерметаллидные титановые орто-сплавы, требуются и многоэлементные методы анализа, не слишком длительные по времени, информативные, охватывающие обширные концентрационные диапазоны, обладающие высокой точностью и чувствительностью, которые легко поддаются цифровизации и автоматизации [23–25].

Большое распространение в аналитической практике получил метод атомно-эмиссионной спектроскопии (или спектрометрии) с плазменным источником возбуждения в магнитном поле [26], который обладает возможностью совместного определения большого количества элементов [27]. Для большинства металлов нижний уровень определяемых концентраций составляет 10^{-4} % (по массе), поэтому сильными сторонами этого метода являются высокие метрологические характеристики. Анализируемая проба для АЭС ИСП готовится в виде раствора на этапе пробоподготовки – это важный этап анализа, который необходимо подробно исследовать [28, 29]. Работа с растворами позволяет смоделировать состав любого сплава с помощью моноэлементных растворов ионов элементов, а также использовать такие растворы для градуировки и контроля правильности количественного анализа.

Цель данной работы – разработка методического подхода для определения массовой доли Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП, который включает:

- исследование способов пробоподготовки сплавов (в том числе выбор массы навески, кислот, объема реагентов, продолжительности растворения в микроволновой системе);
- исследование спектральных интерференций и выбор наиболее пригодных для дестектирования аналитического сигнала линий;
- оценку метрологических характеристик (предел обнаружения, предел определения, показатель повторяемости) с использованием модельных составов;
- использование стандартных образцов и/или образцов сравнения для контроля правильности анализа.

Работа проведена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [30].

Материалы и методы

Определение массовой доли элементов выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой в режиме аксиального обзора плазмы. Использовали следующие рабочие параметры: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель, 0,7 л/мин. Применяли газ аргон марки ВЧ чистотой 99,998 % (объемн.).

Для исследования спектральных интерференций и определения метрологических показателей предложенной методики использовали растворы, моделирующие составы реальных орто-сплавов. Для приготовления моделей использовали государственные стандартные образцы растворов-моноэлементов.

При выборе необходимой массы навески и разбавления учитывали содержание определяемых элементов, линейный диапазон спектрометра и интенсивность выбранных аналитических линий. Взвешивание проб проводили на прецизионных весах HR-200.

Растворение навесок проводили в герметично закрытых автоклавах в микроволновой системе разложения в смеси разбавленных бидистиллированной водой кислот HCl, HNO₃ и HF.

Для проверки правильности разработанной методики использовали стандартные образцы предприятия (СОП) титановых сплавов, разработанные в ВИАМ.

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

Результаты и обсуждение

В части 1 данной статьи исследовали зависимость степени извлечения элементов из пробы орто-сплава ВТИ-4 от состава кислотной смеси при растворении в системе микроволнового разложения. Исходя из полученных данных, для растворения навески 0,2 г использовали смесь состава 5 мл H₂O + 5 мл HCl + 1 мл HNO₃ + 1 мл HF при определении основных элементов. Для определения примесей Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn в пробах от экспериментальных слитков орто-сплавов и стандартных образцов титановых сплавов использовали такое же растворение для навески 0,2 г либо в случае предельно низких содержаний примесей брали навеску 0,4 г и осуществляли растворение в смеси состава 10 мл HCl + 1,5 мл HNO₃ + 1,5 мл HF.

Из-за интерференционных наложений спектральных линий, находящихся близко друг от друга, интенсивность фона или характеристического излучения элементов может завышаться или занижаться, внося существенную погрешность в результаты анализа. Поэтому для данной системы Ti–Al–Nb при определении примесей Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn необходимо исследовать спектральное влияние элементов основы и легирующих элементов на примесные элементы.

Для исследования интерференций на предварительно выбранных длинах волн λ (отсеяны очевидные случаи спектральных наложений) исследуемых элементов последовательно проводили измерения интенсивности по следующим растворам:

- раствор холостого опыта (X), содержащий на 100 мл бидистиллированной воды 5 мл HCl + 1 мл HNO₃ + 1 мл HF;
- растворы аналитов (A), содержащие только один определяемый элемент с соответствующей концентрацией: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn – по 1 мкг/мл;

– растворы интерферентов (И), содержащие основные и легирующие элементы с максимальными концентрациями, мкг/мл: 1000 Ti; 1000 Nb; 200 Al; Mo, V, Zr, Ta, W – по 50.

Таким образом, в данном эксперименте для градуировки использовали растворы А, для оценки спектральных наложений – растворы И. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования интерференционных наложений вблизи некоторых спектральных линий определяемых элементов

Аналит (длина волны λ_A , нм)	Ближайший интерферент (длина волны λ_I , нм)	Интенсивность аналитического сигнала на длинах волн аналитов, имп/с, в растворе			Предел обнаружения, C_{min} , мкг/мл	«Мнимая» концентрация аналита в растворе И, мкг/мл
		Х	А	И		
Cr (267,716)	W (267,715)	127	7 736	2 241	0,003	<0,001
Cr (276,653)	V (276,646)	159	9 512	1 671	0,004	<0,001
Cr (313,205)	ОН (313,218)	326	7 905	40 089	0,008	5
Cu (219,227)	Ni (219,234)	21	1 284	177	0,017	<0,001
Cu (223,009)	Ti (223,022)	17	1 201	162	0,017	<0,001
Cu (324,754)	Nb (324,747)	249	24 241	86 367	0,001	4
Fe (238,204)	Cr (238,219)	703	9 048	1 917	0,008	<0,001
Fe (240,489)	Ta (240,480)	440	5 538	1 115	0,011	<0,001
Fe (258,588)	Mo (258,589)	174	2 198	2 767	0,013	1
Mn (257,610)	Nb (257,597)	106	77 881	2 040	0,001	<0,001
Mn (293,931)	Ta (293,925)	39	14 096	392	0,003	<0,001
Mn (261,815)	Fe (261,802)	13	887	2 564	0,024	3
Ni (216,555)	W (216,555)	34	1 660	234	0,017	<0,001
Ni (231,096)	Fe (231,129)	20	674	116	0,040	<0,001
Ni (227,021)	Nb (227,018)	54	1 876	15 353	0,017	8
Si (221,667)	Ni (221,648)	19	99	23	0,12	<0,001
Si (252,411)	V (252,396)	58	690	21	0,046	<0,001
Si (251,432)	Nb (251,435)	40	430	7 752	0,075	20
Sn (189,925)	Ti (189,939)	13	85	29	0,11	<0,001
Sn (283,998)	Cr (284,001)	30	1 220	289	0,021	<0,001
Sn (226,893)	Ti (226,908)	11	113	7 111	0,26	78

Если в растворах с интерферентами фиксировали концентрацию аналита, превышающую более чем в 2 раза предел обнаружения элемента, то делали вывод, что интерференционные наложения могут вносить существенный вклад в погрешность результатов анализа. Предел обнаружения C_{min} рассчитывали как три стандартных квадратических отклонения десяти параллельных измерений раствора холостого опыта.

Для иллюстрации полученных данных из табл. 2 на рис. 2 представлен вид некоторых спектров вблизи исследуемых линий Cr (а), Cu (б), Fe (в), Mn (г), Ni (д), Si (е), Sn (ж).

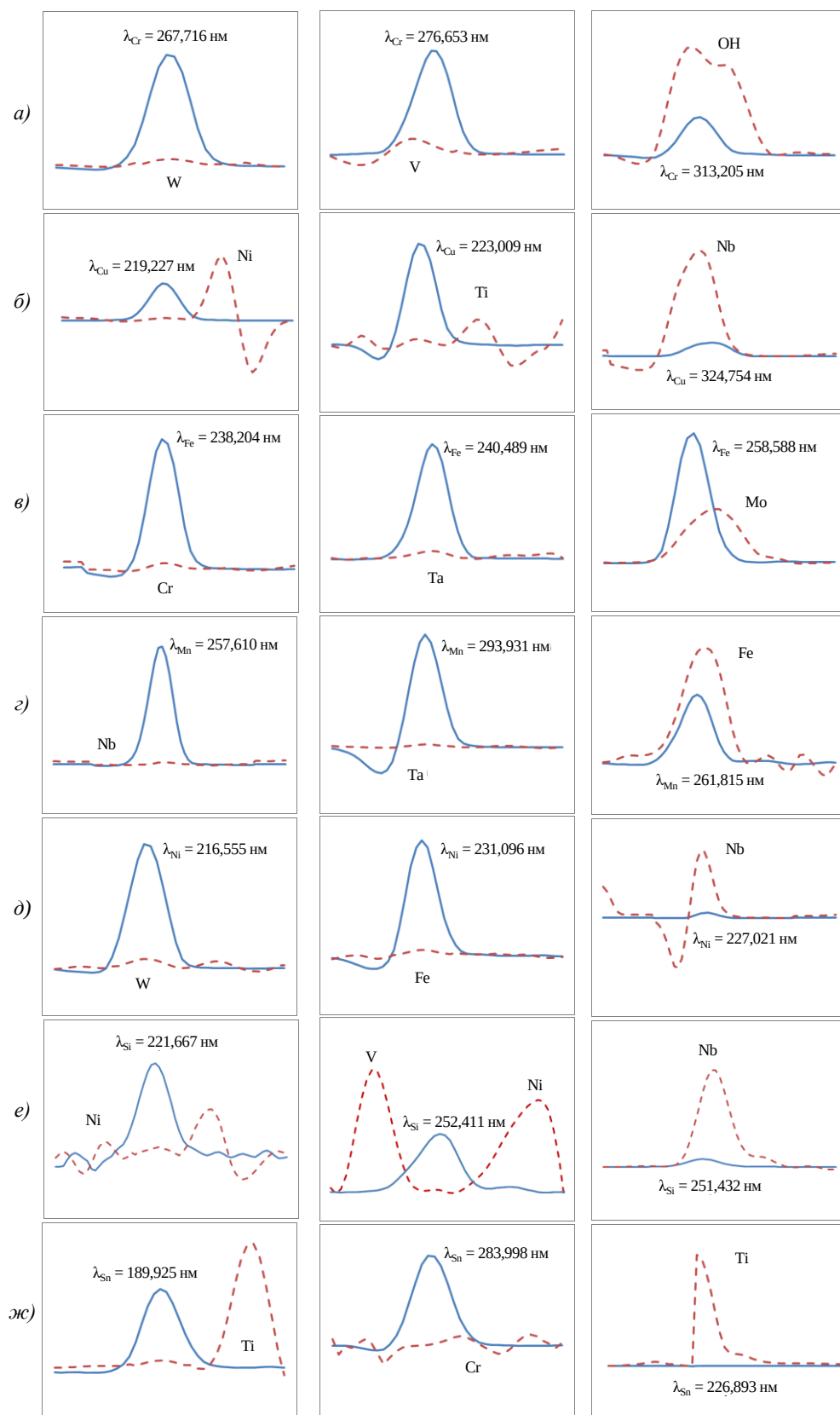


Рис. 2. Спектры растворов для аналитов А (—) и для интерферентов И (---) (λ — длина волны)

Исходя из полученных интенсивностей (табл. 2) и вида спектров вблизи спектральных линий аналитов (рис. 2), выбраны свободные от существенных интерференций

аналитические линии, пригодные для количественного определения Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn в титановых орто-сплавах (табл. 3). Предел определения C_{lim} рассчитывали как три стандартных квадратических отклонения десяти параллельных измерений раствора интерферентов (И), содержащего только основные и легирующие элементы орто-сплавов с концентрациями, близкими к максимальным.

Таблица 3

Результаты выбора спектральных линий, свободных от значимых интерференционных наложений, и пределы определения элементов

Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел определения, C_{lim} , мкг/мл	Альтернативная линия, нм	Предел определения, C_{lim} , мкг/мл
Cr	267,716	0,003	276,653	0,003
Cu	219,227	0,018	223,009	0,023
Fe	238,204	0,004	240,489	0,010
Mn	257,610	0,001	293,931	0,003
Ni	216,555	0,019	231,604	0,020
Si	221,667	0,15	252,411	0,078
Sn	189,925	0,12	283,998	0,022

Для набора статистики и оценки метрологических показателей по рекомендации межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» использовали образцы сравнения, смоделированные в виде растворов, опорные значения которых с небольшим шагом находятся в диапазоне массовых долей этой методики с учетом расширенных интервалов содержания элементов для изучения химического состава, в том числе экспериментальных орто-сплавов.

Исходная концентрация модельных растворов 2 г/дм³. От каждого исходного модельного раствора отбирали три серии по семь аликвотных частей, разбавляли в 20 раз и проводили совместное определение массовой доли элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, повторив эксперимент 2 раза со сменой оператора анализа. По результатам измерений рассчитывали показатели: повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности (табл. 4).

Таблица 4

Метрологические характеристики, рассчитанные по модельным растворам

Элемент	Диапазон содержания, % (по массе)	Показатель точности, $\pm\delta$, % отн., ($P = 0,95$)	Показатель повторяемости, $S_{r,m}$, % отн.	Показатель внутрилабораторной прецизионности, S_p , % отн.
Cr	0,001–0,01	11	4	5
	0,01–0,1	7	3	4
	0,1–1	3	1	2
Cu	0,001–0,01	10	4	5
	0,01–0,1	6	3	4
	0,1–1	3	1	2
Fe	0,001–0,01	14	4	5
	0,01–0,1	5	3	4
	0,1–1	4	1	2
Mn	0,001–0,01	10	4	5
	0,01–0,1	5	3	4
	0,1–1	3	1	2
Ni	0,001–0,01	12	4	5
	0,01–0,1	7	3	4
	0,1–1	2	1	2
Si	0,001–0,01	19	6	7
	0,01–0,1	8	3	4
	0,1–1	4	1	2
Sn	0,001–0,01	16	6	7
	0,01–0,1	7	3	4
	0,1–1	4	1	2

Для того чтобы установить нижние границы определяемых содержаний методики для легирующих элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, проведена оценка пределов определения элементов C_{lim} , который рассчитывали как три стандартных квадратичных отклонения десяти измерений раствора Ti (2 г/л).

Для совместного определения элементов в зависимости от уровня содержаний выбраны объем аликвотных частей и разбавление (табл. 5).

Таблица 5

Диапазоны определяемых содержаний, объем аликвотных частей и колб

Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, % (по массе)	
Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn	От 0,001 до 0,1 включительно	>0,1
Аликвотная часть раствора, мл	20	2,5
Вместимость колбы, мл	25	50
Разбавление, раз	1,25	20

На завершающем этапе разработки для подтверждения правильности разработанной методики при определении Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn использовали стандартные образцы категории СОП, используемые в ВИАМ, для сплавов ВТИ-4 и ВТ6. Аттестованные значения элементов СОП и результаты, полученные методом АЭС ИСП, представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Аттестованные значения и погрешности стандартных образцов предприятия (СОП)
из титановых сплавов и результаты определения методом АЭС ИСП элементов
с доверительным интервалом (при $n = 4$ и $P = 0,95$)***

Наименование СОП	Содержание элементов, % (по массе)						
	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Sn
ВТИ-4	0,0089	0,0115	0,370	0,0091	0,0340	0,240	0,0180
	0,003	0,005	0,04	0,002	0,008	0,02	0,004
	0,0098	0,0117	0,364	0,0089	0,0343	0,230	0,0167
	0,001	0,003	0,01	0,001	0,005	0,02	0,003
ВТ6	0,0282	0,0176	0,130	0,0022	0,0247	0,0745	0,0083
	0,003	0,002	0,01	0,0005	0,004	0,007	0,001
	0,0291	0,0166	0,137	0,0023	0,0253	0,0732	0,0081
	0,002	0,001	0,01	0,0003	0,003	0,005	0,001

* Нижняя строка – результаты АЭС ИСП ($\pm\Delta$).

Видно, что между результатами анализа и аттестованными значениями СОП отсутствуют значимые расхождения (правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при $P = 0,95$ и $n = 4$).

Заключения

Таким образом, разработана методика определения примесных элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП. Экспериментально подобраны аналитические линии для определения Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn. Проведены исследования метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов:

– для содержания элементов >0,001 % (по массе) показатель повторяемости и показатель промежуточной прецизионности не превышают 5 % отн., показатель точности: 20 % отн.;

– для содержания элементов $>0,1$ % (по массе) показатель повторяемости и показатель промежуточной прецизионности не превышают 4 % отн., показатель точности: 8 % отн.

Разработанная методика определения примесных элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП может применяться также для определения состава современных титановых сплавов типа ВТИ и ВИТ. Разработанный методический подход способствует изучению влияния разных содержаний примесных элементов Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Si (как по отдельности, так и в сумме) на комплексно-легированные орто-сплавы.

Список источников

1. Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Анализ химического состава интерметаллидных титановых орто-сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-115-129.
2. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Падюкова Н.М., Павлова Т.В. Анализ потребности науки и техники в высокоресурсных жаропрочных титановых сплавах и эрозионных жаростойких покрытиях // Авиационные материалы и технологии. 2002. № 2. С. 32–45.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
5. Макушина М.А., Кочетков А.С., Ночовная Н.А. Литейные титановые сплавы для авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
6. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: МИСиС, 2008. 328 с.
7. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
8. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
9. Алексеев И.Е., Пилипенко А.А., Варфоломеев М.С. Возможность замены никелевых жаропрочных сплавов на сплавы на основе интерметаллида Ti–Al // Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. М., 2022. С. 311–315.
10. Скворцова С.В., Умарова О.З., Анищук Д.С., Смирнов В.Г. Формирование структуры, фазового состава и механических свойств сплава на основе алюминиды титана Ti_2AlNb при термической обработке // Титан. 2015. № 3 (49). С. 29–33.
11. Польшкин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Легирование, фазовый состав и механические свойства титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2022. № 2. С. 4–13.
12. Новак А.В. Закономерности влияния микродобавок редкоземельных элементов на структурно-фазовое состояние и механические характеристики интерметаллидного сплава на основе орторомбического алюминиды титана: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. 128 с.
13. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
14. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М. Металлургия, 1980. 464 с.

15. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Новак А.В. Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки // Вестник РФФИ. 2015. № 1. С. 18–26.
16. Подкопалов И.А. Обзор сплавов на основе интерметаллидов титана // Мавлютовские чтения: материалы XV Всерос. молодежной науч. конф.: в 7 т. Уфа, 2021. Т. 2. С. 311–315.
17. Абраимов Н.В., Петухов И.Г., Зарыпов М.С., Лукина В.В. К вопросу о жаростойкости титановых сплавов, работающих при температурах выше 650 °С // Электрометаллургия. 2021. № 12. С. 10–20.
18. Сковорода С.В., Умарова О.З., Агаркова Е.О., Чернышова А.А. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства плиты из интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Титан. 2015. № 4 (50). С. 17–21.
19. 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: 27.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
20. Шубин И.Ю., Никитин Я.Ю., Пучков Ю.А., Алексеев Е.Б., Давыдова Е.А. Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2020. № 6 (135). С. 83–105.
21. Барановская В.Б., Медведевских М.Ю., Карпов Ю.А. Актуальные проблемы качества химического анализа // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 273–279.
22. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-I. С. 5–12.
23. Надеждина М.Е. Цифровизация – глобальные тренды и основные вызовы // Сб. тр. конф. «Современные цифровые технологии: проблемы, решения, перспективы». Казань, 2022. С. 40–43.
24. Надеждина М.Е., Шинкевич А.И. Сквозная цифровая технология больших данных в основе цифровой трансформации производственной системы предприятия // Актуальные тренды цифровой трансформации промышленных предприятий: сб. ст. Всерос. науч.-практич. конф. Курск, 2022. С. 201–204.
25. Васипов В.В., Евсюков А.И. Социальные сети как инструмент популяризации химической науки // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл.: в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 5. С. 79.
26. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
27. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
28. Вячеславов А.В., Малинкина Ю.Ю., Бичаев В.Б. и др. Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 14–19.
29. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1–2. С. 5–14.
30. 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. Dvoretzky R.M., Alekseev E.B., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Analysis of the chemical composition of intermetallic titanium ortho-alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 20, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-115-129.

2. Antashev V.G., Nochovnaya N.A., Padyukova N.M., Pavlova T.V. Analysis of the need of science and technology for high-resource heat-resistant titanium alloys and erosion heat-resistant coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2002, no. 2, pp. 32–45.
3. Antipov V.V. Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
5. Makushina M.A., Kochetkov A.S., Nochovnaya N.A. Cast titanium alloys for aviation equipment (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 10, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
6. Kolobov Yu.R., Kablov E.N., Kozlov E.V., Koneva N.A. et al. *Structure and properties of intermetallic materials with nanophase strengthening*. Moscow: MISIS, 2008, 328 p.
7. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
8. Dzunovich D.A., Alekseyev E.B., Panin P.V., Lukina E.A., Novak A.V. Structure and properties of sheet semi-finished products from various wrought intermetallic titanium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
9. Alekseev I.E., Pilipenko A.A., Varfolomeev M.S. Possibility of replacing nickel heat-resistant alloys with alloys based on the intermetallic compound Ti–Al. *Rapidly quenched materials and coatings: proc. XIX Int. sci.-tech. conf. Moscow, 2022*, pp. 311–315.
10. Skvortsova S.V., Umarova O.Z., Anishchuk D.S., Smirnov V.G. Formation of the structure, phase composition and mechanical properties of an alloy based on titanium aluminide Ti₂AlNb during heat treatment. *Titan*, 2015, no. 3 (49), pp. 29–33.
11. Polkin I.S., Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Alloying, phase composition and mechanical properties of titanium alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2022, no. 2, pp. 4–13.
12. Novak A.V. *Regularities of the influence of microadditives of rare earth elements on the structural-phase state and mechanical characteristics of an intermetallic alloy based on orthorhombic titanium aluminide*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2019, 128 p.
13. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
14. Borisova E.A., Bochvar G.A., Brun M.Ya. et al. *Titanium alloys. Metallography of titanium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 464 p.
15. Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Regularities of formation of structural-phase state of alloys based on titanium ortho- and gamma-aluminides during thermomechanical treatment. *Vestnik RFFI*, 2015, no. 1, pp. 18–26.
16. Podkopalov I.A. Review of alloys based on titanium intermetallic compounds. *Mavlyutov readings: materials of the XV All-Russian youth scientific conf.: in 7 vols. Ufa, 2021, vol. 2*, pp. 311–315.
17. Abraimov N.V., Petukhov I.G., Zarypov M.S., Lukina V.V. On the issue of heat resistance of titanium alloys operating at temperatures above 650 °C. *Electrometallurgiya*, 2021, no. 12, pp. 10–20.
18. Skvortsova S.V., Umarova O.Z., Agarkova E.O., Chernyshova A.A. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of an intermetallic alloy plate VTI-4. *Titan*, 2015, no. 4 (50), pp. 17–21.
19. 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: May 27, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
20. Shubin I.Yu., Nikitin Ya.Yu., Puchkov Yu.A., Alekseev E.B., Davydova E.A. Study of resistance to high-temperature gas and salt corrosion of heat-resistant intermetallic titanium alloy VTI-4. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Baumana. Ser.: Mashinostroyeniye*, 2020, no. 6 (135), pp. 83–105.

21. Baranovskaya V.B., Medvedevskikh M.Yu., Karpov Yu.A. Actual problems of the quality of chemical analysis. *Analitika i kontrol*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 273–279.
22. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control is an integral part of materials diagnostics. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1-I, pp. 5–12.
23. Nadezhkina M.E. Digitalization – global trends and main challenges. *Reports «Modern digital technologies: problems, solutions, prospects»*. Kazan, 2022, pp. 40–43.
24. Nadezhkina M.E., Shinkevich A.I. End-to-end digital technology of big data as the basis of digital transformation of the enterprise production system. *Current trends in the digital transformation of industrial enterprises: Reports All-Rus. scientific and practical conf. Kursk, 2022*, pp. 201–204.
25. Vasipov V.V., Evsyukov A.I. Social networks as a tool for popularizing chemical science. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: reports: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016*, vol. 5, p. 79.
26. Otto M. *Modern methods of analytical chemistry: in 2 vols. Moscow: Tekhnosfera, 2003*, vol. I, 416 p.
27. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. The role and possibilities of analytical control in metallurgy. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
28. Vyacheslavov A.V., Malinkina Yu.Yu., Bichaev V.B. et al. Analysis of corrosion-resistant titanium alloys alloyed with ruthenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2018, vol. 84, no. 5, pp. 14–19.
29. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of chemical analysis methods in metallurgy. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 1–2, pp. 5–14.
30. 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

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бурковская Наталия Петровна, научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Roman M. Dvoretsov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nataliya P. Burkovskaya, Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.08.2024.
The article was submitted 24.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 06.08.2024.

Научная статья

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-87-99

СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРИМЕНИМОСТЬ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКЦИОННОГО МЕТОДА ОЦЕНКИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ. Часть 1*П.Н. Медведев¹, Н.С. Моисеева¹, А.Я. Кочубей¹, П.Л. Журавлева¹*

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

Аннотация. Проведена оценка остаточных напряжений образцов в разном структурном состоянии при различных параметрах рентгеновской съемки. Выполнено моделирование напряжений при четырехточечном изгибе. Показано, что значимым фактором, влияющим на измерение остаточных напряжений, является погрешность измерения межплоскостного расстояния. Выявлены факторы негативного влияния текстуры на точность определения остаточных напряжений – малая интенсивность рентгеновской линии вне текстурного максимума и анизотропия упругости. Шероховатость образцов алюминиевых сплавов до $R_a = 1,4$ мкм не является фактором влияния.

Ключевые слова: поверхностные остаточные напряжения, текстурный анализ, шероховатость, алюминиевые и никелевые сплавы

Для цитирования: Медведев П.Н., Моисеева Н.С., Кочубей А.Я., Журавлева П.Л. Структурные факторы, определяющие применимость неразрушающего рентгеновского дифракционного метода оценки остаточных напряжений. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-87-99.

Scientific article

STRUCTURAL FACTORS DETERMINING APPLICABILITY OF THE NON-DESTRUCTIVE X-RAY DIFFRACTION METHOD FOR ASSESSING RESIDUAL STRESS. Part 1*P.N. Medvedev¹, N.S. Moiseeva¹, A.Ya. Kochubey¹, P.L. Zhuravleva¹*

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

Abstract. Residual stresses assessment of samples with different structural conditions is carried out under various x-ray parameters. Modeling of residual stresses under four-point bending has been executed. It shows that the most significant factor influencing residual stresses measurement error is the interplanar distance measurement error. Negative influence texture factors on the accuracy of residual stresses determination are identified – x-ray line small intensity out of textural maximum and elasticity anisotropy in materials. The surface roughness up to $R_a = 1,4$ microns for aluminum alloys samples is not an influence factor.

Keywords: surface residual stresses, texture analysis, roughness, aluminum and nickel alloys

For citation: Medvedev P.N., Moiseeva N.S., Kochubey A.Ya., Zhuravleva P.L. Structural factors determining applicability of the non-destructive X-ray diffraction method for assessing residual stress. Part 1. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-87-99.

Введение

При контроле готовых деталей и изделий для определения остаточных напряжений основным методом неразрушающего контроля является рентгеновская дифракция. Наиболее значимые задачи, решаемые данным методом, следующие [1–4]:

- оценка напряженного состояния поверхности после различных этапов обработки поверхности (дробеструйная и лазерная обработки, шлифование, фрезерование и др.);
- оценка напряженного состояния упрочняющих покрытий;
- исследование склонности к короблению деталей аддитивного производства, прокатанных листов и плит;
- оценка характера распределения остаточных напряжений после сварки;
- подбор режимов термической обработки для снятия остаточных напряжений.

Оценка остаточных напряжений в поверхностных слоях деталей и изделий после проведения различных технологических операций выполняется с целью контроля возникновения растягивающих остаточных напряжений, которые могут привести к преждевременному развитию трещин и снижению прочностных показателей при ресурсных испытаниях.

В зарубежном стандарте [4] перечислены структурные факторы, оказывающие влияние на применимость метода рентгеновской дифракции для измерения остаточных напряжений, такие как сложный фазовый состав, кристаллографическая текстура, высокая степень наклепа поверхности, шероховатость поверхности, крупный размер зерна, неоднородность напряженного состояния в зоне измерения, неплоская поверхность.

Для обеспечения единства измерения остаточных напряжений необходимо создание методик их измерения и поверки оборудования, а также набор эталонов с заданным уровнем остаточных напряжений и без них. В настоящее время в РФ данные документы и эталонные образцы отсутствуют. Для создания таких образцов необходимо сформулировать требования к их структурно-фазовому состоянию, которые обеспечат наилучшую применимость рентгеновского дифракционного метода измерения остаточных напряжений.

В части 1 данной работы проведены исследования кристаллографической текстуры, зеренной структуры и шероховатости поверхности образцов из сплавов авиационного назначения на основе никеля и алюминия. Выполнено моделирование остаточных напряжений, уравновешенных в заданном объеме, при четырехточечном изгибе с применением специализированного приспособления. Проведена оценка остаточных напряжений после моделирования на образцах в разных структурных состояниях с применением рентгеновского дифрактометра при различных параметрах съемки.

Оценка (контроль) остаточных напряжений – необходимый технологический этап при разработке и производстве деталей из современных сплавов авиационного назначения [5–12], а также при определении параметров технологии их обработки.

Материалы и методы

Резка заготовок на образцы проведена на электроэрозионном станке, шлифовка и полировка – на автоматическом шлифовально-полировальном станке с микропроцессорным управлением.

Измерение деформаций в оснастке, моделирующей остаточные напряжения, при одноосном растяжении и четырехточечном изгибе проведено с применением фольговых тензорезисторов по ГОСТ 21616–91.

Исследование структурно-фазового состояния и оценка остаточных напряжений проведены на рентгеновском дифрактометре общего назначения, определение элементного состава и структуры – на растровом электронном микроскопе согласно ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Металлографический анализ осуществлен на инвертированном металлографическом микроскопе. Исследование шероховатости поверхности проведено на лазерно-конфокальном микроскопе по ГОСТ 2789–73.

Анализ кристаллографической текстуры проведен на образцах из листов алюминиевого и никелевого сплавов. Исследование структуры материала в деформированном и отожженном состоянии, а также шероховатости поверхности после обработки наждачной бумагой с разной зернистостью проведено на пластинах из алюминиевого сплава.

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

Результаты и обсуждение

Исследование структуры материала и остаточных напряжений в пластинах из алюминиевого сплава в деформированном и отожженном состояниях

Влияние углового положения рентгеновской линии 2θ на точность измерения межплоскостного расстояния описано во многих работах [2–4, 13]. Однако ширина рентгеновских линий, а также зашумленность и шаг сканирования, очевидно влияют на точность определения межплоскостных расстояний, а следовательно, и на точность определения остаточных напряжений рентгеновским дифракционным методом. Влияние данных параметров, связанное со структурным состоянием материала, показано при проведении исследования алюминиевого сплава в термообработанном состоянии (выдержка при температуре соответствующей однофазной области с быстрым охлаждением до комнатной температуры) и после прокатки из закаленного состояния.

Рентгеноструктурный анализ образцов из алюминиевого сплава в двух состояниях показал, что при прокатке в связи с увеличением плотности дислокаций при пластической деформации закономерно увеличивается период решетки алюминия и ширина рентгеновских линий – от 1 до 1,6 градуса угла 2θ .

На рис. 1 показаны результаты исследования влияния времени накопления на уровень шума на дифрактограмме аналитической линии (422) Al. Коэффициент шумности спектра определен как максимальная интенсивность дифракционного пика ($I_{\max}$), за вычетом фоновой интенсивности, отнесенная к уровню шума. Уровень шума (I_{noise}) рассчитан как разница между максимальным и минимальным отклонением экспериментальных точек от модельной профильной функции.

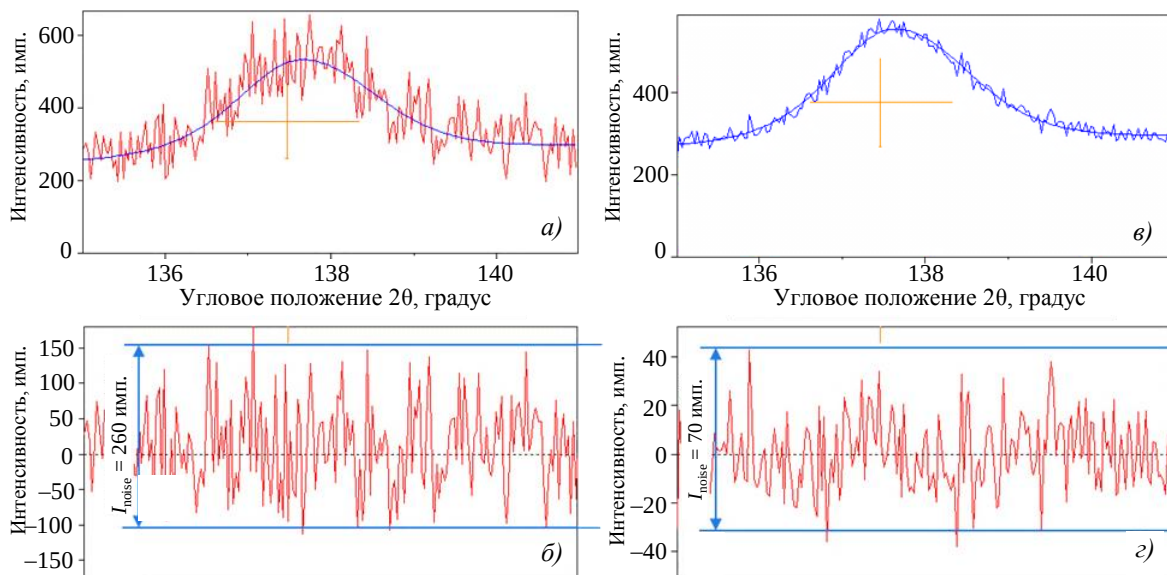


Рис. 1. Рентгеновская линия (422) Al при времени накопления 0,1 (а) и 2 с (б), а также разностный график экспериментальной и теоретической кривой при времени накопления 0,1 (в) и 2 с (г)

Из-за небольшой величины анализируемого слоя (десятки мкм) для оценки напряжений применяется приближение к плоско-напряженному состоянию. Деформация кристаллической решетки с уровнем напряжений в выбранном направлении связана с зависимостью

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\mu}{E} \cdot \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (1)$$

где σ_{φ} – искомые напряжения в выбранном направлении; $\sigma_1 + \sigma_2$ – сумма главных напряжений; E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона; φ – угол поворота; ψ – угол наклона нормали кристаллографической плоскости к нормали плоскости исследуемой поверхности.

Деформация решетки записывается как $\varepsilon_{\varphi\psi} = (d_0 - d_{\varphi\psi})/d_0$.
Формула (1) $d_{\varphi\psi}(\sin^2 \psi)$ будет иметь вид:

$$d_{\varphi\psi} = d_0 \cdot \left(-\frac{1+\mu}{E} \cdot \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi + 1 + \frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \right). \quad (2)$$

Если это выражение продифференцировать, то получится:

$$\frac{d(d_{\varphi\psi})}{d(\sin^2 \psi)} = \frac{d_{\max} - d_{\min}}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}} = -\frac{1+\mu}{E} d_0 \cdot \sigma_{\varphi};$$

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{(1+\mu)d_0} \cdot \frac{d_{\min} - d_{\max}}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}}. \quad (3)$$

Как показано на рис. 2 на погрешность измерений остаточных напряжений $\Delta\sigma$ влияет ошибка определения межплоскостного расстояния $\Delta d/d_0$, зависящая от шага сканирования $\Delta 2\theta$, уровня шумов рентгеновской дифракционной линии, ширины линии B и углового положения линии 2θ . Погрешность измерения напряжений можно описать как $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$, где параметры $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{\min}$ определяются по углу наклона красной и синей линий соответственно (рис. 2)

$$\sigma_{\max} = \frac{E}{(1+\mu)d_0} \cdot \frac{d_{\min} - d_{\max}}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}} + \frac{2 \cdot E}{(1+\mu)} \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}};$$

$$\sigma_{\min} = \frac{E}{(1+\mu)d_0} \cdot \frac{d_{\min} - d_{\max}}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}} - \frac{2 \cdot E}{(1+\mu)} \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}}.$$

Следовательно, погрешность измерения напряжений определяется выражением

$$\Delta\sigma = \frac{4 \cdot E}{(1+\mu)} \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_{\max} - \sin^2 \psi_{\min}}. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что на погрешность измерения остаточных напряжений $\Delta\sigma$ влияет диапазон углов наклона $\psi_{\max} - \psi_{\min}$ – чем он больше, тем меньше ошибка.

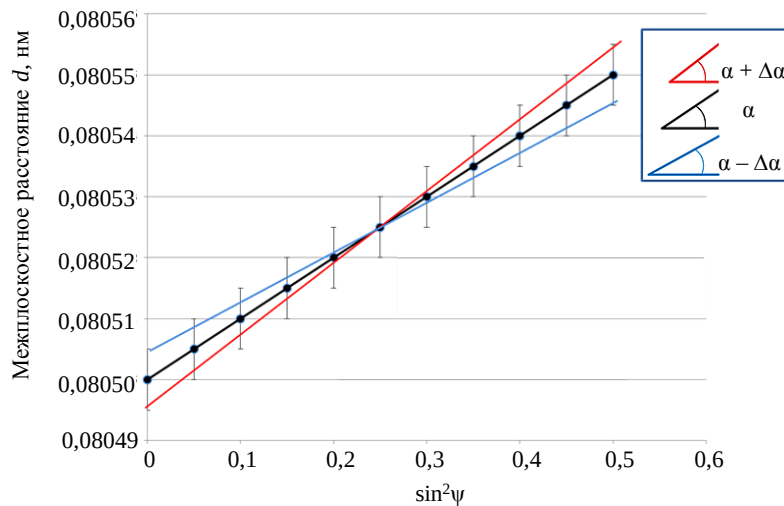


Рис. 2. Иллюстрация оценки погрешности измерения остаточных напряжений (α – угол наклона линейной зависимости Δd от $\sin^2\psi$)

Анализ погрешности определения остаточных напряжений $\Delta\sigma$ проведен при обработке 500 рентгеновских спектров, полученных с варьированием шага сканирования и ширины рентгеновской линии (для двух состояний алюминиевого сплава). Для расчета параметра $\Delta\sigma$ в алюминиевом сплаве приняты следующие значения показателей: модуль упругости $E = 70$ ГПа, коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$, максимальный угол $\psi_{\max} = 45$ градусов. Построена зависимость уровня шума дифрактограммы от времени накопления (рис. 3, а). Соотношение сигнал/шум $I_{\max}/I_{\text{noise}}$ монотонно возрастает с увеличением времени накопления на точку с тенденцией к уменьшению эффекта. Построены карты распределения $\Delta\sigma$ от времени накопления на точку и шага сканирования (рис. 3, б, в) для полных значений ширины линий 1 и 1,6 градуса угла 2θ .

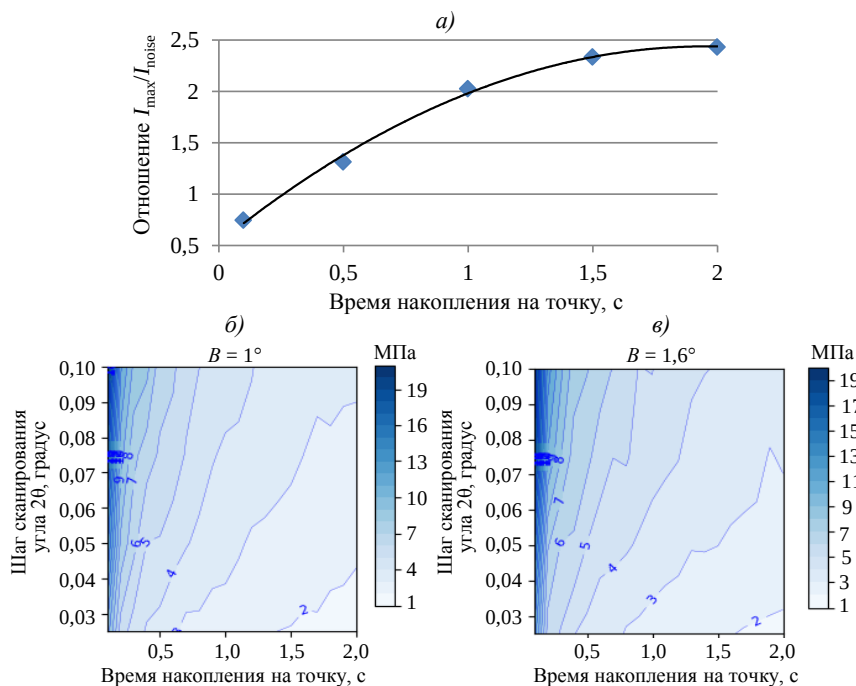


Рис. 3. Зависимость уровня шума дифрактограммы от времени накопления на точку (а), распределение $\Delta\sigma$ от времени накопления на точку и шага сканирования (б, в)

Анализ данных распределений показал, что в первую очередь на погрешность влияют не конкретные величины шага и выдержки, а их сочетания. В качестве комплексной величины взяли общее время съемки углового интервала T , определяемое по формуле

$$T = \tau(2\theta_{\max} - 2\theta_{\min})/\Delta 2\theta,$$

где τ – время выдержки на точку; $2\theta_{\max} - 2\theta_{\min}$ – интервал углов сканирования; $\Delta 2\theta$ – шаг сканирования.

Зависимость $\Delta\sigma(T)$ – монотонно убывающая (рис. 4) и описывается соотношением $T \approx 1/\Delta\sigma^2$.

Видно, что при небольших значениях T погрешность измерения остаточных напряжений быстро снижается по мере увеличения времени сканирования. При увеличении значений T скорость снижения величины $\Delta\sigma$ уменьшается. Технологически приемлемое время для выбора условий съемки – при котором реализован максимальный эффект снижения погрешности без затягивания времени съемки: ~100 с, согласно приведенному графику $\Delta\sigma(T)$.

Из приведенных результатов следует, что на точность измерения остаточных напряжений существенно влияют условия проведения рентгеновской съемки. К значимым параметрам можно отнести: время выдержки на точку, шаг сканирования, диапазон углов наклона, выбор анализируемой рентгеновской линии по ее интенсивности и угловому положению 2θ .

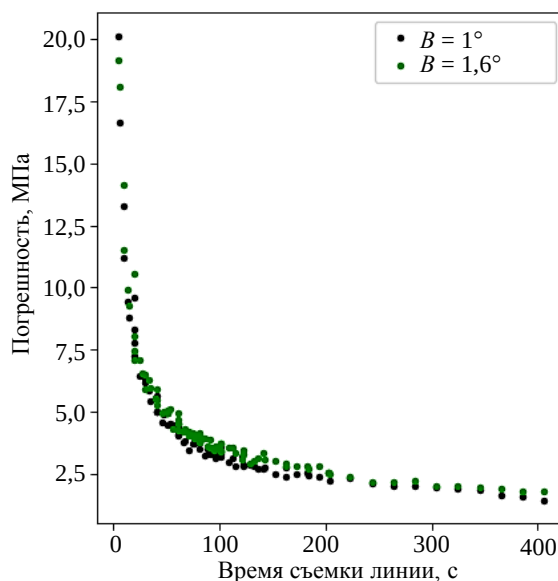


Рис. 4. Зависимость погрешности измерения остаточных напряжений от общего времени съемки и времени выдержки на точку.

Исследование влияния кристаллографической текстуры на измерение остаточных напряжений рентгеновским дифракционным методом

Снижение интенсивности рентгеновских линий, связанное с наличием кристаллографической текстуры, также может являться причиной снижения точности определения межплоскостного расстояния. Анализ кристаллографической текстуры проведен рентгеновским дифракционным методом с построением прямых полюсных фигур.

Компоненты кристаллографической текстуры описываются как $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, где кристаллографическое семейство плоскостей $\{hkl\}$ параллельно нормальному направлению, а кристаллографическое семейство направлений $\langle uvw \rangle$ параллельно направлению прокатки.

Кристаллографическая текстура листа из никелевого сплава (рис. 5) является острой и описывается двумя текстурными компонентами: $\{110\}\langle 112 \rangle$ и $\{112\}\langle 111 \rangle$.

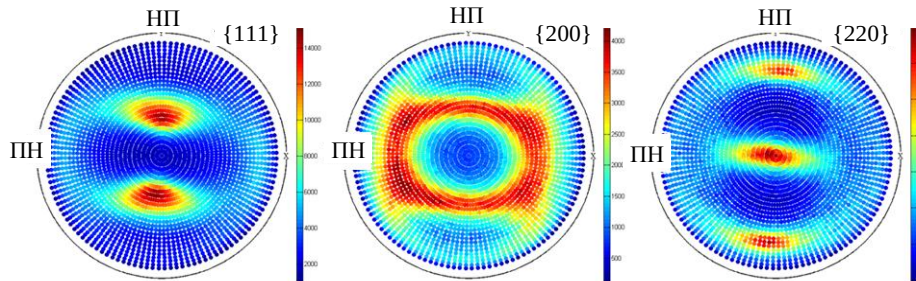


Рис. 5. Прямые полюсные фигуры $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ никелевого сплава в направлении прокатки (НП) и в поперечном направлении (ПН)

Оценка остаточных напряжений проведена при испытаниях на четырехточечный изгиб образца из никелевого сплава, величина деформации составляла 0,15; 0,25 и 0,35 %. Построены графики зависимости (рис. 6) межплоскостного расстояния (деформации решетки) и интегральной интенсивности аналитической рентгеновской линии (420) от $\sin^2\psi$, где ψ – угол между нормалью к поверхности образца и отражающей кристаллографической плоскости.

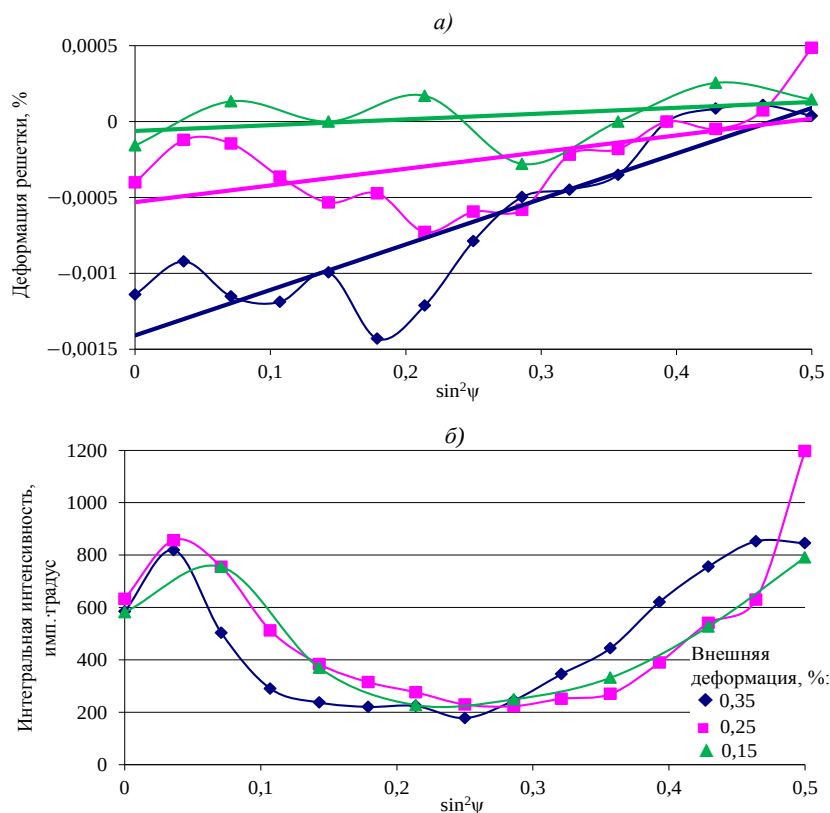


Рис. 6. Зависимости деформации кристаллической решетки (а) и интегральной интенсивности линии (420) никелевого листа (б) от $\sin^2\psi$

Интенсивность линии (420) при разных значениях $\sin^2\psi$ существенно отличается, что, так же как и прямые полюсные фигуры, указывает на наличие острой текстуры. Кристаллографическая текстура вызывает анизотропию механических свойств – прежде всего, упругих [13, 14]. Никель обладает высокой анизотропией упругих свойств [15], максимальное значение модуля упругости E вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ может отличаться более чем в 2 раза от минимального значения E вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Кристаллографическая текстура является мерой между двумя крайними состояниями – бестекстурным изотропным, с одной стороны, и предельно анизотропным монокристаллическим – с другой.

Нелинейность зависимости межплоскостного расстояния $\sin^2\psi$ может указывать на анизотропию упругих характеристик материала. Линейность данной зависимости спрогнозирована теорией упругости для одноосного напряженного состояния. Для описания одноосного напряженного состояния в формулу (2) нужно подставить: $\sigma_\varphi = \sigma_1$ и $\sigma_2 = 0$.

Кристаллографическая текстура в алюминиевых листах (рис. 7) неоднородна – на поверхности и в центральной зоне материала текстура отличается. Текстуру поверхностного слоя можно описать двумя компонентами $\{100\} \langle 110 \rangle$ и $\{113\} \langle 211 \rangle$, текстуру центральных слоев – одной компонентой $\{113\} \langle 211 \rangle$. Дополнительные исследования микроструктуры показали, что зеренная структура данных алюминиевых листов также различна по глубине. Поверхность представлена относительно крупными равноосными зёрнами размером ~ 50 мкм, в центральных слоях находятся мелкие равноосные зёрна размером ~ 2 мкм. Сохраняется образ исходной волокнистой структуры за счет декорирования волокон фазами, выделяющимися при старении.

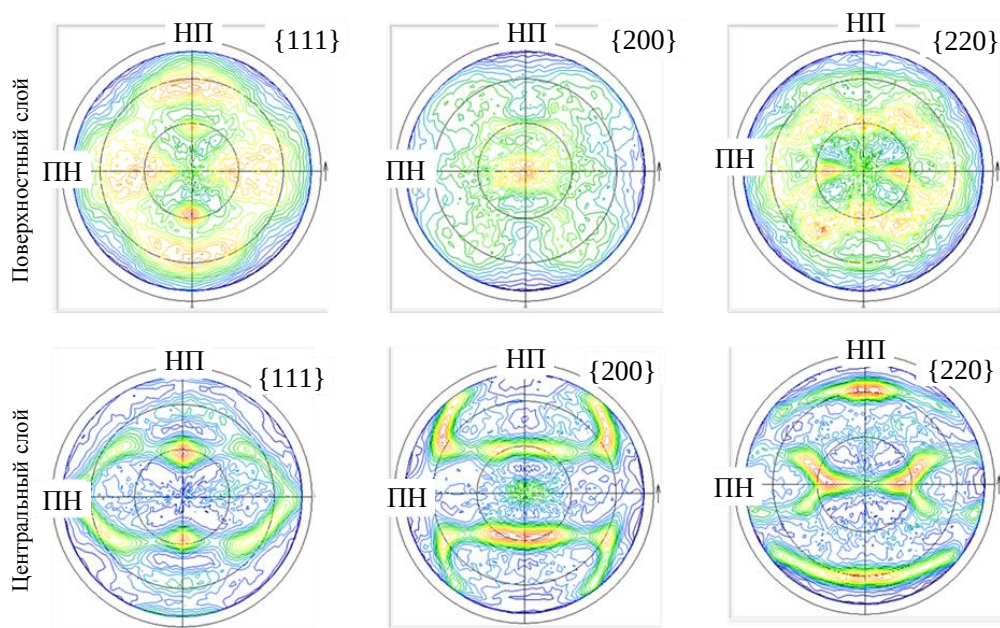


Рис. 7. Прямые полюсные фигуры $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ с поверхности листа и с центрального слоя листа из алюминиевого сплава в направлении прокатки (НП) и в поперечном направлении (ПН)

Оценка остаточных напряжений проведена на поверхности листа из алюминиевого сплава при испытаниях на четырехточечный изгиб, величина деформации составляла 0,1; 0,2 и 0,3 %. При моделировании остаточных напряжений после удаления

поверхностного слоя, величина деформации составляла 0,15 и 0,25 %. Построены зависимости (рис. 8 и 9) межплоскостного расстояния и интегральной интенсивности аналитической рентгеновской линии (422) от $\sin^2\psi$.

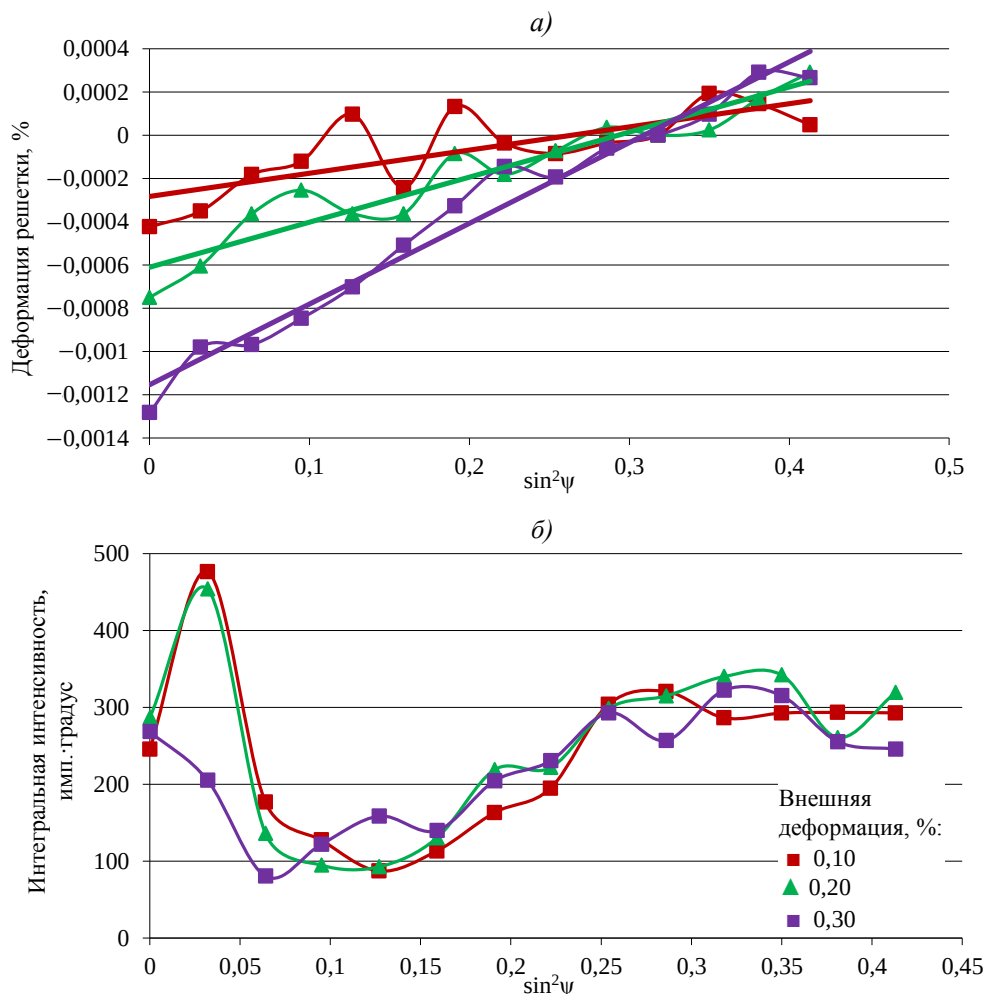


Рис. 8. Зависимости деформации кристаллической решетки (а) и интегральной интенсивности линии (422) поверхности алюминиевого листа (б) от $\sin^2\psi$

Видно, что на зависимости деформации решетки от $\sin^2\psi$ отклонение от линейности для поверхностных слоев меньше, чем для центральных. На поверхности листа более размытая текстура, чем в центральных слоях, что сказывается на отклонении от линейности зависимости деформации решетки от $\sin^2\psi$. В отличие от монокристалла никеля у монокристалла алюминия степень анизотропии упругости очень низкая и отклонение от линейности связано с точностью определения межплоскостного расстояния – чем ниже интенсивность линии, тем меньше точность определения межплоскостного расстояния и, как следствие, значения деформации кристаллической решетки.

Отклонение от линейности можно выразить как погрешность определения уровня остаточных напряжений – чем выше отклонение, тем больше погрешность.

Для разделения текстурных факторов (низкой интенсивности линии и анизотропии упругости), влияющих на точность определения уровня остаточных напряжений, провели съемку с увеличенным временем накопления (рис. 10). С увеличением экспозиции повысилась точность определения межплоскостного расстояния. В алюминиевом сплаве, не склонном к анизотропии упругости, отклонение от нелинейности пропадает

(напряжение 178 МПа с погрешностью 6 МПа) даже на образце с острой текстурой, в никелевом сплаве – сохраняется (напряжение 511 МПа с погрешностью 69 МПа).

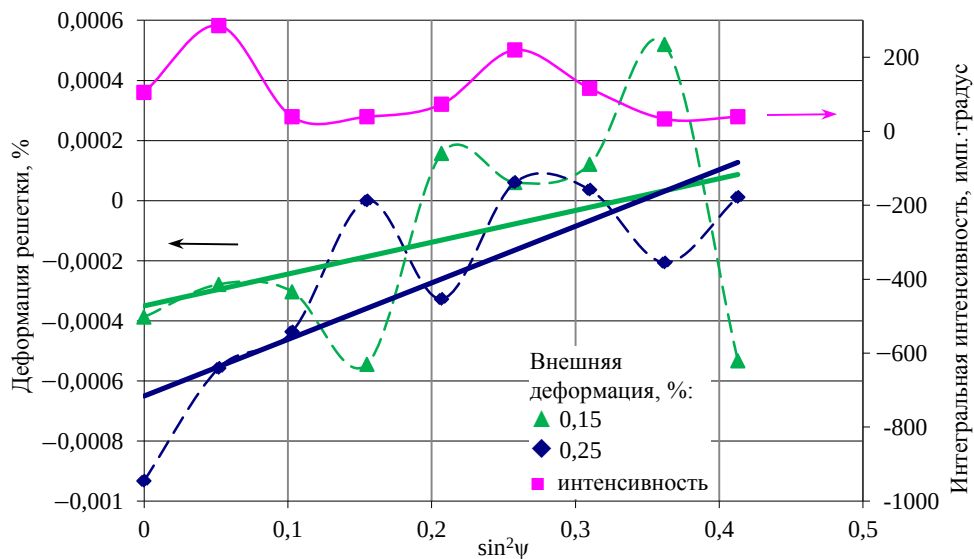


Рис. 9. Зависимости деформации кристаллической решетки и интегральной интенсивности линии (422) центрального слоя листа от $\sin^2\psi$

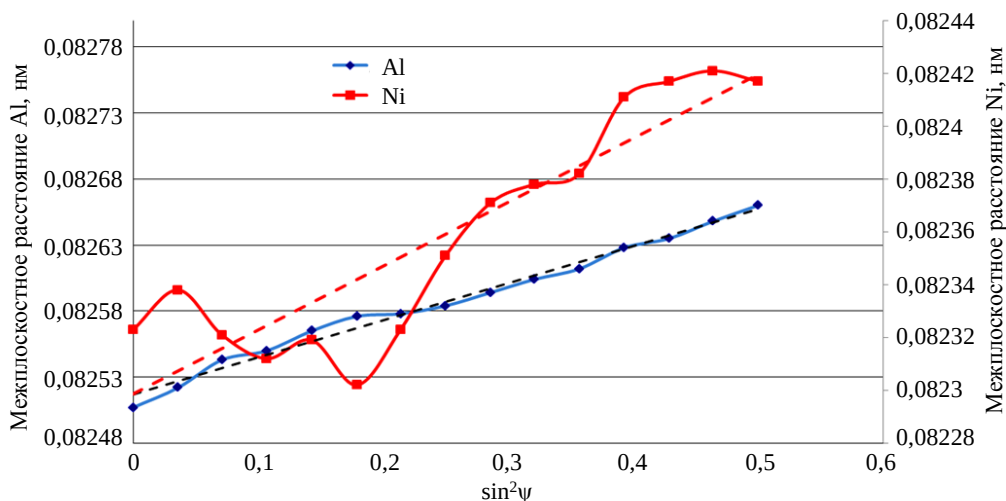


Рис. 10. Зависимость деформации кристаллической решетки от $\sin^2\psi$ для остротекстурованных состояний листов алюминиевого и никелевого сплавов (рентгеновская съемка с увеличенным временем накопления)

**Исследование шероховатости поверхности
и остаточных напряжений в пластинах из алюминиевого сплава
после обработки наждачной бумагой с разной зернистостью**

Алюминиевые листы обрабатывали наждачной бумагой с зернистостью от 80 до 1200 абразивных частиц на дюйм для формирования поверхности с различными параметрами шероховатости. Анализ шероховатости провели на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе с увеличением $\times 500$ и определили высотные параметры R_a и R_z (рис. 11). Значение параметра R_a варьируется от 0,1 до 1,4 мкм, R_z – от 1 до 26 мкм. Для оценки остаточных напряжений рентгеновским методом более важна характеристика R_a , поскольку она является усредненной характеристикой рельефа поверхности.

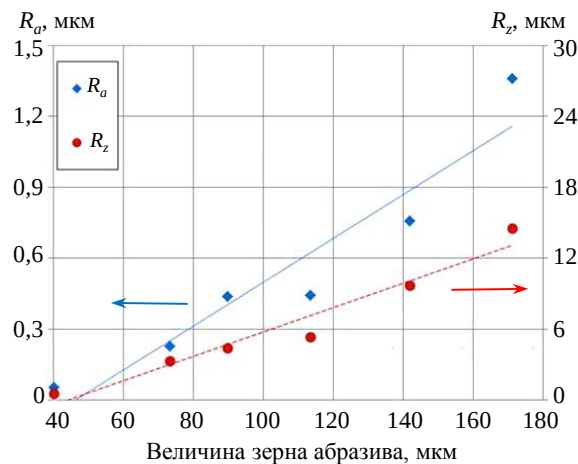


Рис. 11. Зависимость параметров шероховатости R_a и R_z от среднего размера абразивных частиц

Рентгеноструктурный анализ показал, что шероховатость поверхности не вносит значимых отклонений от линейности в зависимости межплоскостного расстояния от $\sin^2\psi$ для алюминиевых сплавов. Данный факт объясняется тем, что величина шероховатости R_a существенно меньше толщины анализируемого слоя алюминия, которая оценивается в 50–60 мкм при применении рентгеновской трубки с $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением.

Заключения

Исследования отожженного и деформированного с помощью прокатки листа алюминиевого сплава показали, что при прокатке происходит увеличение периода решетки и уширение дифракционной линии более чем на 50 %.

Наиболее значимым фактором, влияющим на погрешность измерения остаточных напряжений, является погрешность измерения межплоскостного расстояния, которая в свою очередь зависит от шага сканирования $\Delta 2\theta$, уровня шумов, ширины и углового положения рентгеновской дифракционной линии.

Исследования кристаллографической текстуры и размера зерна показали, что на поверхности листа алюминиевого сплава сформирован рекристаллизованный слой материала с размером зерна ~50 мкм с размытой текстурой $\{100\}\langle 110 \rangle$, в центральных слоях листа определена острая текстура $\{311\}\langle 112 \rangle$ и размер зерна ~2 мкм. Кристаллографическая текстура листа из никелевого сплава является острой и описывается двумя текстурными компонентами $\{110\}\langle 112 \rangle$ и $\{112\}\langle 111 \rangle$.

Выявлены два фактора негативного влияния текстурированного состояния материала на точность определения уровня остаточных напряжений – малая интенсивность рентгеновской линии вне текстурного максимума и анизотропия упругости в склонных к ней материалах.

После обработки наждачной бумагой с разной зернистостью образцов из алюминиевого сплава шероховатость поверхности R_a находится в диапазоне значений от 0,22 до 1,4 мкм. Шероховатость не вносит значимых погрешностей в определение уровня остаточных напряжений, поскольку величина шероховатости R_a существенно меньше толщины анализируемого слоя в 50–60 мкм.

Список источников

1. Горелик С.С. Рекристаллизация. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов; 4-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 2002. 360 с.

3. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
4. EN 15305:2008. Non-destructive Testing – Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction. British standard, 2009. 85 p.
5. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
6. Kablov E.N., Antipov V.V., Yakovlev N.O., Kulikov V.V., Avtaeva Ya.V., Avtaev V.V., Medvedev P.N. Effect of the temperature and anisotropy of sheets from Al–Cu–Mg–Li system on the mechanical properties in the range of small plastic strains // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. 2022. Vol. 88. No. 11. P. 55–65.
7. Каблов Е.Н., Нечайкина Т.А., Сомов А.В., Иванов А.Л., Мурзабаева О.Ю. Влияние термической обработки на структуру и свойства прессованных полуфабрикатов из перспективного сверхпрочного алюминиевого сплава В-1977 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2023. № 1 (811). С. 28–33.
8. 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: 04.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
9. Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А. Обзор перспективных высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлических материалов для производства газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 3 (72). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
10. Сбитнева С.В., Лукина Е.А., Бенариев И. Некоторые особенности структуры алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-69-83.
11. Лукина Е.А., Наприенко С.А., Горбовец М.А., Зайцев Д.В., Оглодкова Ю.С. Изменения структурно-фазового состояния холоднодеформированных полуфабрикатов из Al–Li-сплавов после различных низкотемпературных воздействий // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-39-49.
12. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
13. Физическое материаловедение: учеб. для вузов в 8 т. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Т. 3: Методы исследования структурно-фазового состояния материалов / Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев. 800 с.
14. Физическое материаловедение: учеб. для вузов в 8 т. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Т. 1: Физика твердого тела / Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, Ю.А. Перлович и др. 764 с.
15. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.

References

1. Gorelik S.S. *Recrystallization*. Moscow: MISIS, 2005, 432 p.
2. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *X-ray and electron-optical analysis: textbook for universities*. 4th ed. suppl. and revised. Moscow: MISiS, 2002, 360 p.
3. Umansky Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. *Crystallography, X-ray and electron microscopy*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p.
4. EN 15305:2008. *Non-destructive Testing – Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction*. British standard, 2009, 85 p.

5. Kablov E.N., Antipov V.V. The role of new generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
6. Kablov E.N., Antipov V.V., Yakovlev N.O., Kulikov V.V., Avtaeva Ya.V., Avtaev V.V., Medvedev P.N. Effect of the temperature and anisotropy of sheets from Al–Cu–Mg–Li system on the mechanical properties in the range of small plastic strains. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*, 2022, vol. 88, no. 11, pp. 55–65.
7. Kablov E.N., Nechaikina T.A., Somov A.V., Ivanov A.L., Murzabaeva O.Yu. Influence of heat treatment on the structure and properties of pressed semi-finished products from promising super-strong aluminum alloy B-1977. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2023, no. 1 (811), pp. 28–33.
8. 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: March 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-62-77.
9. Echin A.B., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhny M.Yu., Surova V.A. Review of perspective high-temperature superalloys based on refractory non-metallic materials for production of gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
10. Sbitneva S.V., Lukina E.A., Benarieb I. Some structural features of aluminum alloys obtained by selective laser melting (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 04, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-69-83.
11. Lukina E.A., Naprienko S.A., Gorbovets M.A., Zaitsev D.V., Oglodkova Yu.S. Changes in the structural and phase state of cold-formed semi-finished products from Al–Li– alloys after various low-temperature effects. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 04, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-39-49.
12. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
13. *Physical Materials Science: a textbook for higher education institutions in 8 vols.* Moscow: NRNU MEPhI, 2012, vol. 3: Methods for studying the structural and phase state of materials. N.V. Volkov, V.I. Skrytny, V.P. Filippov, V.N. Yaltsev, 800 p.
14. *Physical Materials Science: a textbook for higher education institutions in 8 vols.* Moscow: NRNU MEPhI, 2012, vol. 1: Solid state physics. G.N. Elmanov, A.G. Zaluzhny, Yu.A. Perlovich, 764 p.
15. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B., Toloraia V.N., Gavrilin O.S. *Single crystals of nickel heat-resistant alloys*. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 336 p.

Информация об авторах

Медведев Павел Николаевич, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моисеева Надежда Сергеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кочубей Александр Яковлевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Журавлева Полина Леонидовна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Pavel N. Medvedev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Aleksander Ya. Kochubey, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina L. Zhuravleva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.08.2024.
The article was submitted 26.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 29.08.2024.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-100-108

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ ПРЕПРЕГОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

Н.В. Антюфеева¹, В.А. Большаков¹

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

Аннотация. С использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика отверждения связующего в препреге. Определена наиболее адекватная схема реакции отверждения, и для каждой элементарной стадии процесса вычислены кинетические параметры. На основе полученных экспериментальных данных построены обобщенные кинетические модели реакции отверждения, затем подобраны режимы отверждения связующего в препреге на основе как экспериментальных, так и расчетных данных, которые проверены на технологическом оборудовании. В результате определена степень отверждения материала.

Ключевые слова: связующее, препрег, отверждение, термический анализ, кинетические параметры, кинетика отверждения

Для цитирования: Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Прогнозирование режимов формования препрегов для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-100-108.

Scientific article

FORECASTING MODES OF MOLDING PREPREGS FOR AIRCRAFT PRODUCTS

N.V. Antyufeeva¹, V.A. Bolshakov¹

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 kinetics of curing binder in prepreg was studied by differential scanning calorimetry method. The most adequate scheme of the curing reaction was selected and the kinetic parameters of the curing reaction for each elementary stage of the process were determined. On the basis of experimental data, generalized kinetic models of the curing reaction were constructed, and then the curing modes of the binder in the prepreg were selected were selected based on both experimental and calculated data, which were tested on technological equipment. As a result, the degree of material curing was determined.

Keywords: adhesive binder, prepreg, curing, thermal analysis, kinetic parameters, kinetics of curing

For citation: Antyufeeva N.V., Bolshakov V.A. Forecasting modes of molding prepregs for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-100-108.

Введение

В последние годы наблюдается активное распространение и рост использования полимерных композиционных материалов (ПКМ), что сопровождается расширением ассортимента этой перспективной группы материалов. Применение композитов особенно востребовано в тех областях промышленности, где требуется получение легких изделий, обладающих высокой прочностью, – главным образом в таких как аэрокосмическая, автомобильная и другие отрасли. Увеличение объемов использования полимерных композитов в конструкциях приводит к повышению уровня требований, предъявляемых к ним, а следовательно, и к методам контроля качества получаемых материалов. Появляется также необходимость в прогнозировании их свойств на ранних этапах производства, при оптимизации процессов изготовления ПКМ – главным образом температурных режимов их формования. Необходима оптимизация режимов для существующих типов полимерных матриц (связующих), а также методологическое улучшение и анализ процессов, происходящих при изготовлении ПКМ. Повышение критериев качества материалов инициирует увеличение точности испытательного оборудования, предназначенного для их анализа; расширение спектра свойств, получаемых с помощью этого оборудования, а также оптимизацию температурных режимов формования ПКМ для достижения максимальной степени конверсии в полимерной матрице.

Преимущества композитов связаны, прежде всего, с возможностью регулирования практически всех свойств материала, которое можно осуществлять путем подбора составляющих компонентов матрицы, их количественного соотношения, распределения и ориентации в объеме материала. Это позволяет получать ПКМ многофункционального назначения, которые обладают различными характеристиками, обусловленными свойствами и природой сочетаемых в композите компонентов. На стадии совмещения волокон с полимерной матрицей необходимо обеспечить термодинамическую и физико-химическую совместимость компонентов, изучить механизм отверждения связующего в препреге и подобрать процесс формования ПКМ. Подбор оптимального режима прессования для формования углепластиков по препреговой технологии требует опыта и знаний в области материаловедения. В работах [1–2] рассмотрены основные принципы определения режимов формования для углепластиков на основе препрегов, что позволяет сократить объем экспериментальных работ при разработке режима формования.

Важнейшие конструкционные свойства углепластиков, такие как прочность при растяжении, вязкость разрушения и сопротивление усталости, в первую очередь определяются прочностью армирующих волокон. Однако разработка суперпрочных волокон – важная, но только одна часть общей проблемы совершенствования свойств углепластиков. Не менее важной является реализация прочностных и упругих свойств волокон в композите. Решающее значение приобретают проблемы обеспечения физико-химической, термодинамической и механо-деформационной совместимости и соответствия волокон и матриц в композите, определяющих требуемую монолитность на стадии получения материала и изделия, а также в течение всего их ресурса. На стадии совмещения волокон с веществом будущей твердой матрицы необходимо обеспечить термодинамическую и физико-химическую совместимость компонентов (контакт–взаимодействие). Преобладающее значение упруго-прочностных характеристик волокон сказывается в основном на свойствах однонаправленного углепластика, в то время как влияние матрицы проявляется практически в каждой статической, динамической и эксплуатационной технологической и экологической характеристиках материала, причем в большинстве случаев именно свойства матрицы и

границы раздела являются определяющими, особенно для материалов с перекрестной укладкой слоев. Поэтому разработка связующих составов и изучение закономерностей формирования полимерных матриц, границы раздела «углеродное волокно–матрица», образование физических и химических связей с волокном и в полимерной сетке твердой матрицы являются основой получения углепластиков с заданными свойствами и технологичностью [3, 4].

Основные требования к конструкционным материалам (наряду с механическими и специальными свойствами) – способность работы в экстремальных условиях, сопротивление воздействию эксплуатационных факторов и среды, а также сохранение этой способности в течение всего ресурса и календарного срока эксплуатации изделия с возможностью надежного прогнозирования эксплуатационного ресурса [5, 6].

Технологии получения компонентов и переработки в изделия композитов (в том числе и углепластиков) принципиально отличаются от традиционных технологических процессов получения конструкционных материалов и изделий из них. Заданные свойства углепластика достигаются непосредственно при формировании конструкций на стадии совмещения компонентов, формообразования и термообработки. Поскольку материал и конструкция создаются одновременно, то для успешного решения задачи создания эффективного изделия необходимо использование методов термического анализа. Термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи как в прикладных научных исследованиях, так при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. Основные требования, предъявляемые к методикам анализа в условиях производства, – это высокие точность и производительность экспериментальных работ, а также ограниченность возможности субъективных оценок результатов исследований [7, 8].

Выбор температурно-временных режимов формирования препрега имеет решающее значение для достижения максимальной тепло- и термостойкости полимеров. Один из наиболее важных критериев при выборе таких режимов – это равномерность тепловыделения, особенно для полимер-олигомерных термореактивных составов из-за их особенностей отверждения [10]. Для определения температурно-временного режима часто используют термокинетические расчеты с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), что позволяет прогнозировать параметры кинетических уравнений реакции и оптимизировать процессы формирования. Подбор оптимального режима прессования для формирования углепластиков по препреговой технологии требует опыта и знаний в области материаловедения. В данной статье рассмотрены основные принципы определения режимов формования для углепластиков на основе препрегов, что позволяет снизить объем экспериментальных работ при разработке режима формования конкретного изделия.

Материалы и методы

В работе исследована кинетика отверждения образцов препрегов углепластиков на основе термореактивного связующего.

Термореактивное связующее – основной компонент препрегов, который определяет технологические и эксплуатационные характеристики изделий, поэтому его отверждение при формовании препрега – важный этап, заслуживающий особого внимания. [11, 12]. Проведены экспериментальные исследования образцов препрегов углепластика методом ДСК в статичной воздушной среде в интервале температур от 25 до 310 °С при скоростях нагрева, °С/мин: 5; 10 и 20 [13]. Навеску связующего выбирали

таким образом, чтобы прямолинейный ход температурной кривой при используемых скоростях нагрева не нарушался в температурном интервале экзотермического эффекта. Величина навески препрега составляла от 24 до 7 мг при скоростях нагрева от 5 до 20 °C/мин соответственно. Образцы навески взвешивали на аналитических весах с точностью измерения $\pm 0,00002$ г.

Для расчетов и построения кинетической модели реакции отверждения использовали экспериментальные данные, полученные методом ДСК.

С помощью специальной компьютерной программы осуществляли автоматизированное управление условиями проведения экспериментальных работ, а также измерение и первичную обработку результатов эксперимента. Для углубленного кинетического анализа результатов исследований использовали специализированные программные средства.

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

Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные результаты можно использовать для расчетов параметров кинетических уравнений реакции, таких как энергия активации, порядок реакции, предэкспоненциальный множитель, а также для построения и решения сложного кинетического уравнения, включающего различные параллельные и последовательные химические процессы [14, 15].

Результаты математического моделирования и расчетов приведены на рис. 1 и в табл. 1.

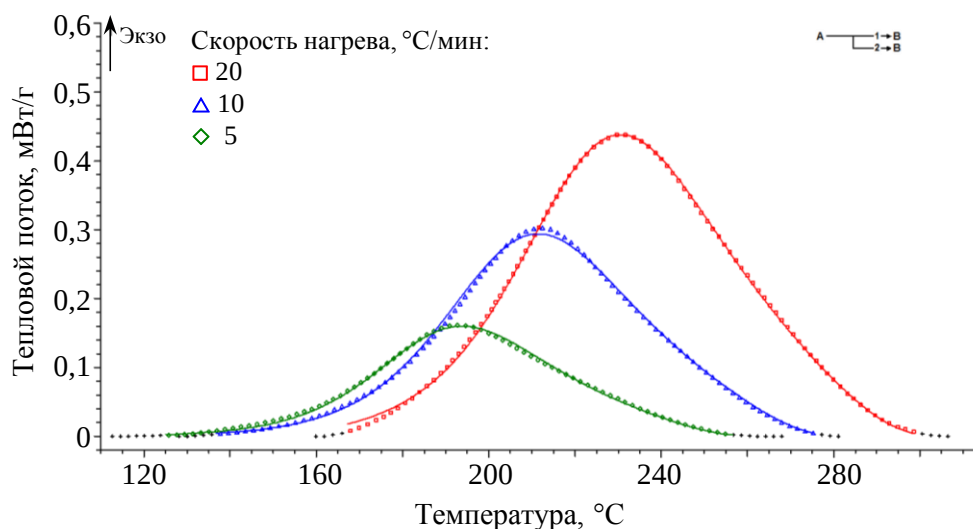


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошная линия) кривые ДСК-реакции отверждения связующего в препреге углепластика

Видно, что корреляция расчетных и экспериментальных данных составила $>99\%$. Подбор расчетной модели осуществляли методом нелинейной регрессии. Рассчитанные кинетические параметры реакции отверждения для каждой элементарной стадии процесса приведены в табл. 1.

Полученные расчетные данные позволят технологам оперативно прогнозировать различные режимы подформовок крупногабаритных изделий и формования препрегов – задавать различные скорости нагрева препрега до определенной температуры,

выдерживать его при заданной температуре, а затем охлаждать до определенной температуры, повторяя заданные циклы многократно, а также получать конечную степень отверждения (рис. 2).

Таблица 1

**Кинетические параметры реакции отверждения образцов
препрега углепластика**

Параметр	Значения параметров, полученные по трехстадийной реакции Prout–Tompkins n -го порядка с автокатализом
Предэкспоненциальный множитель A_1, c^{-1} $\log(A_1, c^{-1})$ Энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$ Порядок реакции n_1 Константа автокатализа a_1	35141,5 4,54582 61,63265 1,08997 0,65070
Предэкспоненциальный множитель A_2, c^{-1} $\log(A_2, c^{-1})$ Энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$ Порядок реакции n_2 Константа автокатализа a_2	67025,5 4,82624 62,12135 0,98432 0,22704
Предэкспоненциальный множитель A_3, c^{-1} $\log(A_3, c^{-1})$ Энергия активации $E_3, \text{кДж/моль}$ Порядок реакции n_3 Константа автокатализа a_3	164835,2 5,21705 70,74305 1,05575 0,0377

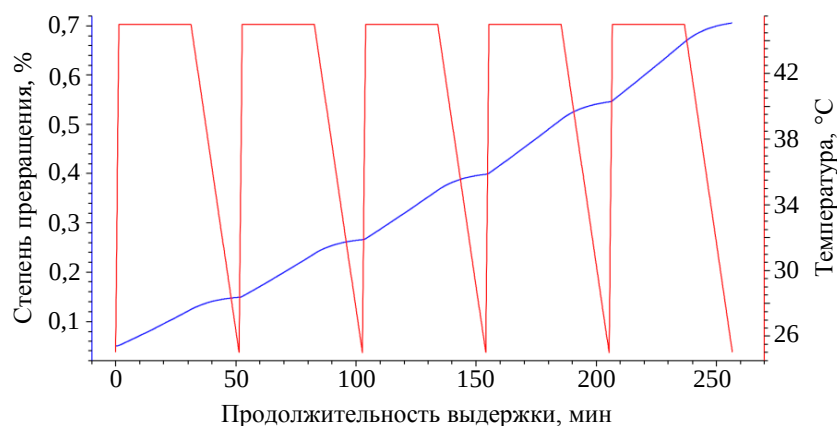


Рис. 2. Прогнозирование степени превращения горячей подпрессовки на основе рассчитанной кинетической модели (пять подформовок при температуре 45 °С по 30 мин)

На основе проведенных расчетов на технологическом оборудовании для крупногабаритных изделий сделаны горячие подформовки препрегов с разными выдержками при разных температурах и проведены экспериментальные исследования этих образцов методом ДСК.

В табл. 2 приведены данные по реакционной способности и степени отверждения связующего в препреге после горячих подформовок, которые проводили при разных температурах и выдержках.

Таблица 2

**Результаты оценки реакционной способности связующего
в препрегах углепластиков**

Темпера- тура, °С	Выдержка, ч	Температура стеклования неотвержден- ного препрега, °С	Температура начала активной реакции, °С	Температу- ра пика $T_{\max}$, °С	Тепловой эффект реакции отверждения ΔH , Дж/г	Содержание связующего	Степень отвержде- ния
						%	
В исходном состоянии		–14,5	168,44	210,57	114,35	37,2	–
40	10	–14	170,49	212,72	114,51	36,8	0,9
	15	–13	170,14	212,69	123,29	38,6	–
	20	–12	168,65	211,50	114,10	37,1	0,5
50	10	–11	168,06	211,17	100,28	37,7	11,1
	15	–10	168,09	212,23	105,55	37,5	6,9
	20	–9	163,78	210,72	107,23	37,4	5,7
60	10	–13	164,60	209,40	104,50	37,6	7,6
	15	–7	167,42	209,63	101,09	37,4	11,1
	20	–2	159,82	209,80	97,12	37,4	14,6

По результатам исследований установлено, что показатели реакционной способности связующего в препреге соответствуют требованиям ТУ на препреги, но при этом наблюдается тенденция к деградации свойств подформованных препрегов с повышением температуры.

Варианты подформовок выбирали по степени конверсии (минимально допустимая степень конверсии установлена в процессе эксперимента). Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты исследования физико-химических свойств
образцов подформовок препрегов углепластиков**

Температура, время выдержки	Температура стеклования неотвержденного препрега, °C	Температура начала активной реакции, °C	Температура пика T_{max} , °C	Тепловой эффект реакции отверждения ΔH , Дж/г	Степень превращения, %	Степень превращения, % (модель)	Степень превращения, % (модель – 5 циклов)
В исходном состоянии	-11,29	168,44	210,57	114,35	–	–	–
40 °C, 70 мин	-12,55	168,25	211,90	114,23	0,1	0,2	0,6
40 °C, 40 мин	-11,59	168,11	211,59	114,28	0,1	0,1	0,3
40 °C, 10 мин	-11,21	168,14	210,64	114,32	0,06	0,05	0,06
50 °C, 70 мин	-11,49	168,21	210,57	113,51	0,7	0,6	1,2
50 °C, 40 мин	-11,34	168,19	211,67	113,94	0,4	0,5	1,0
50 °C, 10 мин	-11,27	168,36	211,48	114,12	0,2	0,3	0,7
60 °C, 70 мин	-11,42	168,18	210,57	110,91	3,0	3,1	6,7
60 °C, 40 мин	-11,25	168,14	211,35	111,24	2,7	2,9	5,1
60 °C, 10 мин	-11,29	168,07	211,42	112,68	1,4	1,6	3,1

Установлено, что степень превращения при подформовочном цикле с температурой 40 °С длительностью 70 мин является минимальной.

Для выбора температуры подформовок с учетом длительности режима дополнительно определяли жизнеспособность образцов препрегов при температурах 50 и 60 °С в течение 7,5 и 10 ч (имитирующих полный временной цикл подформовок), результаты указаны в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты исследования жизнеспособности препрегов в течение 7,5 и 10 ч
(имитирующих полный временной цикл подформовок)**

(имитирующих полный временной цикл подформовки)								
Темпе- ратура, °С	Выдерж- ка, ч	Время гелеобразо- вания при 150 °С, мин	Температура стеклования неотвержден- ного препрега, °С	Температура начала активной реакции, °С	Темпера- тура пика $T_{\max}$, °С	Тепловой эффект реак- ции отвер- ждения ΔH , Дж/г	Степень превраще- ния	Степень превраще- ния по модели
							%	
В исходном состоянии		25,56	–11,46	168,44	210,57	114,35	–	–
50	7,5	25,16	–12,35	168,22	212,91	110,81	3,1	3,1
	10	24,25	–12,32	168,12	212,74	107,40	6,1	6,0
60	7,5	23,06	–10,28	168,91	210,50	106,36	7,0	7,0
	10	17,75	–11,62	168,70	212,74	100,77	11,9	12,0

Из полученных экспериментальных данных видно, что при температуре 50 °С степень превращения ниже, чем при температуре 60 °С. Поэтому нужно выбирать цикл подформовки с более низкой степенью превращения, т. е. температура горячих подпрессовок не должна быть >50 °С.

Заключения

В результате проведенных термоаналитических исследований определены реакционная способность и время гелеобразования связующего в препреге в исходном состоянии и после подформовок при разных температурах и выдержках. Подобраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций на элементарных стадиях. Установлено, что температура горячих подформовок не должна быть >50 °С. В результате проведенных исследований определена степень превращения горячих подформовок для крупногабаритных изделий как экспериментальным способом, так и с помощью рассчитанной кинетической модели. Подобраны режимы подформовок для отверждения связующего в препреге на основе как экспериментальных, так и расчетных данных, которые опробованы с положительным результатом на технологическом оборудовании.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексакин В.М. Углепластики на основе бензоксаиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334. DOI: 10.31857/S0869587320040052.

4. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
5. Постнов В.И., Качура С.М., Вешкин Е.А. Моделирование процесса отверждения полимерного связующего и изменения микротвердости в его объеме // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99.
6. 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: 17.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
7. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 10. С. 24–32.
8. Малышева Г.В., Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Николаев Е.В. Оптимизация режимов отверждения стеклопластиков на основе эпоксидного связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
9. Шершак П.В., Сутубалов А.И., Яковлев Н.О., Шерстюк Ф.А. Стандарты по испытаниям полимерных композиционных материалов. Часть 2. Сжатие // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 2 (75). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-149-166.
10. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2016. № 4. С. 510–518.
11. Куцевич К.Е., Алексашин В.М., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. Исследование кинетики реакций отверждения клеевых связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 11. С. 27–31.
12. Антюфеева Н.В., Старков А.И. Влияние содержания галогенсодержащего олигомера в составе клеевого связующего ВСК-14-6 на кинетику процесса отверждения препрегов на разных наполнителях и сравнительный анализ кинетики отверждения препрегов на основе клеевого связующего ВСК-14-1 // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 5. С. 12–19.
13. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Каримбаев Т.Д., Чернышев А.А. Арамидные органопластики для корпусов вентиляторов авиационных двигателей // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 32 (90). С. 153–165.
14. Grenier-Loustalot M.F., Bente M.P., Grenier Ph. Reactivite du dicyandiamide vis a vis des groupements et N-epoxide-1. Mechanism reactionnel // *European Polymer Journal*. 1991. Vol. 27. No. 11. P. 1201–1216.
15. Sharova I.A., Lukina N.F., Aleksashin V.M., Antuyfeeva N.V. Effect of modification with rubber on properties and process of curing of epoxy-rubber adhesives compositions // *Polymer Science. Series D*. 2016. Vol. 9. No. 4. P. 437–440.

References

1. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nikskiy 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: May 22, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
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. DOI: 10.31857/S0869587320040052.

4. Kablov E.N., Shuldeshov E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
5. Postnov V.I., Kachura S.M., Veshkin E.A. Modeling of the curing process of a polymer resin and changes in microhardness in its volume. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 19, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99.
6. 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: July 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
7. Khaskov M.A., Melnikov D.A., Kotova E.V. Selection of temperature-time modes of curing epoxy binders taking into account the scale factor. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 10, pp. 24–32.
8. Malysheva G.V., Marakhovskiy P.S., Barinov D.Ya., Nikolaev E.V. Optimization of the curing modes of fiber-glass based on epoxy binder. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
9. Shershak P.V., Sutubalov A.I., Yakovlev N.O., Sherstyuk F.A. Standards test methods for polymer matrix composite materials. Part 2. Compression properties. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 28, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-149-166.
10. Khaskov M.A. Expansion of the temperature-time-transformation diagram taking into account the thermophysical properties of the components for optimizing the curing modes of polymer composite materials. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, no. 4, pp. 510–518.
11. Kutsevich K.E., Aleksashin V.M., Petrova A.P., Antyufeeva N.V. Study of the kinetics of curing reactions of adhesive binders. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 11, pp. 27–31.
12. Antyufeeva N.V., Starkov A.I. Influence of the content of halogen-containing oligomer in the composition of the adhesive binder VSK-14-6 on the kinetics of the curing process of prepregs on different fillers and a comparative analysis of the kinetics of curing of prepregs based on the adhesive binder VSK-14-1. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2022, no. 5, pp. 12–19.
13. Zhelezina G.F., Voynov S.I., Karimbaev T.D., Chernyshev A.A. Aramid organoplastics for aircraft engine fan housings. *Voprosy materialovedeniya*, 2017, no. 32 (90), pp. 153–165.
14. Grenier-Loustalot M.F., Bente M.P., Grenier Ph. Reactivite du dicyandiamide vis a vis des groupements et N-epoxide-1. Mechanism reactionnel. *European Polymer Journal*, 1991, vol. 27, no. 11, pp. 1201–1216.
15. Sharova I.A., Lukina N.F., Aleksashin V.M., Antyufeeva N.V. Effect of modification with rubber on properties and process of curing of epoxy-rubber adhesives compositions. *Polymer Science. Series D*, 2016, vol. 9, no. 4, pp. 437–440.

Информация об авторах

Антыфеева Наталия Викторовна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Большаков Василий Александрович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 11.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.09.2024.
The article was submitted 11.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 11.09.2024.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

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

на правах рекламы

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





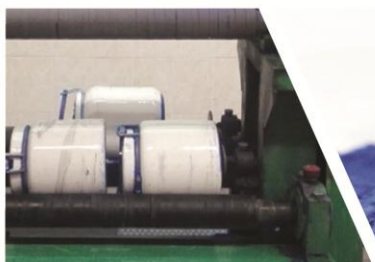
МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

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

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

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



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

КЕРАМИЧЕСКАЯ
ФОРМА

А

Б

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

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

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

на правах рекламы

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



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

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

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

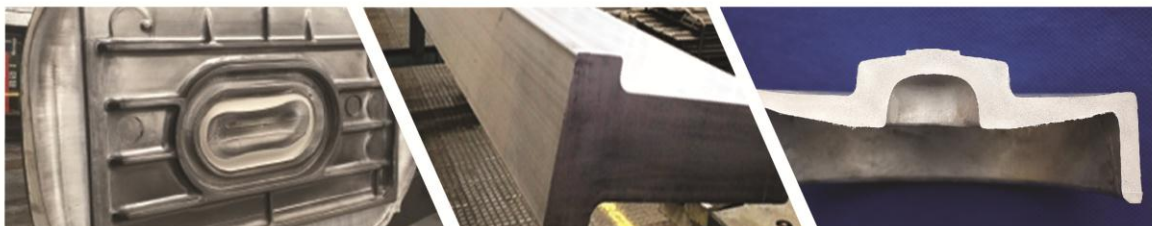
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

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

Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

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

на правах рекламы

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



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

60 000 м² углеродных тканей
в год

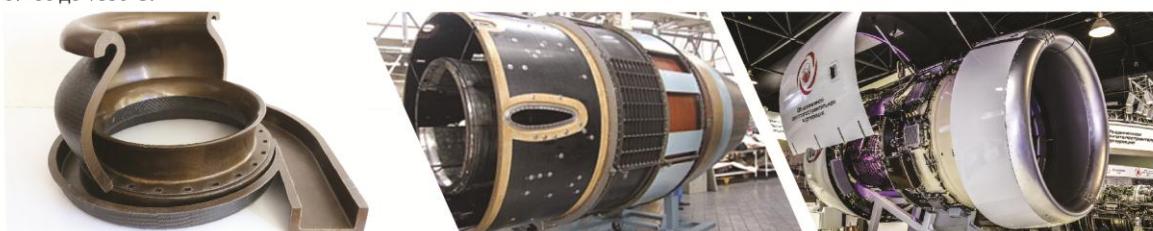
9 пропиточных линий

350 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



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



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

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

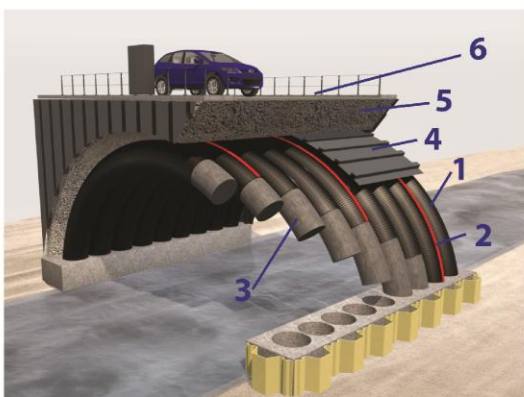
на правах рекламы

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

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



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



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



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

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

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

Производственные
мощности

5 000 кг
20 000 кг

полисульфидных
герметиков
в год
силоксановых
герметиков
в год

10 000 кг

полимерных
теплозащитных
и огнезащитных
материалов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

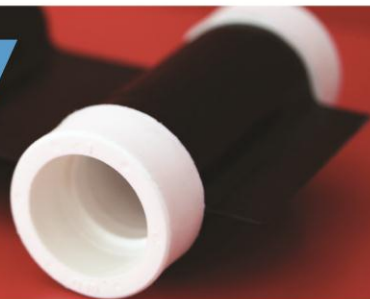
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

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

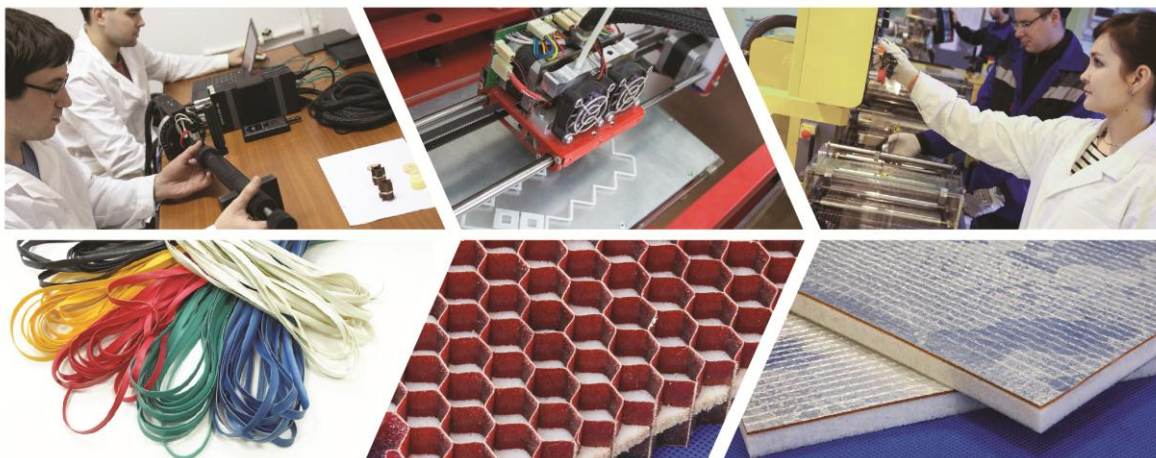
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

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



**Производственные
мощности**

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



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



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

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



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



Испытательный центр аккредитован в национальной системе
аккредитации (Росаккредитация)

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



Техническая компетенция Испытательного центра
признана Российским морским регистром судоходства

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

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

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

на правах рекламы

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



ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru