

№2
(144)
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

№ 2 (144) февраль 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

Heat-resistant alloys and steels

Севальнев Г.С., Обливанцев К.Д., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Структура и свойства электроискрового покрытия на основе высокоазотистой конструкционной стали

3

Sevalnev G.S., Oblivantsev K.D., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Structure and properties of electrospray coating based on high-nitrogen structural steel

Легкие сплавы

Light-metal alloys

Мухина И.Ю., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Токарев М.С. Таблетированные модификаторы для литейных магниевых сплавов

14

Mukhina I.Yu., Leonov A.A., Trofimov N.V., Tokarev M.S. Tableted modifier for casting magnesium alloys

Бенариев И., Пучков Ю.А., Сбитнева С.В., Шорстов С.Ю., Шумейко Р.М. Закалочная чувствительность деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si (обзор)

25

Benarieb I., Puchkov Yu.A., Sbitneva S.V., Shorstov S.Yu., Shumeyko R.M. Quench sensitivity of wrought heat-treatable aluminum alloys of the Al–Mg–Si system (review)

Полимерные материалы

Polymer materials

Пономаренко С.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование механизмов разрушения термопластичного полиуретана при длительном хранении в среде авиационного керосина ТС-1 методами гель-проникающей хроматографии, микроструктурного анализа и ИК-спектроскопии

47

Ponomarenko S.A., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Investigation of degradation mechanisms of thermoplastic polyurethane by storage at long times in aviation kerosene TS-1 by gel permeation chromatography, optic and scanning electron microscopy, and FTIR spectroscopy

Композиционные материалы

Composite materials

Потапов М.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Свойства спеченных магнитов (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B, полученных из неочищенных редкоземельных металлов

65

Potapov M.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Properties of sintered magnets (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B obtained from unrefined rare earth metals

**Защитные и функциональные
покрытия**

Артеменко Н.И., Бенклян А.С., Стехов П.А., Александров Д.А. Материалы для нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий

Сорокин И.А., Соловьянчик Л.В., Мекалина И.В., Цапенко А.Н. Оптически прозрачные полимерные пленки с антибликовым покрытием

Испытания материалов

Севостьянов Н.В., Буданова Е.С., Хватов В.Д., Фомичев А.Н. Триботехнические особенности металлических композиционных материалов, армированных нитридами

Лаптев А.Б., Садков В.Р., Николаев Е.В., Зеленева Т.О. Влияние ветра на температуру и увлажнение образцов материалов при климатических испытаниях

**Protective and functional
coatings**

Artemenko N.I., Benklyan A.S., Stekhov P.A., Alexandrov D.A. Materials for applying ceramic layers of heat-protective coatings

Sorokin I.A., Solovyanchik L.V., Mekalina I.V., Tsapenko A.N. Optically transparent polymer films with anti-reflective coating

Material tests

Sevostyanov N.V., Budanova E.S., Khvatov V.D., Fomichev A.N. Tribotechnical features of metal composite materials reinforced with nitrides

Laptev A.B., Sadkov V.R., Nikolaev E.V., Zeleneva T.O. Effect of wind on temperature and moisture content of material samples during climatic tests

Научная статья

УДК 669.15

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-3-13

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

Г.С. Севальнев¹, К.Д. Обливанцев¹, 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. Исследованы структура, твердость и триботехнические характеристики электроискрового покрытия на основе высокоазотистой конструкционной стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V. Установлено, что предельная толщина покрытия на основе стали составляет 34,5 мкм. При этом в процессе нанесения снижается концентрация азота в самом покрытии. Наилучшей износостойкостью обладают образцы с однослойным покрытием толщиной 18 мкм. Нанесение покрытия способствует увеличению износостойкости стали 30ХГСН2А более чем в 3 раза.

Ключевые слова: высокоазотистые стали, электроискровое легирование, покрытие, твердость, микроструктура, износостойкость

Для цитирования: Севальнев Г.С., Обливанцев К.Д., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Структура и свойства электроискрового покрытия на основе высокоазотистой конструкционной стали // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-3-13.

Scientific article

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROSPARK COATING BASED ON HIGH-NITROGEN STRUCTURAL STEEL

G.S. Sevalnev¹, K.D. Oblivantsev¹, 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 structure, hardness and tribological characteristics of the electrospark coating based on high nitrogen structural steel of the Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V alloying system were studied. It was found that the maximum thickness of the coating based on steel is 34,5 μm. Samples with a single-layer coating of 18 μm thick have the best wear resistance. Application of the coating helps to increase the wear resistance of 30KhGSN2A steel by more than 3 times.

Keywords: high nitrogen steels, electrospark alloying, coating, hardness, microstructure, wear resistance

For citation: Sevalnev G.S., Oblivantsev K.D., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Structure and properties of electrospark coating based on high-nitrogen structural steel. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-3-13.

Введение

Развитие современных конструкционных материалов, направленное на обеспечение требуемых характеристик перспективных изделий, начинает приближаться к пределу своих возможностей [1–5]. Это связано с тем, что достаточно подробно изучены процессы взаимодействия легирующих элементов с материалом матрицы. Как следствие, технологии разработки новых систем легирования практически исчерпали свой потенциал. Кроме того, сформировавшееся перспективное направление по разработке сплавов с высокой степенью энтропии имеет ограничения. Несмотря на уникальный комплекс свойств, такие сплавы характеризуются термической нестабильностью, сложностью и высокой стоимостью получения полуфабрикатов [6–9].

Для повышения уровня характеристик конструкционных материалов зачастую применяется термическая обработка и ее комбинированные варианты. В тех случаях, когда эксплуатационное воздействие приходится только на поверхность, проводят ее модификацию (поверхностную термическую и химико-термическую обработку, механическое воздействие), а также наносят различные покрытия. Такие методы позволяют повысить жаростойкость, коррозионную стойкость, триботехнические характеристики и другие свойства материалов [10–14].

Одними из перспективных конструкционных материалов на основе железа являются высокоазотистые экономно- и комплекснолегированные конструкционные и коррозионностойкие стали. В ряде работ [15–20] показано, что по сравнению с углеродистыми конструкционными сталями высокоазотистые обладают более высоким уровнем пластических характеристик, а также могут эффективно работать в условиях сухого трения скольжения, обладая меньшим коэффициентом трения и аустенитной структурой с высокой склонностью к деформационному упрочнению.

Получение полуфабрикатов из высокоазотистых сталей сопряжено с рядом трудностей, в частности с низкой растворимостью азота в железной матрице при выплавке в условиях атмосферного давления. Для повышения растворимости сталь легируют такими элементами, как Cr, Mn, V, W, Mo, а также проводят выплавку или переплав при избыточном давлении в среде азота. В результате последующей обработки остается много обрезков и неликвидного материала, который не рекомендуется повторно использовать при выплавке с целью исключения кипения расплава.

Благодаря положительным триботехническим качествам высокоазотистые стали можно применять в качестве покрытия, обладающего более высокой износостойкостью по сравнению с материалом подложки. При этом стоимость такого покрытия будет достаточно низкой.

В качестве одного из перспективных методов получения покрытий на основе высокоазотистых сталей является электроискровое легирование [21–23]. В основе этого метода лежит процесс микродуговой сварки, в результате которой происходит массоперенос электрода на поверхность подложки. Это обеспечивает подложке свойства, характерные для материала электрода. Для электроискрового легирования не требуется разработки специализированных электродов, а мобильность и технологичность метода позволяют наносить покрытие практически на любые поверхности.

В рамках данной работы исследованы возможности применения высокоазотистых сталей в качестве материала покрытия для повышения триботехнических характеристик сталей перлитного класса.

Материалы и методы

Выплавку экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V проводили методом вакуумной индукционной выплавки шихтовой заготовки, которую впоследствии переплавляли методом электрошлакового переплава под давлением азота 30 ат (3 МПа). Основную концентрацию

азота 0,13 % (по массе), превышающую равновесную на 0,05 % (по массе), обеспечивали путем введения при электрошлаковом переплаве под давлением азотсодержащих шихтовых материалов, таких как азотированный феррохром ФХН-10.

Для формирования покрытия из экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V методом электроискрового легирования изготовлен электрод Ø5×20 мм. Покрытие наносили на подложку из конструкционной низколегированной стали 30ХГСН2А.

Содержание азота в электроде и формируемом покрытии определяли в соответствии с ГОСТ 17745–90 «Стали и сплавы. Методы определения газов» с применением метода восстановительного плавления образца в токе гелия.

Металлографическое исследование структуры электроискрового покрытия проводили методом световой микроскопии на оптическом конфокальном инвертированном микроскопе при увеличении ×500. Для качественного выявления структуры покрытия на металлографических шлифах проводили электролитическое травление в 10%-ном растворе щавелевой кислоты в дистиллированной воде.

Толщину покрытия определяли по изображениям микроструктуры путем расчета занимаемой площади относительно общей площади исследуемого участка, твердость – методом Виккерса с нагрузкой 1 кг (~10 Н) с применением микротвердомера в соответствии с ГОСТ 2999–75. Ввиду высокой пористости покрытия твердость также оценивали на поперечном шлифе при нагрузке 25 г (0,025 Н).

Для исследования износостойкости покрытия в паре трения со сталью ШХ15-ШД проведены испытания на изнашивание в условиях сухого трения скольжения на трибометре по схеме «шарик–диск». Скорость скольжения образца относительно контртела составила $V = 0,2$ м/с, нагрузка на шарик $F = 10$ Н. В качестве контртела использовали шарик радиусом $R_{ш} = 3$ мм с твердостью 940 НВ. Длина трека скольжения составила $l = 44$ мм, путь трения $L = 0,5$ м. Количественную оценку износостойкости при испытаниях на изнашивание в условиях сухого трения скольжения осуществляли по удельной интенсивности изнашивания образца W (мм³/(Н·м)), которую рассчитывали по формуле

$$W = \frac{lbh}{LF}, \quad (1)$$

где l – длина трека скольжения, мм; b , h – ширина и глубина дорожки износа, мм; L – путь трения, м; F – нагрузка, Н.

Удельную интенсивность изнашивания контртела из стали ШХ15-ШД W_k (мм³/(Н·м)) рассчитывали по формуле

$$W_r = \frac{\pi h_c^2 \left(R_{ш} - \frac{h_c}{3} \right)}{LF}, \quad (2)$$

где h_c – толщина изношенного сегмента шарика, мм; $R_{ш}$ – радиус шарика, мм.

Толщина изношенного сегмента шарика определяется по формуле

$$h_c = R_{ш} - \sqrt{R_{ш}^2 - \left(\frac{D_{п}}{2} \right)^2}, \quad (3)$$

где $D_{п}$ – диаметр пятна износа, мм.

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

Результаты и обсуждение

В зависимости от режима (силы рабочего тока и тока короткого замыкания) формируется разная толщина исходного покрытия. Для экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V изменение «мягкого» режима на «грубый» приводит к увеличению толщины покрытия с 5 до 20 мкм. Зависимость толщины покрытия от силы рабочего тока имеет линейный характер (рис. 1).

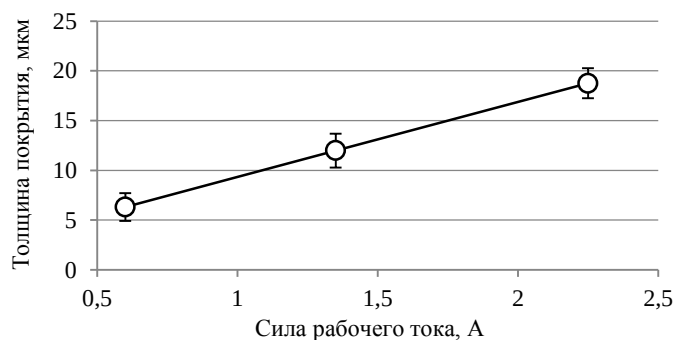


Рис. 1. Зависимость толщины формируемого покрытия из высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V от силы рабочего тока

При электроискровом легировании возможно достижение тонких слоев за один проход, а само покрытие может обладать достаточно большой пористостью. Изучено влияние количества проходов при максимальной силе рабочего тока на толщину формируемого покрытия (рис. 2).

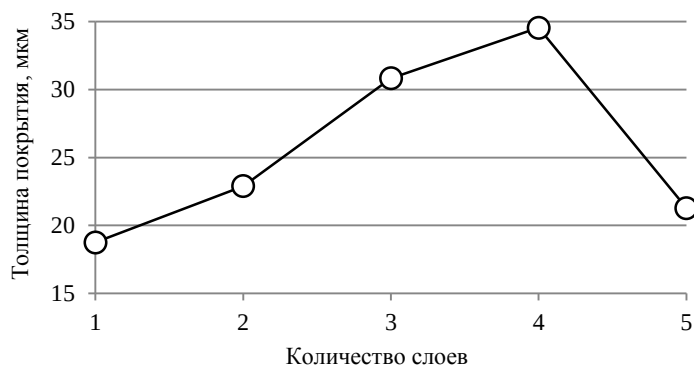


Рис. 2. Зависимость толщины формируемого покрытия из высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V от количества слоев, нанесенных при максимальной силе рабочего тока

Анализ результатов показывает, что при изменении количества слоев с 1 до 4 общая толщина покрытия увеличивается с 18 до 34,5 мкм. Нанесение пятого слоя приводит к уменьшению общей толщины покрытия. В свою очередь это накладывает граничные условия нанесения покрытия: попытка получить покрытие толщиной >30 мкм приводит к его эрозии и уменьшению его толщины до 22 мкм при гальваническом взаимодействии во время короткого замыкания электрода на поверхности.

Металлографические исследования образцов показали, что микроструктура состоит из белого слоя формируемого покрытия, диффузионной зоны перераспределения

легирующих элементов и зоны основного металла подложки (рис. 3). Покрытие представляет собой литую дендритную структуру с высокой степенью искажения, не поддающуюся значительному травлению.

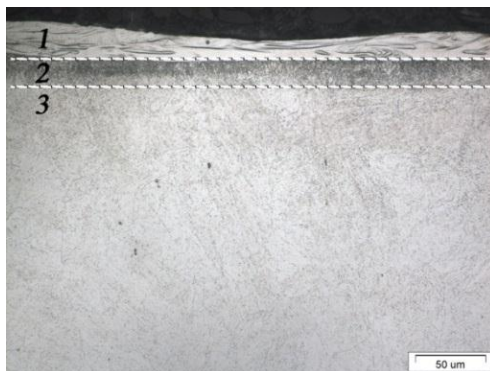


Рис. 3. Микроструктура образца с электроискровым покрытием на основе высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V: 1 – покрытие, 2 – переходная зона, 3 – подложка

В соответствии с законом Сиверса для обеспечения концентраций азота в твердом растворе выше предела растворимости необходимо создать избыточное давление над поверхностью формируемой ванны жидкого расплава. При нанесении покрытия методом электроискрового легирования за счет короткого замыкания электрода на поверхности подложки последовательно реализуются переход в жидкое состояние и ускоренная кристаллизация металла электрода при скорости охлаждения $\geq 10^3$ °C/с в зависимости от температуры материала подложки. Вследствие этого концентрация азота может не снизиться.

Для определения концентрации азота в формируемом покрытии разработана следующая методика:

- берут тонкий лист из стали химического состава, аналогичного составу подложки. Использован лист толщиной 0,3 мм из стали 30ХГСА;
- покрытие наносят с двух сторон при наибольшей силе рабочего тока. В рамках данной работы для корректного определения без реализации процесса эрозии использовали 3 слоя покрытия;
- концентрацию азота [N] (% (по массе)) в покрытии рассчитывают по формуле

$$[N] = \frac{(C_{N_{\text{общ}}} - C_{N_{\text{исход}}})H_{\text{об}}}{H_{\text{п}}V_{\text{пор}}}, \quad (4)$$

где $C_{N_{\text{исход}}}$ – содержание азота в листе без покрытия, % (по массе); $C_{N_{\text{общ}}}$ – содержание азота в листе с покрытием, % (по массе); $H_{\text{об}}$ – толщина образца с покрытием, мкм; $H_{\text{п}}$ – общая толщина покрытия, мкм; $V_{\text{пор}}$ – объемная доля пор в покрытии, %.

Установлено (рис. 4), что концентрация азота в электроде, превышающая равновесное содержание и составляющая 0,130 % (по массе), снизилась до равновесного содержания 0,077 % (по массе). Можно сделать вывод, что для обеспечения исходной концентрации азота нужно проводить процесс под давлением защитного газа (преимущественно азота – для обеспечения градиента концентраций).

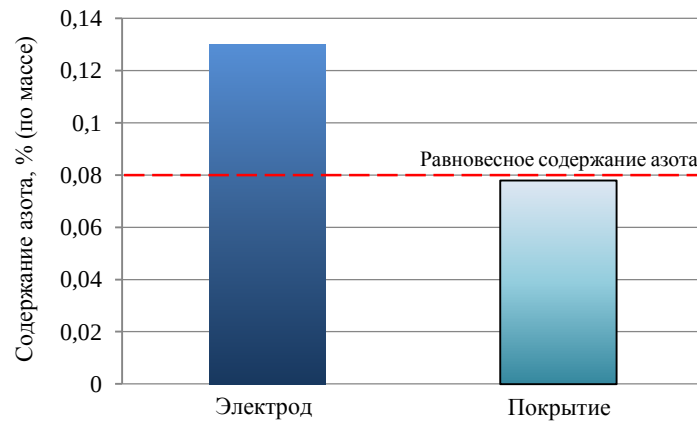


Рис. 4. Сравнение концентрации азота в электроде и в покрытии на основе высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V

Средняя твердость полученного покрытия составляет 710 HV. При этом образец из экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V после закалки и низкого отпуска обладает твердостью 610 HV, т. е. твердость увеличилась на 15 %.

Результаты измерения микротвердости покрытия на микрошлифе представлены на рис. 5. Ввиду пористости покрытия формируется широкий разброс значений микротвердости, средняя величина которой не зависит от количества нанесенных слоев.

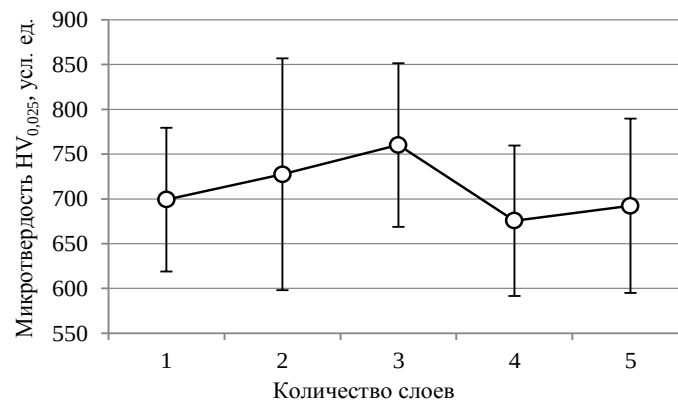


Рис. 5. Зависимость микротвердости покрытия на основе высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V от количества слоев

В работах [17, 18] показано, что высоколегированная высокопрочная высокоазотистая сталь системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V после закалки и низкого отпуска обладает высокой износостойкостью. Формирование покрытия на основе этой стали обеспечивает более высокие значения твердости, что может привести к повышению износостойкости поверхности изделия.

Испытания на изнашивание в условиях сухого трения скольжения позволили выявить (рис. 6), что увеличение количества слоев с 1 до 3 приводит к повышению интенсивности изнашивания на 32 и 67 % для образца и контртела соответственно. Предположительно такой характер зависимости свидетельствует о выкрашивании с поверхности покрытия и последующем попадании частиц в зону трибоконтакта, в результате чего происходит абразивное изнашивание. Следует отметить, что каждое последующее нанесение также приводит к увеличению остаточных растягивающих напряжений, которые также негативно сказываются на износостойкости покрытия.

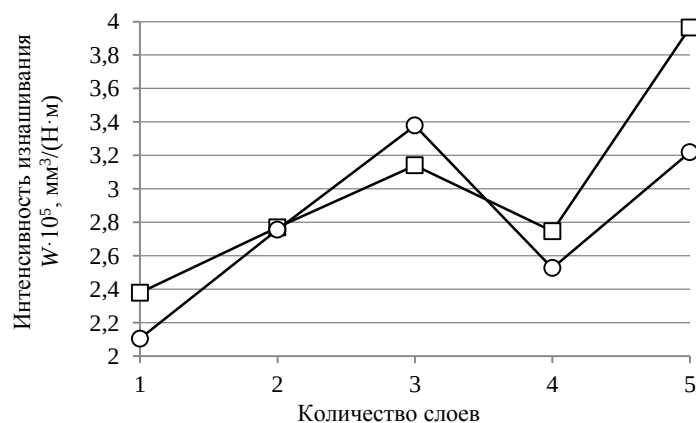


Рис. 6. Влияние количества слоев на интенсивность изнашивания покрытия на основе высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V (□) и контртела из стали ШХ15-ШД (○)

Увеличение количества слоев до 4 привело к снижению интенсивности изнашивания на 15 и 25 % для образца и контртела соответственно, что может быть связано с процессом «залечивания» дефектов в покрытии при нанесении. Как следствие, интенсивность протекания процесса абразивного изнашивания снижается.

Увеличение количества слоев до 5 вызвало уменьшение толщины покрытия вследствие реализации процесса взаимной эрозии покрытия и электрода при замыкающем контакте. Помимо эрозии, в покрытии могли сформироваться дополнительные дефекты, несплошности и остаточные растягивающие напряжения, что привело к увеличению интенсивности изнашивания образца на 67 % по сравнению с однослойным покрытием. Интенсивность изнашивания контртела также повысилась, но не так значительно, как при трехслойном покрытии: показатель увеличился на 53 % по сравнению со значениями, полученными при фрикционном взаимодействии с образцом с однослойным покрытием.

Для подтверждения работоспособности покрытия проведен сравнительный анализ результатов испытаний на изнашивание в условиях сухого трения исследуемого покрытия, экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V и материала подложки – стали 30ХГСН2А (рис. 7). По сравнению с высокоазотистой сталью покрытие на ее основе позволило снизить интенсивность изнашивания образца на 89 %, а по сравнению с материалом подложки – более чем в 3 раза.

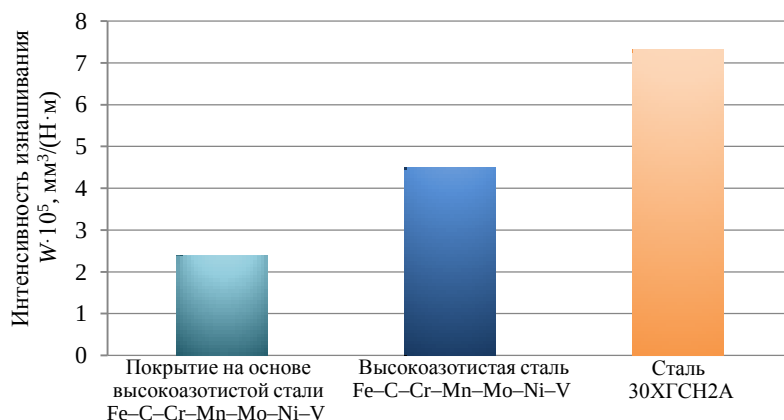


Рис. 7. Сравнение интенсивности изнашивания высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V, покрытия на ее основе и стали 30ХГСН2А

Заключения

Для повышения уровня характеристик конструкционных материалов с целью обеспечения работы в жестких условиях эксплуатации применяют термическую обработку и ее комбинированные варианты, а также модификации поверхности и нанесение различных покрытий.

Благодаря триботехническим качествам высокоазотистые стали могут использоваться в качестве покрытия, что позволяет повысить износостойкость материала подложки. При этом стоимость такого покрытия будет достаточно низкой. Для нанесения покрытий на основе высокоазотистых сталей одним из наиболее технологичных методов является электроискровое легирование.

В рамках проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- предельная толщина покрытия на основе экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V составляет 34,5 мкм, что достигается путем последовательного нанесения 4 слоев при максимальной силе рабочего тока. Дальнейшее увеличение количества слоев приводило к эрозии покрытия и уменьшению его толщины до 22 мкм при гальваническом взаимодействии во время короткого замыкания электрода на поверхности;

- несмотря на высокую скорость кристаллизации, в процессе нанесения покрытия из высокоазотистой стали сверхравновесная концентрация азота изменяется на равновесную. В случае высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V концентрация азота снизилась с 0,13 % (по массе) в электроде до 0,077 % (по массе) в покрытии, что соответствует пределу равновесного содержания при нормальных условиях;

- твердость покрытия из высокоазотистой стали выше на 15 % по сравнению с образцами после упрочняющей обработки, изготовленными из нее;

- увеличение количества слоев с 1 до 3 приводит к повышению интенсивности изнашивания на 32 и 67 % для образца и контртела соответственно, что свидетельствует о выкрашивании с поверхности покрытия и последующем попадании частиц в зону трибоконтакта, в результате чего происходит абразивное изнашивание;

- по сравнению с высокоазотистой сталью покрытие на ее основе имеет интенсивность изнашивания на 89 % ниже, а по сравнению с материалом подложки (сталь 30ХГСН2А) после упрочняющей термической обработки – более чем в 3 раза ниже.

Применение экономнолегированной высокопрочной высокоазотистой стали системы легирования Fe–C–Cr–Mn–Mo–Ni–V в качестве покрытия, полученного методом электроискрового легирования, позволяет повысить триботехнические характеристики материала подложки. При этом в качестве материалов электродов могут выступать отходные части полуфабрикатов.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. Севальнев Г.С. Бериллийсодержащие стали – перспективный материал с высоким уровнем физико-механических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 3 (72). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
3. Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование микроструктуры и свойств коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.

4. Вознесенская Н.М., Тонышева О.А., Елисеев Э.А. Современные конструкционные стали криогенного назначения и влияние некоторых легирующих элементов на их свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-3-14.
5. Банных И.О., Ашмарин А.А., Бецофен С.Я. и др. Оптимизация химического состава и параметров термомеханической обработки трип сталей на основе новых методов рентгеновской тензометрии, текстурного и фазового анализов // Металлы. 2022. № 6. С. 66–72.
6. Капланский Ю.Ю., Мазалов П.Б. Мировые тенденции развития тугоплавких высокоэнтропийных сплавов для теплонагруженных узлов аэрокосмической техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
7. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.
8. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
9. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // Entropy. 2014. Vol. 16. No. 9. P. 4749–4768.
10. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
11. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Деговец М.Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 35–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.
12. Филонников А.Л., Ринчинова С.В. Борирование как способ упрочнения рабочих поверхностей технологической оснастки // Символ науки. 2019. № 1. С. 33–35.
13. Baptista A., Silva F., Porteiro J. et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands // Coatings. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 402.
14. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // Surface and Coatings Technology. 1995. Vol. 76. P. 328–336.
15. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во «Проф. Марин Дринов», 1995. 272 с.
16. Севальнев Г.С., Громов В.И., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Контактная выносливость азотистых аустенито-мартенситных сталей с различным механизмом упрочнения // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.
17. Севальнев Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
18. Анцыферова М.В., Банных И.О., Лукин Е.И. и др. Структура и свойства высокопрочных низколегированных мартенситных сталей со сверхравновесным содержанием азота // Электрометаллургия. 2023. № 5. С. 2–11. DOI: 10.31044/1684-5781-2023-0-5-2-11.
19. Бакрадзе М.М., Вознесенская Н.М., Леонов А.В. и др. Разработка и исследование высокопрочной коррозионностойкой стали для деталей подшипников // Металлург. 2019. № 11. С. 39–44.
20. Леонов А.В., Вознесенская Н.М., Тонышева О.А. Влияние параметров термической обработки на свойства и микроструктуру высокопрочной коррозионностойкой стали со сверхравновесным содержанием азота // Сталь. 2022. № 11. С. 35–39.

21. Гадалов В.Н., Филонович А.В., Шкатов В.В. и др. Описание процесса электроискрового легирования (обобщенная модель) // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 4 (21). С. 58–66.
22. Верхотуров А.Д., Иванов В.И., Дорохов А.С., Коневцов Л.А. Влияние природы электродных материалов на эрозию и свойства легированного слоя. Критерии оценки эффективности электроискрового легирования // Инженерные технологии и системы. 2018. Т. 28. № 3. С. 302–320.
23. Алымов М.И., Столин А.М., Бажин П.М. Исследование структуры и свойств защитных покрытий, полученных методом электроискрового легирования СВС-электродами (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 2. С. 40–48.

References

1. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Sevalnev G.S. Beryllium-containing steels – perspective material with a high level of physical and mechanical properties. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
3. Bogachev I.A., Sulyanova E.A., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Microstructure and properties investigations of Fe–Cr–Ni stainless steel obtained by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.
4. Voznesenskaya N.M., Tonysheva O.A., Eliseev E.A. Modern structural steels of cryogenic purpose and influence of some alloying elements on their properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-3-14.
5. Bannykh I.O., Ashmarin A.A., Betzofen S.Ya. et al. Optimization of chemical composition and parameters of thermomechanical processing of TRIP steels based on new methods of X-ray tensiometry, texture and phase analysis. *Metally*, 2022, no. 6, pp. 66–72.
6. Kaplanskii Yu.Yu., Mazalov P.B. World trends in the development of refractory high-entropy alloys for heat-loaded units of aerospace technics (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
7. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 560, pp. 1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.
8. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
9. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 9, pp. 4749–4768.
10. Zakirova L.I., Laptev A.B. Properties of protective electroplating coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 1. Morphology and corrosion resistance. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
11. Laptev A.B., Zakirova L.I., Degovets M.L. Properties of protective galvanic coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 2. Hydrogen embrittlement and frictional characteristics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 35–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.
12. Filonnikov A.L., Rinchinova S.V. Borating as a method of strengthening the working surfaces of technological equipment. *Simvol nauki*, 2019, no. 1, pp. 33–35.
13. Baptista A., Silva F., Porteiro J. et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*. 2018, vol. 8, no. 11, p. 402.
14. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 1995, vol. 76, pp. 328–336.

15. Rashev Ts.V. *High-nitrogen became. Metallurgy under pressure*. Sofia: Prof. Marin Drinov, 1995, 272 p.
16. Sevalnev G.S., Gromov V.I., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Contact endurance of nitrogenous austenitic-martensitic steels with different hardening mechanism. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 31, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.
17. Sevalnev G.S., Antsyferova M.V., Dulnev K.V., Sevalneva T.G., Vlasov I.I. Influence of nitrogen concentration on the structure and properties of sparingly alloyed structural steel. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
18. Antsyferova M.V., Bannykh I.O., Lukin E.I. et al. Structure and properties of high-strength low-alloy martensitic steels with super-equilibrium nitrogen content. *Electrometallurgiya*, 2023, no. 5, pp. 2–11. DOI: 10.31044/1684-5781-2023-0-5-2-11.
19. Bakradze M.M., Voznesenskaya N.M., Leonov A.V. et al. Development and study of high-strength corrosion-resistant steel for bearing parts. *Metallurg*, 2019, no. 11, pp. 39–44.
20. Leonov A.V., Voznesenskaya N.M., Tonysheva O.A. Influence of heat treatment parameters on the properties and microstructure of high-strength corrosion-resistant steel with super-equilibrium nitrogen content. *Stal*, 2022, no. 11, pp. 35–39.
21. Gadalov V.N., Filonovich A.V., Shkatov V.V. et al. Description of the electric spark alloying process (generalized model). *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 4 (21), pp. 58–66.
22. Verkhoturov A.D., Ivanov V.I., Dorokhov A.S., Konevtsov L.A. Influence of the nature of electrode materials on the erosion and properties of the alloyed layer. Criteria for assessing the effectiveness of electric spark alloying. *Inzhenernye tekhnologii i sistemy*, 2018, vol. 28, no. 3, pp. 302–320.
23. Alymov M.I., Stolin A.M., Bazhin P.M. Study of the structure and properties of protective coatings obtained by the method of electric spark alloying with SHS electrodes (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2022, vol. 88, no. 2, pp. 40–48.

Информация об авторах

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

Обливанцев Кирилл Дмитриевич, 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

Kirill D. Oblivantsev, 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 669.018:669.721.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-14-24

ТАБЛЕТИРОВАННЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

И.Ю. Мухина¹, А.А. Леонов¹, Н.В. Трофимов¹, М.С. Токарев¹

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

Аннотация. В настоящее время задача увеличения объемов применения литейных магниевых сплавов в перспективных изделиях авиакосмической и военной техники является актуальной. К механическим, коррозионным и технологическим характеристикам, а также условиям эксплуатации деталей из магниевых сплавов предъявляют высокие требования. Основной задачей технологов, разрабатывающих материалы и технологии производства сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, является получение сплавов с равноосной тонкодисперсной структурой, обеспечивающей высокий уровень свойств отливок и деталей.

Ключевые слова: магниевые сплавы, модифицирование, рафинирование, таблетированный модификатор, механические свойства, структура, коррозионная стойкость

Для цитирования: Мухина И.Ю., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Токарев М.С. Таблетированные модификаторы для литейных магниевых сплавов // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-14-24.

Scientific article

TABLETED MODIFIER FOR CASTING MAGNESIUM ALLOYS

I.Yu. Mukhina¹, A.A. Leonov¹, N.V. Trofimov¹, M.S. Tokarev¹

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

Abstract. Currently, the problem of expanding the use of cast magnesium alloys in promising products of aerospace and military equipment is relevant. High demands are placed on parts made of magnesium alloys for mechanical; towards corrosion and technological characteristics and operating conditions. The main task for technologists, developing serial and new materials and technologies for production of alloys of the Mg–Al–Zn–Mn system is to obtain alloys with an equiaxed fine-dispersed structure that ensures high properties in castings and parts.

Keywords: magnesium alloys, modifying, refining, tableted modifier, mechanical properties, structure, corrosion resistance

For citation: Mukhina I.Yu., Leonov A.A., Trofimov N.V., Tokarev M.S. Tableted modifier for casting magnesium alloys. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-14-24.

Введение

Одна из основных проблем современного авиастроения – невозможность обеспечения новых тактико-технических характеристик воздушных судов из-за их повышенной массы, уменьшить которую на 20–25 % можно за счет применения материалов пониженной плотности, в частности магниевых сплавов. Представляют интерес литейные

технологии, при усовершенствовании которых возможно повышение эксплуатационных характеристик серийных и новых литейных магниевых сплавов. Проводятся исследования по изысканию новых процессов модифицирования [1–6].

При модифицировании литейных магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn в России и за рубежом в основном используют минеральные породы, такие как мрамор, мел (CaCO_3), магнезит (MgCO_3), шунгит, которые требуют специального дробления и сортировки. В работе [7] указано, что применение данных модификаторов вызывает сильное бурление расплава, загрязнение шлаковыми включениями, содержащими кислород (оксид магния, оксихлорид магния и др.), и, как следствие, снижение уровня механических свойств, повышение расхода защитных сред, ухудшение экологической обстановки на литейном участке [8–14]. Поиск и разработка новых перспективных таблетированных модификаторов для сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn (МЛ5, МЛ5пч, МЛ6, ВМЛ18) – актуальная задача [15–24].

В данной работе представлены результаты отработки технологии плавки и литья, исследования химического состава, механических и коррозионных свойств магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18, полученных с помощью таблетированных модификаторов, выбор оптимальных составов новых модификаторов.

Работа выполнена в соответствии с комплексной научной проблемой 8.4. «Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Для исследований использованы образцы и отливки из литейных магниевых сплавов ВМЛ18 и МЛ5пч. Образцы для исследований получали с использованием индукционной плавильной установки. Магниевые сплавы МЛ5пч и ВМЛ18 выплавляли на основе чушкового сплава МА8Цч. Для приготовления сплава МЛ5пч дополнительно вводили цинк и лигатуру Al–Mn. Для сплава ВМЛ18, помимо цинка и лигатуры Al–Mn, вводили кадмий и титановую губку. Масса каждой экспериментальной плавки составила 10 кг. Полученные образцы подвергали термической обработке по режиму T4 (закалка с охлаждением на воздухе).

Химический состав сплавов исследовали методом атомно-эмиссионной спектрометрии в соответствии с ГОСТ 3240.0–76 и ГОСТ 3240.21–76, механические свойства (предел прочности при растяжении, предел текучести и относительное удлинение) – на отдельных отливках в соответствии с ГОСТ 1497–84, коррозионные свойства – по скорости выделения водорода в течение 48 ч в соответствии с ГОСТ 9.913–90, микроструктуру – методом количественного металлографического анализа с использованием металлографического микроскопа с цифровой камерой в соответствии с РТМ 1.2А.096–2000.

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

Результаты и обсуждение

Отработаны технологии плавки и литья магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18 с использованием шести составов таблетированных модификаторов.

Необходимо оценить взаимодействие модификаторов с расплавом и продолжительность модифицирующего эффекта. При использовании стандартного серийного модификатора (магнезита) продолжительность модифицирующего эффекта не превышает 40 мин. При использовании печей вместимостью 150–250 кг и заливки малогабаритной отливки процесс разлива продолжается в течение 3–4 ч. В таком случае по существующей технологии требуется повторное модифицирование, что ведет к дополнительному

загрязнению расплава, его повторной очистке и увеличению продолжительности изготовления отливок.

В результате проведенных патентных исследований с учетом имеющегося научно-технического задела в области составов и технологий изготовления модификаторов для литейных магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18 выбраны шесть вариантов составов на основе доломита, мела, оксида магния, фторидов кальция и магния в различных соотношениях. Данные компоненты способствуют получению модифицирующего и рафинирующего эффекта, образованию в расплаве высокодисперсной взвеси, частицы которой могут служить зародышами кристаллов, обеспечивая получение мелкозернистой структуры и высокого уровня механических свойств магниевых сплавов.

Результаты исследования химического состава магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18 представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав магниевое сплава МЛ5пч

Состав модификатора	Массовая доля элемента, %									
	Mg	Al	Zn	Mn	Cu	Fe	Ni	Si	Be	Zr
1	Основа	8,51	0,75	0,32	0,01	0,002	0,0002	0,008	0,0001	0,001
2		8,19	0,71	0,40	0,02	0,002	0,0003	0,006		
3		7,91	0,72	0,38	0,06	0,008	0,0020	0,090		
4		8,20	0,71	0,41	0,05	0,007	0,0006	0,008		
5		7,95	0,75	0,36	0,05	0,012	0,0008	0,007		
6		8,44	0,56	0,35	0,05	0,015	0,0005	0,090		
Согласно ГОСТ 2856–79		7,5–9,0	0,2–0,8	0,15–0,5	≤0,04	≤0,007	≤0,001	≤0,08	≤0,002	≤0,002

Таблица 2

Химический состав магниевое сплава ВМЛ18

Состав модификатора	Массовая доля элемента, %											
	Mg	Al	Zn	Mn	Cd	Ca	Ti	Zr	Fe	Si	Ni	Cu
1	Основа	7,50	0,82	0,41	0,33	0,05	0,0043	0,0031	0,0017	0,0012	0,0005	0,003
2		7,65	0,77	0,39	0,32	0,07	0,0045	0,0035	0,0015	0,0020	0,0004	0,005
3		7,92	0,75	0,42	0,29	0,06	0,0050	0,0032	0,0020	0,0025	0,0005	0,010
4		8,20	0,74	0,41	0,30	0,07	0,0042	0,0035	0,0160	0,0053	0,0020	0,040
5		7,9	0,61	0,52	0,35	0,05	0,0045	0,0034	0,0220	0,0041	0,0080	0,004
6		7,55	0,69	0,45	0,30	0,06	0,0043	0,0031	0,0120	0,0400	0,0050	0,003
Согласно патенту № 2198234		7,3–8,7	0,4–1,0	0,18–0,70	0,2–0,4	0,04–0,20	0,004–0,007	0,003–0,004	≤0,004	≤0,03	≤0,001	≤0,02

При исследовании химического состава магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18 установлено, что составы модификаторов 1–3 в количестве от 0,5 до 1,5 % от массы плавки не оказывают негативного влияния на химический состав как по основным элементам, так и по содержанию примесей в соответствии с ГОСТ 2856–79 на сплав МЛ5пч и патентом № 2198234 на сплав ВМЛ18. Однако при использовании составов 3–6 получены повышенные значения содержания примесей меди, железа, никеля и кремния, не удовлетворяющие требованиям нормативной документации.

Механические свойства литейных магниевых сплавов ВМЛ18 и МЛ5пч в состоянии Т4 представлены в табл. 3 и 4.

Установлено, что использование составов модификаторов 1 и 2 обеспечивает повышение уровня механических свойств сплавов МЛ5пч-Т4 ($\sigma_b \geq 255$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 105$ МПа, $\delta \geq 13,4$ %) и ВМЛ18-Т4 ($\sigma_b \geq 265$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 115$ МПа, $\delta \geq 16,2$ %).

Таблица 3

Механические свойства литейного магниевого сплава МЛ5пч-Т4

Состав модификатора	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	<u>250–260</u> 255	<u>105–110</u> 105	<u>10,5–16,5</u> 13,4
2	<u>250–260</u> 255	<u>105–110</u> 105	<u>10,7–15,8</u> 13,0
3	<u>215–255</u> 230	<u>90–100</u> 95	<u>8,7–12,9</u> 10,8
4	<u>210–235</u> 220	<u>90–110</u> 100	<u>10,7–15,8</u> 13,0
5	<u>200–230</u> 215	<u>90–95</u> 90	<u>4,2–7,2</u> 5,7
6	<u>200–245</u> 220	<u>95–110</u> 100	<u>8,4–15,0</u> 11,7
Согласно ГОСТ 2856–79	≥ 235	≥ 90	≥ 5

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

Таблица 4

Механические свойства литейного магниевого сплава ВМЛ18-Т4

Состав модификатора	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	<u>260–270</u> 265	<u>110–120</u> 115	<u>12,5–20,5</u> 16,5
2	<u>265–270</u> 265	<u>110–120</u> 115	<u>11,5–21,0</u> 16,2
3	<u>210–255</u> 230	<u>90–105</u> 95	<u>5,2–10,5</u> 10,8
4	<u>210–225</u> 220	<u>85–100</u> 95	<u>5,2–10,0</u> 7,6
5	<u>215–220</u> 215	<u>85–110</u> 95	<u>5,9–8,9</u> 7,4
6	<u>225–265</u> 245	<u>85–115</u> 105	<u>5,9–12,0</u> 8,9
Согласно ТУ 1-595-24-1645–2016	≥ 245	≥ 95	≥ 5

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

В образцах, изготовленных с использованием составов модификаторов 3–6, механические свойства не соответствуют требованиям нормативно-технической документации. Обнаружены неметаллические включения, наличие которых недопустимо для получения качественного литья и удовлетворительного уровня механических свойств.

Образцы сплавов МЛ5пч-Т4 и ВМЛ18-Т4, полученных с применением таблетированных модификаторов, испытаны на коррозионную стойкость в рабочих емкостях при полном погружении в 3%-ный раствор NaCl. Объем раствора составил 50 см³ на 1 см² поверхности образца. Полученные данные приведены в табл. 5.

Установлено, что не все составы модификаторов положительно влияют на коррозионную стойкость магниевых сплавов МЛ5пч-Т4 и ВМЛ18-Т4. Коррозионные потери для сплава МЛ5пч-Т4, полученного с использованием состава 6, превышают значения данного показателя для серийного модификатора. Результаты, полученные для составов 4 и 5, находятся на уровне значений серийно применяемого модификатора. Образцы, выплавленные с использованием модификаторов 1–3, продемонстрировали высокую коррозионную стойкость по сравнению с серийно применяемым модификатором и остальными экспериментальными составами.

Таблица 5

Коррозионная стойкость сплавов МЛ5пч-Т4 и ВМЛ18-Т4

Состав модификатора	Сплав	Средние коррозионные потери по объему выделившегося водорода, см ³ /см ²
1	МЛ5пч-Т4	0,62
2		0,70
3		0,76
4		5,88
5		5,51
6		8,64
Серийный (MgCO ₃)		5,0–8,0*
1	ВМЛ18-Т4	1,07
2		1,03
3		1,63
4		2,73
5		4,50
6		6,31
Серийный (MgCO ₃)		≤2,5**

* В соответствии с требованиями ОСТ 1 90248–77.

** В соответствии с паспортом на сплав ВМЛ18 № 1707.

Для сплава ВМЛ18-Т4 удовлетворительные результаты получены также при использовании составов 1–3 с более низким содержанием примесей меди, железа и никеля.

Для оценки модифицирующей способности таблетированных модификаторов определен средний размер зерна в образцах сплавов ВМЛ18-Т4 и МЛ5пч-Т4 (табл. 6).

Таблица 6

Величина зерна в образцах сплавов МЛ5пч-Т4 и ВМЛ18-Т4

Состав модификатора	Сплав	Диаметр зерна, мкм		
		средний	минимальный	максимальный
1	МЛ5пч-Т4	79±2,1	15,5	212,9
2		102,4±2,8	18,7	246,4
3		111,1±3,1	20,9	278,5
4		115,3±2,7	24,5	291,2
5		118,7±3,3	23,7	508,1
6		116,9±2,5	22,4	401,5
Серийный (MgCO ₃)		110,0±2,5	20,0	450
1	ВМЛ18-Т4	86,5±2,1	11,6	215,7
2		98,2±3,0	15,5	242,5
3		100,1±4,5	16,1	259,2
4		109,2±4,8	17,2	282,4
5		117,6±3,2	23,3	483,7
6		115,6±3,6	19,9	399,6
Серийный (MgCO ₃)		110,0±2,5	20,0	450

При выборе модификатора следует учитывать, что сплавы повышенной чистоты МЛ5пч и ВМЛ18 характеризуются пониженным содержанием железа: 0,007 и 0,004 % соответственно. Такие сплавы модифицируются сложнее, так как по сравнению с промышленными сплавами системы Mg–Al–Zn (МЛ4, МЛ5, МЛ6 и др.) содержат меньше дополнительных центров кристаллизации в виде соединений железа.

Выполнен фрактографический анализ перспективных коррозионностойких сплавов ВМЛ18-Т4 (рис. 1 и 2) и МЛ5пч-Т4. Разрушение всех образцов прошло внутриверно с формированием мелкоячеистого рельефа и мелких фасеток, которые по разным технологическим причинам могут быть достаточно хрупкими. На изломах образцов, выплавленных с использованием составов 3–6, выявлены дефектные участки, структура излома грубая и менее вытянутая, что подтверждается снижением механических свойств сплавов ВМЛ18-Т4 и МЛ5пч-Т4.

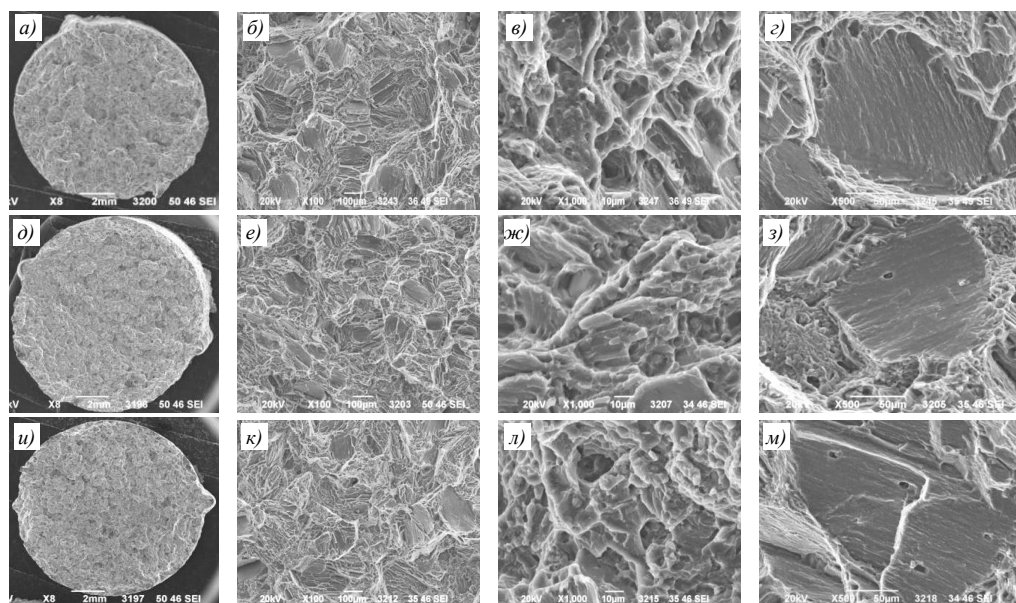


Рис. 1. Строение излома образцов сплава ВМЛ18-Т4 с использованием модификаторов 1 (а–г), 2 (д–з) и 3 (и–м): а, д, и – общий вид излома; б, е, к – строение излома в центральной зоне; в, ж, л – внутризеренное разрушение, ямочный рельеф; з, з, м – внутризеренное разрушение, хрупкие фасетки

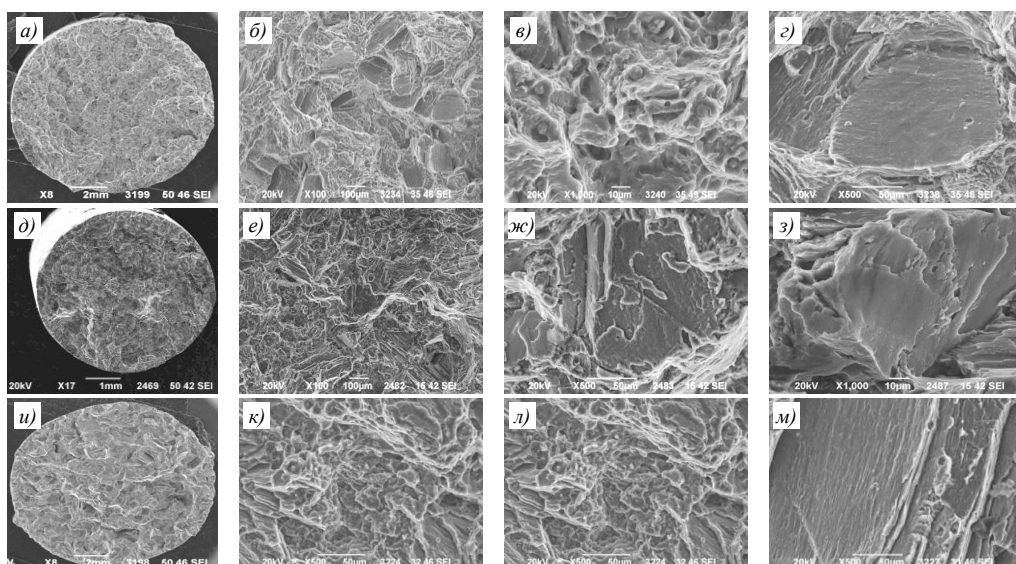


Рис. 2. Строение излома образцов сплава ВМЛ18-Т4 с использованием модификаторов 4 (а–г), 5 (д–з) и 6 (и–м): а, д, и – общий вид излома; б, е, к – строение излома в центральной зоне; в, ж, л – внутризеренное разрушение, ямочный рельеф; з, з, м – внутризеренное разрушение, хрупкие фасетки

На основании результатов исследований химического состава, механических свойств, коррозионной стойкости и фрактографического анализа изломов образцов сплавов выбраны составы модификаторов 1 и 2 (марок ВМТ-М-1 и ВМТ-М-2 соответственно) для последующего опробования при изготовлении отливок из магниевых сплавов.

Исследована микроструктура образцов сплавов ВМЛ18 и МЛ15пч в литом и термически обработанном состоянии по режиму Т4, выплавленных с использованием выбранных составов модификаторов. Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку выполняли с помощью специализированного программного обеспечения. Фрактографический анализ проведен с применением растрового электронного микроскопа.

Результаты исследования микроструктуры образцов магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18, изготовленных с использованием таблетированных модификаторов, показали, что литое состояние сплавов (без термической обработки) характеризуется наличием явно выраженной эвтектики, располагающейся по границе дендритных ячеек. Микроструктура представляет собой зерна твердого раствора магния, содержащие алюминий и цинк. По границам зерен наблюдаются частицы фазы $Mg_{17}Al_{12}$, что соответствует ОСТ 1 90360–85.

Результаты исследования микроструктуры на оптическом микроскопе отливок магниевых сплавов МЛ5пч и ВМЛ18, полученных с применением таблетированных модификаторов, приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Микроструктура отливок из магниевых сплавов МЛ5пч с применением таблетированных модификаторов

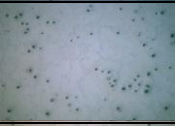
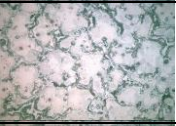
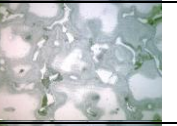
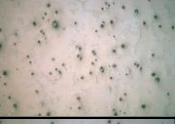
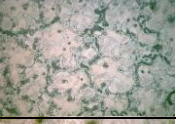
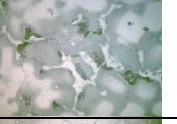
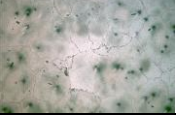
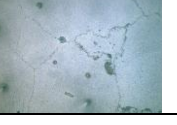
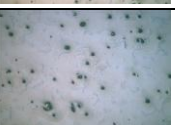
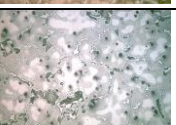
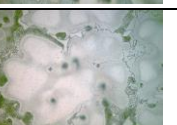
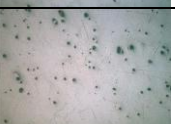
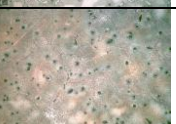
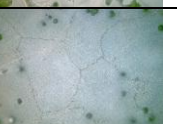
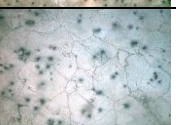
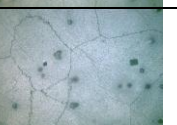
Марка модификатора	Состояние сплава	Микроструктура отливок		
		без травления (увеличение ×200)	после травления	
			увеличение ×200	увеличение ×500
ВМТ-М-1	Литое			
ВМТ-М-2				
ВМТ-М-1	Термически обработанное (закалка с охлаждением на воздухе)			
ВМТ-М-2				

Таблица 8

Микроструктура отливок из магниевых сплавов ВМЛ18 с применением таблетированных модификаторов

Марка модификатора	Состояние сплава	Микроструктура отливок		
		без травления (увеличение ×200)	после травления	
			увеличение ×200	увеличение ×500
ВМТ-М-1	Литое			
ВМТ-М-2				
ВМТ-М-1	Термически обработанное (закалка с охлаждением на воздухе)			
ВМТ-М-2				

Установлено, что микроструктура отливок из сплавов МЛ5пч и ВМЛ18 (в литом и термически обработанном состояниях) с применением модификаторов марок ВМТ-М-1 и ВМТ-М-2 более однородная и мелкозернистая, чем при использовании серийного модификатора (магнетита).

Значения механических свойств отливок из литейных магниевых сплавов ВМЛ18-Т4 и МЛ5пч-Т4, выплавленных с таблетированными модификаторами марок ВМТ-М-1 и ВМТ-М-2, превышают значения свойств аналогичных сплавов, выплавленных по серийной технологии (табл. 9 и 10).

Таблица 9

Механические свойства отливок из литейного магниевого сплава МЛ5пч-Т4 с таблетированными модификаторами в сравнении с аналогом (магнетитом)

Механические свойства	Значения свойств для сплава с модификатором			Квоты превосходства, %, для модификатора	
	ВМТ-М-1	ВМТ-М-2	магнетитом (по ГОСТ 2856–79)	ВМТ-М-1	ВМТ-М-2
σ_b , МПа	$\frac{250-260}{255}$	$\frac{250-260}{255}$	≥ 235	8,5–10,6	
$\sigma_{0,2}$, МПа	$\frac{95-110}{105}$	$\frac{105-110}{105}$	≥ 90	5,6–22,2	16,6–22,2
δ , %	$\frac{10,5-13,3}{11,4}$	$\frac{10,2-14,8}{12,8}$	≥ 5	В 2,1–2,6 раза	В 2,0–2,9 раза

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

Таблица 10

Механические свойства отливок из литейного магниевого сплава ВМЛ18-Т4 с таблетированными модификаторами в сравнении с аналогом (магнетитом)

Механические свойства	Значения свойств для сплава с модификатором			Квоты превосходства, %, для модификатора	
	ВМТ-М-1	ВМТ-М-2	магнетитом (по ТУ 1-595-24-1645–2016)	ВМТ-М-1	ВМТ-М-2
σ_b , МПа	$\frac{255-270}{265}$	$\frac{255-270}{265}$	≥ 245	4,1–10,2	
$\sigma_{0,2}$, МПа	$\frac{105-120}{115}$	$\frac{105-125}{115}$	≥ 95	10,5–26,3	16,6–31,5
δ , %	$\frac{11,6-15,7}{13,7}$	$\frac{12,8-16,2}{15,0}$	≥ 5	В 1,9–2,7 раза	В 2,1–2,7 раза

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.

Таким образом, получен значительный эффект от использования разработанных модификаторов в виде повышения уровня служебных характеристик (механических и коррозионных свойств) сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn (МЛ5пч и ВМЛ18) по сравнению с серийным модификатором (магнетитом). По-видимому, это связано с тем, что предложенные таблетированные модификаторы имеют комплексные составы, соответствующие правилам размерного и структурного соответствия, замедляющие охлаждение расплава, а также содержащие инокуляторные вещества, способствующие в процессе кристаллизации образованию множества зародышей и мелких зерен основной фазы. Комплексное использование инокуляторных веществ усиливает модифицирующее действие таблетированных модификаторов. Образующаяся субструктура обеспечивает повышение уровня свойств.

Заключения

В результате проведенных исследований и технологического опробования для литейных магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn (МЛ5пч и ВМЛ18), используемых для изготовления деталей перспективных изделий авиакосмической техники, разработаны

таблетированные модификаторы марок ВМТ-М-1 и ВМТ-М-2 взамен серийного модификатора MgCO_3 , а также газовых модификаторов, содержащих фреон.

Исследованы химический состав, микроструктура, механические и коррозионные свойства образцов и отливок из литейных магниевых сплавов, выплавленных с применением таблетированных модификаторов оригинальных составов.

Установлено, что выбранные модификаторы марок ВМТ-М-1 и ВМТ-М-2 не оказывают негативного влияния на химический состав исследуемых сплавов, обеспечивая при этом в процессе кристаллизации образование множества зародышей и мелких зерен основной фазы. Размер зерна уменьшается. Комплексное использование инкуляторных веществ, соответствующих правилам размерного и структурного соответствия, замедляющих охлаждение расплава, способствует образованию равновесной субструктуры, обеспечивающей стабильное повышение уровня механических свойств.

Сплав МЛ5пч-Т4 с разработанными модификаторами по сравнению со сплавом, выплавленным по серийной технологии, обладает следующими квотами превосходства: увеличение предела прочности при растяжении – на 8,5–10,6 %, предела текучести – на 5,6–22,2 %, относительного удлинения – в 2,0–2,9 раза; сплав ВМЛ18-Т4: на 4,1–10,2 %, 10,5–31,5 % и в 1,9–2,7 раза соответственно.

Решение проблемы повышения чистоты и коррозионной стойкости в сочетании с высоким уровнем механических свойств расширит возможности использования литейных магниевых сплавов в изделиях авиакосмической техники.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.08.2024). DOI: 10.18577-6046-2022-0-2-32-51.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевого сплава МЛ9 в литом и термообработанном состояниях // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
4. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al-Si-Cu-Mg // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
6. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
7. Трофимов Н.В., Токарев М.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Тенденции развития современных технологий модифицирования магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-27-34.
8. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 176 с.
9. Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 488 с.
10. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn : пат. RU 2623965 С2 Рос. Федерация; заявл. 23.12.15; опубл. 27.06.17.
11. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU 2241775 С1 Рос. Федерация; заявл. 26.11.03; опубл. 10.12.04.

12. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn: пат. RU 2030470 C1 Рос. Федерация; заявл. 12.05.92; опубл. 10.03.95.
13. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU 2617078 C1 Рос. Федерация; заявл. 13.10.15; опубл. 19.04.17.
14. Способ модифицирования магниевых сплавов: пат. RU 2610579 C1 Рос. Федерация; заявл. 29.09.15; опубл. 13.02.2017.
15. Способ измельчения зерна магниевых сплавов с различным содержанием алюминия: пат. CN 114293054 A Китай; заявл. 12.08.21; опубл. 12.02.22.
16. Новое применение магниевое-алюминиевой шпинели: пат. CN 108531760 A Китай; заявл. 17.04.18; опубл. 14.09.18.
17. Модификатор магниевое сплава и способ его получения: пат. CN 102676898 C Китай; заявл. 18.05.12; опубл. 19.09.12.
18. Модификатор для магниевое-алюминиевое сплава и способ его получения: пат. CN 115505804 A Китай; заявл. 28.09.22; опубл. 23.12.22.
19. Способ получения высокопрочного алюминиевое и магниевое сплавов: пат. CN 108624788 A Китай; заявл. 17.03.17; опубл. 09.10.18.
20. Амелин А.С. Критериальная оценка усадочной пористости в отливках из магниевых сплавов // Тез. док. XLIII Междунар. молодеж. науч. конф. «Гагаринские чтения 2017». М.: МАИ, 2017. С. 435.
21. Дуюнова В.А. Методы защиты магниевых сплавов в отечественном литейном производстве с 1930-х гг. до настоящего времени // Литейщик России. 2010. № 10. С. 35–37.
22. Коробков К.С., Полянский И.П. Влияние режимов термической обработки на структуру и механические свойства отливок из магниевое сплава МЛ5пч // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 4 (43). С. 397–398.
23. Яровая Е.И., Леушин И.О., Спасская М.М., Ларин М.А. Эффективность управления литейными технологическими процессами // Черные металлы. 2018. № 3. С. 29–33.
24. Моисеев К.В., Смыков А.Ф., Бережной Д.В. Автоматизированное проектирование системы питания крупногабаритных корпусных отливок из легких сплавов // Технология легких сплавов. 2011. № 1. С. 69–72.

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: August 20, 2024). DOI: 10.18577-6046-2022-0-2-32-51.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Kablov E.N., Akinina M.V., Volkova E.F., Mostyaev I.V., Leonov A.A. The research of aspects of phase composition and fine structure of magnesium alloy ML9 in the as-cast and heat-treated conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
4. Kablov E.N., Belov E.V., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Zaitsev D.V. Strengthening features and aging kinetics of high-strength cast aluminum alloy AL4MS based on Al–Si–Cu–Mg system. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 20, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
5. Mukhina I.Yu., Uridiya Z.P., Trofimov N.V. Corrosion-resistant casting magnesium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
6. Duyunova V.A., Volkova E.F., Uridiya Z.P., Trapeznikov A.V. Dynamics of the development of magnesium and cast aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
7. Trofimov N.V., Tokarev M.S., Mukhina I.Yu., Uridia Z.P. Development trends of modern technologies for modifying magnesium alloy systems Mg–Al–Zn–Mn. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 21, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-27-34.
8. Chukhrov M.V. *Modification of magnesium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 176 p.

9. Emli E.F. *Fundamentals of production and processing technology of magnesium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 488 p.
10. *Method of modifying magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn system*: pat. RU 2623965 C2; appl. 23.12.15; publ. 27.06.17.
11. *Method of modifying magnesium alloys*: pat. RU 2241775 C1; appl. 26.11.03; publ. 10.12.04.
12. *Method for modifying magnesium alloys of the Mg–Al–Zn–Mn system*: pat. RU 2030470 C1; appl. 12.05.92; publ. 10.03.95.
13. *Method for modifying magnesium alloys*: pat. RU 2617078 C1; appl. 13.10.15; publ. 19.04.17.
14. *Method for modifying magnesium alloys*: pat. RU 2610579 C1; appl. 29.09.15; publ. 13.02.17.
15. *Method for grinding grain of magnesium alloys with different aluminum content*: pat. CN 114293054 A; appl. 12.08.21; publ. 12.02.22.
16. *New application of magnesium-aluminum spinel*: pat. CN 108531760 A; appl. 17.04.18; publ. 14.09.18.
17. *Modifier of magnesium alloy and method of its production*: pat. CN 102676898 C; appl. 18.05.12; publ. 19.09.12.
18. *Modifier for magnesium-aluminum alloy and method of its production*: pat. CN 115505804 A; appl. 28.09.22; publ. 23.12.22.
19. *Method of producing high-strength aluminum and magnesium alloys*: pat. CN 108624788 A; appl. 17.03.17; publ. 09.10.18.
20. Amelin A.S. Critical assessment of shrinkage porosity in magnesium alloy castings. *XLIII Int. Youth Scientific Conf. «Gagarin Readings 2017»*. Moscow: MAI, 2017, p. 435.
21. Duyunova V.A. Methods of protecting magnesium alloys in domestic foundry production from the 1930s to the present. *Liteyshchik Rossii*, 2010, no. 10, pp. 35–37.
22. Korobkov K.S., Polyansky I.P. Influence of heat treatment modes on the structure and mechanical properties of magnesium alloy ML5pch castings. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2022, no. 4 (43), pp. 397–398.
23. Yarovaya E.I., Leushin I.O., Spasskaya M.M., Larin M.A. Efficiency of foundry process control. *Chernye metally*, 2018, no. 3, pp. 29–33.
24. Moiseev K.V., Smykov A.F., Bereznoy D.V. Automated design of a feed system for large-sized case castings made of light alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2011, no. 1, pp. 69–72.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

Nikolay V. Trofimov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 17.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.09.2024.
The article was submitted 17.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.09.2024.

Научная статья

УДК 669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-25-46

ЗАКАЛОЧНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИ УПРОЧНЯЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si (обзор)

И. Бенариев¹, Ю.А. Пучков², С.В. Сбитнева¹, С.Ю. Шорстов¹, Р.М. Шумейко¹

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», Национальный исследовательский университет, Москва, Россия; bauman@bmstu.ru

Аннотация. Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной исследованию закалочной чувствительности деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si (серия 6XXX). Проведен анализ современного состояния и последних достижений в данной области исследований. Рассмотрены факторы, влияющие на закалочную чувствительность данных сплавов. Изложены некоторые аспекты влияния пониженной скорости закалки на процесс старения и свойства материала. Выявлено, что важной тенденцией при изучении фазовых превращений сплавов серии 6XXX является применение дифференциальной сканирующей калориметрии и математического моделирования.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Mg–Si, закалка, старение, устойчивость твердого раствора, фазовые превращения, диаграммы «температура–время–превращение», дисперсоиды, дифференциальная сканирующая калориметрия, математическое моделирование

Для цитирования: Бенариев И., Пучков Ю.А., Сбитнева С.В., Шорстов С.Ю., Шумейко Р.М. Закалочная чувствительность деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si (обзор) // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-25-46.

Scientific article

QUENCH SENSITIVITY OF WROUGHT HEAT-TREATABLE ALUMINUM ALLOYS OF THE Al–Mg–Si SYSTEM (review)

I. Benariev¹, Yu.A. Puchkov², S.V. Sbitneva¹, S.Yu. Shorstov¹, R.M. Shumeyko¹

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

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; bauman@bmstu.ru

Abstract. The article presents a review of the scientific literature on quenching sensitivity of wrought heat-treatable aluminum alloys of the Al–Mg–Si system (6XXX series). The analysis of the current state and the latest achievements in this field of research is carried out. The factors influencing the quenching sensitivity are considered, and some aspects of the effect of the quenching rate on aging process and properties of these alloys are described. It is revealed that an important trend in the study of phase transformations of alloys of the 6XXX series during quenching process is the use of differential scanning calorimetry and mathematical modeling.

Keywords: alloys of the Al–Mg–Si system, quenching, aging, solid solution stability, phase transformations, temperature–time–transformation diagrams, dispersoids, differential scanning calorimetry, mathematical modelling

For citation: Benarieb I., Puchkov Yu.A., Sbitneva S.V., Shorstov S.Yu., Shumeyko R.M. Quench sensitivity of wrought heat-treatable aluminum alloys of the Al–Mg–Si system (review). *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-25-46.

Введение

Важным направлением повышения качества изделий из деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов является дальнейшее совершенствование технологии упрочняющей термической обработки. В частности, ключевой задачей является рациональный выбор режима закалки, при котором соблюдаются два противоположных требования к скорости закалочного охлаждения ($V_{\text{охл}}$) [1–20]:

- получить в закаленном сплаве пересыщенный твердый раствор (ПТР) с концентрацией легирующих компонентов, обеспечивающей после старения требуемый уровень характеристик материала;

- избежать появления трещин в закаленном материале и коробления изделия из-за высокого уровня закалочных напряжений.

Устойчивость ПТР – важная характеристика термически упрочняемых алюминиевых сплавов. Она отражает способность сохранять пересыщенный легирующими компонентами твердый раствор при температурах ниже температуры сольвус. За рубежом для алюминиевых сплавов широко используется противоположная по смыслу характеристика устойчивости ПТР при закалке – закалочная чувствительность (quench sensitivity, далее – QS) [1, 6–21].

Для обоснования выбора режима закалки сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu) (серии 6XXX) необходимо проведение дальнейших систематических исследований, направленных на всестороннее понимание структурных и фазовых превращений, происходящих в материале при термической обработке, а также их влияния на технологические и эксплуатационные свойства. В связи с этим в последнее десятилетие (рис. 1) QS таких сплавов является важным предметом исследований [2, 14–46].

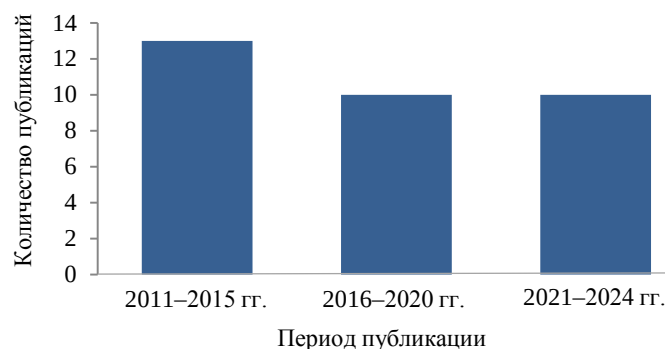


Рис. 1. Количество публикаций, посвященных закалочной чувствительности деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si, за период 2011–2024 гг. (учтены публикации, не вошедшие в список литературы к данной статье)

Цель данной работы – обзор научно-технической литературы, посвященной проблематике QS термически упрочняемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu) с малым содержанием Cu (<0,5 %) (далее – сплавы системы Al–Mg–Si), анализ современного состояния и последних достижений в данной области исследований. Основное внимание уделено зарубежным статьям, опубликованным в высокорейтинговых научных журналах в 2011–2024 гг. [14–21, 26–46].

Общие сведения о старении сплавов системы Al–Mg–Si

Сплавы системы Al–Mg–Si являются термически упрочняемыми благодаря выделению при искусственном старении мелкодисперсных наноразмерных частиц фаз β -типа (на основе Mg_2Si). При распаде ПТР образуются метастабильные (промежуточные) фазы β -типа, которые отличаются по составу, виду кристаллической решетки и морфологии выделений. Условия образования этих фаз могут зависеть от химического состава сплава, в частности от содержания Mg и Si, их соотношения, режима термической обработки и структуры материала, сформированной в процессе изготовления [1, 2, 47, 48].

Согласно современным представлениям, распад ПТР при старении закаленного сплава системы Al–Mg–Si в области температур до 250 °C при изотермических условиях происходит в следующей последовательности [1, 2, 6, 15]:

ПТР $\rightarrow$ кластеры Mg, Si $\rightarrow$ кластеры Mg + Si $\rightarrow$ зоны Гинье–Престона $\rightarrow$ фаза β'' (Mg_5Si_6) $\rightarrow$ фазы β' (Mg_9Si_5), U1 (Al_2MgSi_2), U2 ($AlMgSi$), B' ($Al_3Mg_9Si_7$) $\rightarrow$ фаза β (Mg_2Si), Si.

Процесс выделения при старении удобно анализировать по изотермическим диаграммам «температура–время–превращение» (ТВП) (рис. 2), которые позволяют в компактной форме и наглядно представить существующие при старении промежуточные фазы (фазовые поля) при различных температуре и продолжительности выдержки [1].

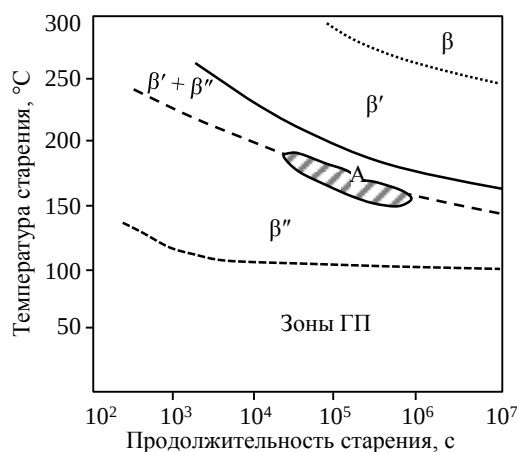


Рис. 2. Изотермическая ТВП-диаграмма при старении сплава состава Al–0,9Mg–0,9Si (в области А происходит максимальное упрочнение) [1]. Зоны ГП – зоны Гинье–Престона

Выделения начинаются с образования сферических зон Гинье–Престона, которые переходят в зоны игольчатой формы, параллельные плоскости $\langle 100 \rangle_\alpha$, а затем в упорядоченные промежуточные фазы: сначала в игольчатую β'' -фазу, а потом в стержневую β' -фазу. Максимальное упрочнение обусловлено преимущественно β'' -фазой [2] или смесью фаз $\beta' + \beta''$ [1] (для сплава состава Al–0,9Mg–0,9Si область А на рис. 2). На поздних стадиях старения (при перестаривании), помимо β' -фазы, могут образоваться другие фазы: U1 (А), U2 (В) и B' (С). На заключительной стадии старения выделяется равновесная β -фаза в виде стержней или пластин, а также пластинчатая фаза Si [2]. Как правило, фазы B' и Si склонны образовываться в сплавах с избытком Si.

Распад ПТР является диффузионно-контролируемым процессом, поэтому кинетика образования различных фаз в значительной степени зависит от температуры нагрева. Так, для закаленных сплавов системы Al–Mg–Si при повышенных температурах

(>200 °C) (рис. 2) выделения могут начинаться сразу с образования фаз β -типа, практически миновав стадии образования зон Гинье–Престона и других промежуточных фаз, а в области высоких температур (>450 °C) – сразу с образования равновесной β -фазы. Следует отметить, что в настоящее время особенности распада ПТР сплавов системы Al–Mg–Si для высокотемпературной области (250–500 °C) недостаточно изучены [47].

Оценка закалочной чувствительности сплавов системы Al–Mg–Si

За рубежом QS термически упрочняемых алюминиевых сплавов изучается на протяжении 70 лет, это понятие изменялось со временем. К настоящему времени QS рассматривается как зависимость свойств материала после старения от $V_{\text{охл}}$. Как правило, эта зависимость заключается в склонности сплава к деградации свойств при уменьшении $V_{\text{охл}}$, что вызвано распадом ПТР в процессе закалочного охлаждения, а также снижением концентрации закалочных вакансий. В связи с этим для оценки QS необходимо иметь достоверные данные об устойчивости ПТР сплава при закалке [1, 6, 10–21].

В настоящее время не существует единого количественного критерия оценки QS алюминиевых сплавов. Один из критериев исходит из самого понятия этой характеристики и заключается в определении абсолютной или относительной величины потери свойств как функции от $V_{\text{охл}}$. Другим более точным критерием является анализ величины закалочного фактора. На практике для оценки QS наибольшее распространение получил анализ величины критической скорости закалки ($V_{\text{кр}}$) [8], т. е. скорости непрерывного охлаждения, позволяющего получить распад ПТР с допустимой долей закалочных выделений (например, не более 0,5 %) или требуемый уровень свойств сплава при последующем старении (например, не менее 95 % $\sigma_{\text{в}}^{\text{max}}$).

При $V_{\text{охл}} > V_{\text{кр}}$ обеспечивается фиксация ПТР с достаточной степенью легирования растворенными легирующими компонентами, образующими при последующем старении упрочняющие частицы. При охлаждении с $V_{\text{охл}} < V_{\text{кр}}$ для сплавов системы Al–Mg–Si происходит частичный распад ПТР с образованием нежелательных выделений фаз β' (Mg_9Si_5) или B' ($\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$), зарождающихся по гетерогенному механизму на границах зерен или межфазных границах (рис. 3 и 4). При последующем искусственном старении это приводит к уменьшению доли упрочняющих частиц β'' -фазы и образованию зон, свободных от упрочняющих выделений (рис. 4), что снижает потенциал дисперсионного упрочнения материала и влияет на коррозионную стойкость [15, 19, 24, 39, 45, 46].

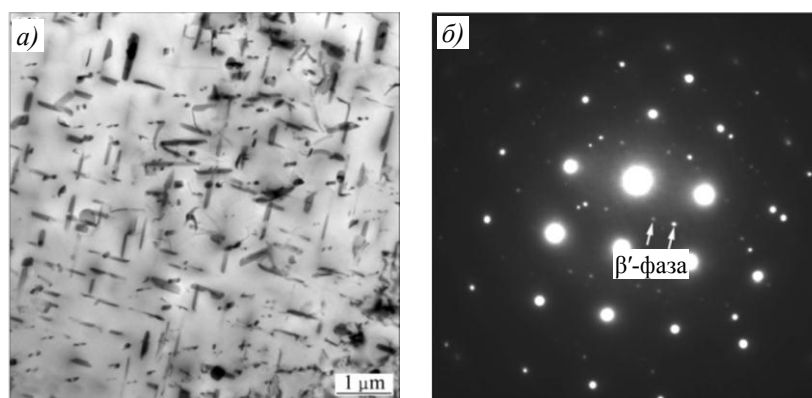


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а), иллюстрирующее характер выделений β' -фазы, образованных при замедленном закалочном охлаждении (на воздухе) в сплаве состава Al–0,7Mg–1,1Si–0,5Mn (6351), и соответствующая электронограмма (б) [19]

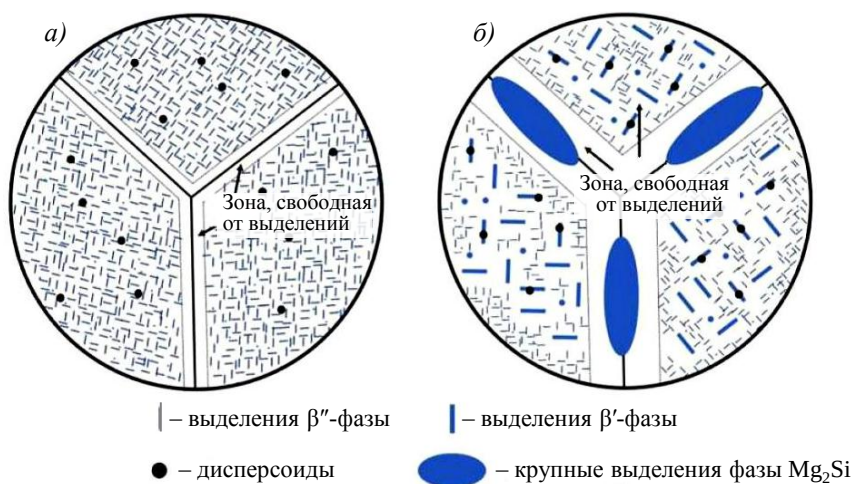


Рис. 4. Схематическое изображение типичной микроструктуры закаленного сплава системы Al-Mg-Si, иллюстрирующее характер выделений фаз β -типа в зависимости от скорости закалочного охлаждения в воде (а) и на воздухе (б) [45]

Для определения $V_{кр}$ используют изотермические ТВП-диаграммы, которые, как и при старении, представляют на графике в виде С-образных кривых (рис. 5, а), отражающих закономерности распада ПТР в зависимости от режима изотермической закалки. С-диаграммы являются базовыми справочными данными для выбора режима закалочного охлаждения, позволяют определить основные количественные характеристики устойчивости ПТР: $V_{кр}$; температурный интервал минимальной устойчивости; температуру минимальной устойчивости ПТР; минимальное время условного начала образования выделений при этой температуре [1, 2, 8, 9].

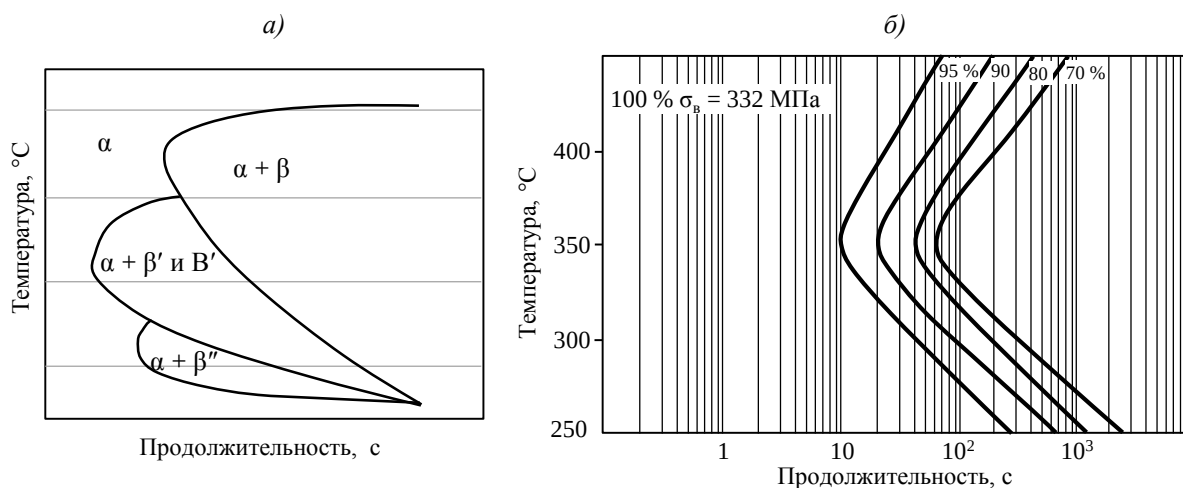


Рис. 5. Схематическое изображение изотермической ТВП-диаграммы (а) для сплавов системы Al-Mg-Si [29] и изотермическая ТВС-диаграмма (σ_b) для сплава АВ (б) [8]

Доля образующихся при закалочном охлаждении выделений в термически упрочняемых алюминиевых сплавах, особенно в сплавах системы Al-Mg-Si, относительно мала, поэтому для их обнаружения применяют высокочувствительные методы [1, 2, 21]. Традиционные структурные методы (просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский фазовый анализ) не позволяют с высокой достоверностью количественно оценить степень фазовых превращений. Поэтому на практике до недавнего

времени ТВП-диаграммы для алюминиевых сплавов практически не строили из-за высоких требований к методике и оборудованию для проведения эксперимента. Вместо этого применяли диаграммы «температура–время–свойство» (ТВС), которые также характеризуют склонность к распаду ПТР в изотермических условиях, позволяют рассчитать $V_{кр}$ и прогнозировать свойства материала (рис. 5, б) [1, 8, 17–19, 22, 29, 40]. ТВС-диаграмма строится различными методами *ex situ* на основе определения различных свойств: прочности, твердости, электропроводности, межкристаллитной коррозии (МКК) [1, 2, 8].

Критический температурный диапазон низкой устойчивости ПТР для сплавов системы Al–Mg–Si находится на уровне 400–290 °С, поэтому этот интервал должен быть пройден с максимально возможной $V_{охл}$ [22]. Согласно табл. 1, диапазон $V_{кр}$, определенных по ТВС-диаграммам, для сплавов системы Al–Mg–Si находится в довольно широком интервале: от 0,5 до 29 °С/с.

Таблица 1

**Критические скорости охлаждения сплавов системы Al–Mg–Si,
определенные по изотермическим ТВС-диаграммам**

Сплав	Содержание основных легирующих элементов, % (по массе)				Полуфабрикат	Критическая скорость закалки, °С/с	Литературный источник
	Mg	Si	Cu	Mn			
АДЗ1	0,35	0,28	–	–	Лист толщиной 1,0 мм	0,5–1,0	[8]
	0,90	0,70				2,0–4,0	
АДЗ3	0,81	0,66	0,52	0,25		17,0	
АВ	0,72	0,72	0,46	0,28	Прессованный профиль	6 29 3 20	[22]
6063	0,60	0,30	–	–			
6007	0,81	1,18		0,14			
6061	0,55	0,68		–			
6205	0,53	0,76		0,11			

Значение $V_{кр}$ в условиях непрерывного закалочного охлаждения, происходящего на практике, отличается от величины $V_{кр}$, измеренной по изотермической С-кривой. В связи с этим, помимо изотермических ТВП-диаграмм, могут строить термокинетические ТВП- и ТВС-диаграммы, которые учитывают устойчивость ПТР при непрерывном закалочном охлаждении и, следовательно, позволяют точнее выбирать регламентированную $V_{охл}$. Термокинетические диаграммы можно строить экспериментальным методом или использовать пересчет изотермической С-диаграммы в термокинетическую [1, 7, 8].

В последние десятилетия в связи с развитием исследовательского оборудования для количественной оценки фазовых превращений алюминиевых сплавов более активно применяются различные физические (*in situ*) методы, которые позволяют непосредственно регистрировать начало и конец распада ПТР [21]. Наибольшее распространение получила дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [15, 27, 28, 35–37, 43]. Кроме того, используются дилатометрия, измерение электропроводности [36, 40], спектроскопия аннигиляционного времени жизни позитронов [32, 42] и трехмерная атомно-зондовая томография.

Развитие метода ДСК значительно расширило возможности для построения ТВП-диаграмм алюминиевых сплавов. Так, в ряде работ немецких ученых [20, 27–29, 33] с помощью ДСК проведены систематические исследования QS различных сплавов серии 6XXX и впервые построены изотермические и термокинетические ТВП-диаграммы. На рис. 6 и 7 в качестве примера представлены изотермические и термокинетические ТВП-диаграммы для сплавов 6005А и 6063, построенные на основе данных ДСК [21, 28].

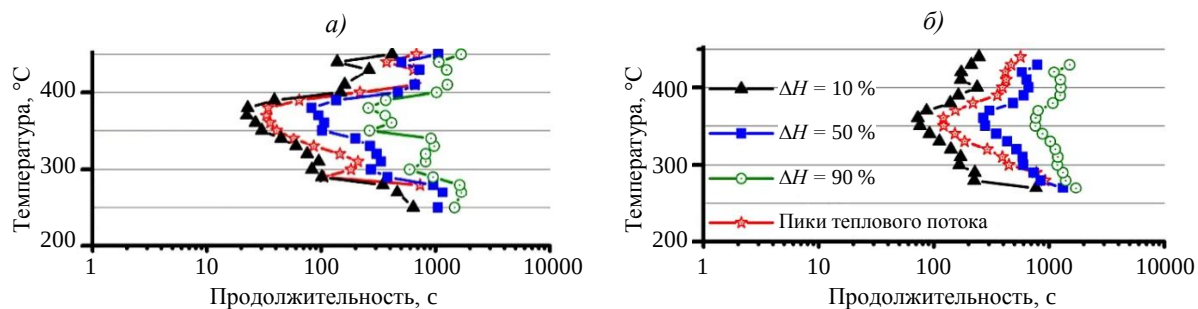


Рис. 6. Изотермические ТВП-диаграммы сплавов составов Al-0,6Mg-0,7Si-0,1Mn (6005A) (а) и Al-0,5Mg-0,5Si (6063) (б), построенные на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (обработка на твердый раствор осуществлена при температуре 540 °C в течение 20 мин) [28]. ΔH – удельная энтальпия выделения

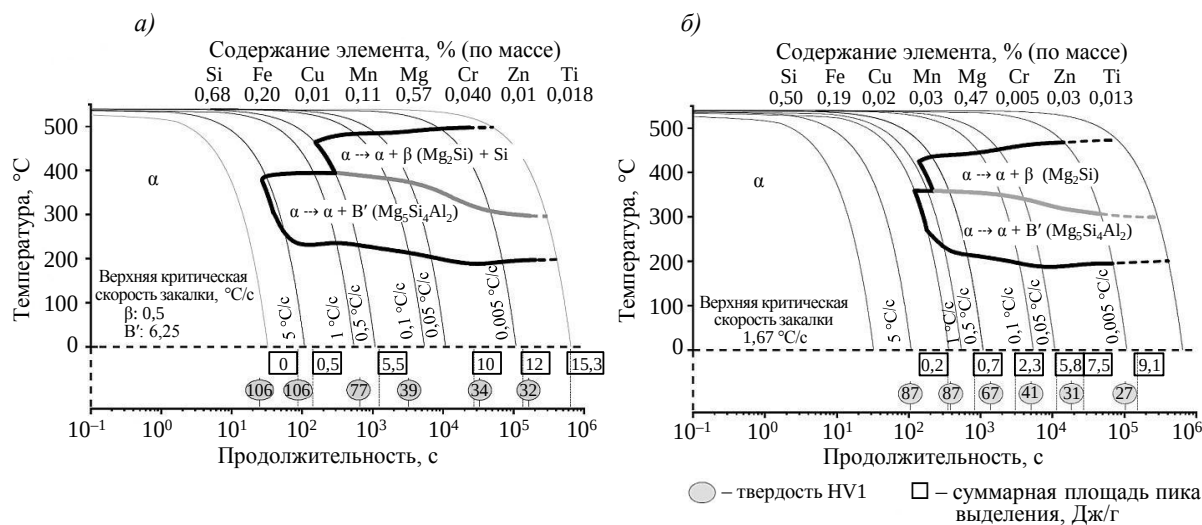


Рис. 7. Термокинетические ТВП-диаграммы сплавов составов Al-0,6Mg-0,7Si-0,1Mn (6005A) (а) и Al-0,5Mg-0,5Si (6063) (б), построенные на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (обработка на твердый раствор осуществлена при температуре 540 °C в течение 20 мин). Дополнительно указана твердость HV1 после искусственного старения при температуре 180 °C в течение 4 ч [21, 27]

На термокинетических ТВП-диаграммах указываются следующие данные:

- фактический химический состав сплава;
- температура и продолжительность выдержки при обработке на твердый раствор (ОТР);
- границы существования твердого раствора и выделений при закалочном охлаждении, регистрируемых по кривым ДСК;
- критическая скорость закалки при выделении различных фаз β -типа;
- микротвердость после искусственного старения в зависимости от $V_{\text{охл}}$ при предшествующей закалке.

По построенным термокинетическим ТВП-диаграммам авторы работы [21] определили $V_{\text{кр}}$ при непрерывном закалочном охлаждении для ряда сплавов серии 6XXX (табл. 2). Для этого использованы экспериментально измеренные (*in situ*) температуры начала фазовых превращений при выделении метастабильных фаз β -типа. В частности, установлено, что с увеличением содержания Mg и Si в сплаве повышаются количество и кинетика образующихся при закалочном охлаждении выделений, а также $V_{\text{кр}}$. В работе [27] показано, что распад ПТР при замедленном закалочном охлаждении

(т. е. при $V_{\text{охл}} < V_{\text{кр}}$) проходит по двум реакциям: высокотемпературная реакция соответствует выделению стабильной β -фазы, а низкотемпературная реакция – метастабильной β' - или β'' -фазе.

Таблица 2

Критические скорости закалки прессованных профилей из сплавов серии 6XXX, определенные по термокинетическим ТВП-диаграммам [21]

Сплав	Содержание основных легирующих элементов, % (по массе)				Критическая скорость закалки, °C/с
	Mg	Si	Cu	Mn	
6060	0,43	0,39	–	–	0,5
6063	0,47	0,50			1,7
6005A	0,57	0,68			6,2
6082	0,61	0,73	0,05	0,48	~17,0
	0,92	0,83	0,06	0,48	30,0
	1,05	1,23	0,09	0,65	133,0

Критическая скорость закалки является условной характеристикой для оценки QS, так как не учитывает реальных условий закалочного охлаждения [1]. В связи с этим QS целесообразно количественно оценивать с помощью анализа закалочного фактора (Quench Factor Analysis), который позволяет рассчитать долю распада ПТР на протяжении всего процесса закалочного охлаждения [1, 11, 12, 20]. Методика, основанная на анализе закалочного фактора, на протяжении многих лет применяется для решения различных технологических и исследовательских задач при термической обработке алюминиевых сплавов серий 2XXX, 6XXX и 7XXX.

Факторы, влияющие на закалочную чувствительность сплавов системы Al–Mg–Si

Важным фактором, влияющим на QS сплавов системы Al–Mg–Si, является степень пересыщения твердого раствора легирующими компонентами [9, 14]: в первую очередь Mg и Si, а также Cu. Чем выше содержание Mg + Si и соотношение Mg/Si, тем больше QS, что обусловлено увеличивающейся движущей силой для выделения фаз при возрастающей степени пересыщения твердого раствора (табл. 2, рис. 8) [14, 16, 27]. В связи с этим QS ($V_{\text{кр}}$) сплавов системы Al–Mg–Si может значительно изменяться даже в пределах марочного состава. Так, на рис. 9 представлены изотермические ТВС-диаграммы ($\sigma_{\text{в}}$) сплавов типа АД31 (6063) с разным содержанием Mg и Si [7]. Анализ положения С-кривых на графике показывает, что среди составов 3 и 4 с одинаковым соотношением Mg/Si (~1,3) более высокую QS имеет состав 4 с наибольшим содержанием Mg + Si, а среди составов 1 и 2 с одинаковым содержанием Mg + Si (~1,2) – состав 2 с наибольшим соотношением Mg/Si.

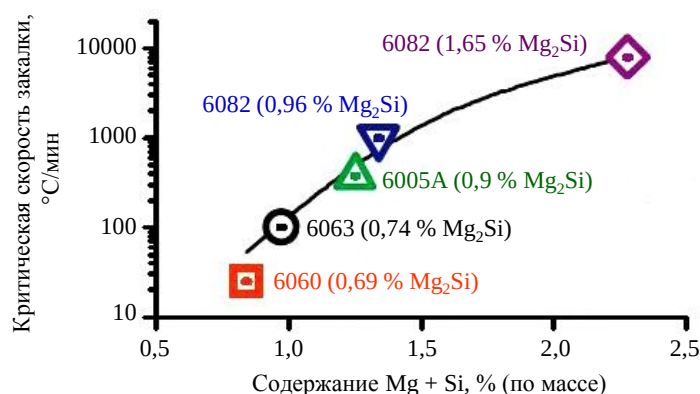


Рис. 8. Зависимость критической скорости закалки сплавов серии 6XXX от содержания Mg + Si [21, 27]

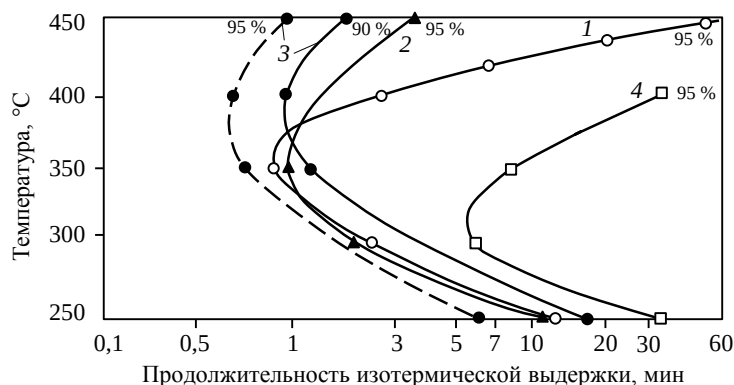


Рис. 9. Изотермические TBC-диаграммы (σ_b) после естественного старения в течение 7 сут для сплавов типа АД31 состава [7]: 1 – Al–0,5Mg–0,7Si (Mg/Si = 0,7); 2 – Al–0,9Mg–0,3Si (Mg/Si = 3,0); 3 – Al–0,8Mg–0,6Si (Mg/Si = 1,3); 4 – Al–0,4Mg–0,3Si (Mg/Si = 1,3)

Другим важным фактором, влияющим на QS, является плотность потенциальных мест для зарождения выделений при закалочном охлаждении (например, на границах зерен и субзерен, дисперсоидах, дислокациях), которая определяется формируемой при производстве структурой материала [14, 39]. Структура материала зависит в первую очередь от технологии изготовления (литье, прокатка, прессование и т. д.) и технологических нагревов на всех этапах производства (гомогенизация, промежуточные отжиги и т. д.). Поэтому QS может значительно отличаться для различных полуфабрикатов, изготовленных из сплава одинакового химического состава [7, 12].

Помимо технологии изготовления, структура материала зависит от наличия в сплаве переходных металлов, которые влияют на процессы рекристаллизации, а также на образование первичных и вторичных выделений (дисперсоидов), повышающих QS (рис. 10) [8, 10, 13–15, 23, 39, 45]. В частности, при добавлении Mn и Cr во время технологических нагревов в сплаве образуются дисперсоиды фаз $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ (α) или $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ в результате распада ПТР, полученного после литья. Данные выделения имеют высокую поверхностную энергию, что провоцирует гетерогенное зарождение фаз β -типа и соответствующее повышение QS в сплавах системы Al–Mg–Si (рис. 11) [12, 14]. При этом QS в большей степени повышается при добавлении Cr, чем Mn [10]. Характер выделения дисперсоидов в полуфабрикате во многом зависит от режима предшествующего гомогенизационного отжига слитков [12, 13, 15].

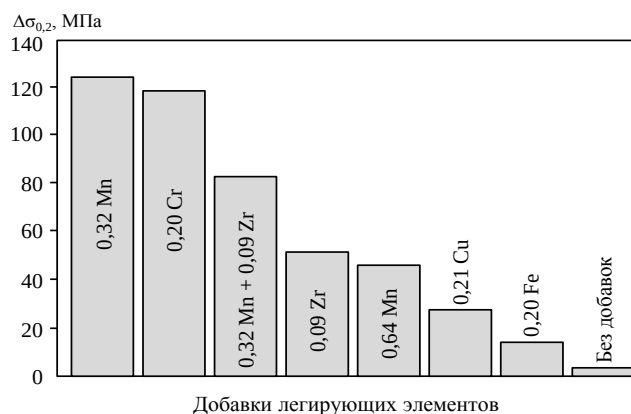


Рис. 10. Влияние различных добавок переходных металлов в сплавах состава Al–l%Mg₂Si после искусственного старения на разницу предела текучести при закалке в воде и на воздухе ($\Delta\sigma_{0,2}$) [13]

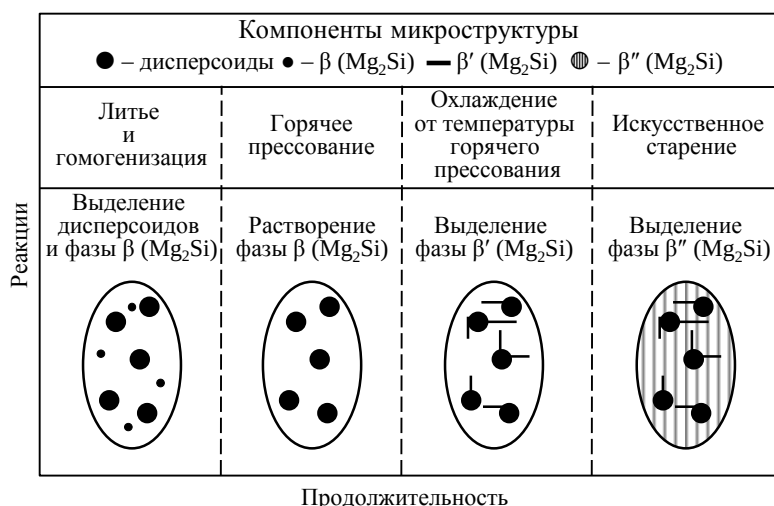


Рис. 11. Схема микроструктуры, иллюстрирующая характер различных выделений β -типа на разных этапах изготовления прессованного полуфабриката из сплава 6082 [12]

На рис. 12, *а* представлена зависимость твердости от $V_{\text{охл}}$ сплавов серии 6XXX после искусственного старения, на рис. 12, *б* – зависимость QS от плотности дисперсоидов [14]. Наиболее чувствительным к пониженной $V_{\text{охл}}$ является сплав 6082, содержащий наибольшее количество Mn, а наименее чувствительным – сплав 6060, в котором Mn отсутствует. Кривые ДСК при нагреве сплава 6082, представленные на рис. 13 [23], демонстрируют, что закалочное охлаждение на воздухе приводит к сокращению количества упрочняющей β'' -фазы, о чем свидетельствует значительное уменьшение площади пика от теплового эффекта при выделении этой фазы.

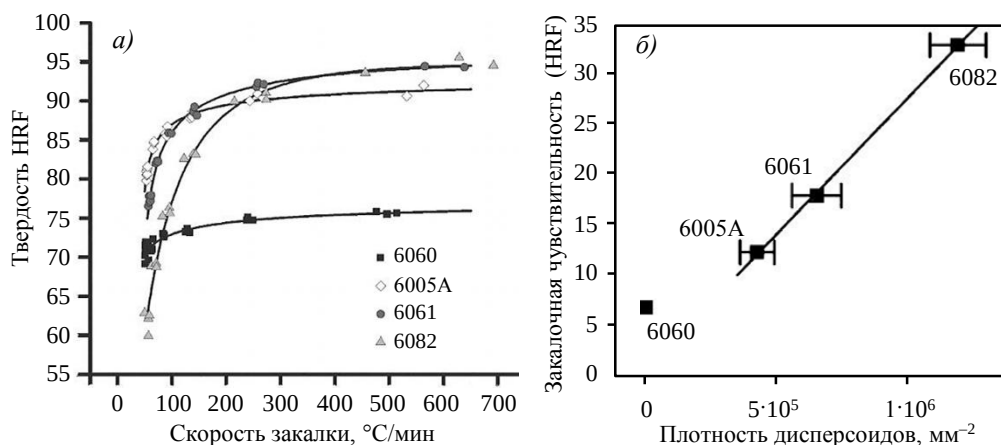


Рис. 12. Зависимость твердости от скорости охлаждения при закалке сплавов серии 6XXX после искусственного старения (*а*) и влияние количества дисперсоидов на закалочную чувствительность слитков из сплавов серии 6XXX после гомогенизации при температуре 570 °C в течение 2 ч (*б*) [14]

Переходные металлы могут оказывать комплексное воздействие на QS сплавов серии 6XXX. Так, на рис. 10 показано влияние различных добавок переходных металлов на $\Delta\sigma_{0,2}$, достигнутую после искусственного старения, для сплавов, закаленных в воде и на воздухе. Сплав с большим содержанием Mn (0,64 %) может иметь меньшую QS, чем сплав с меньшим содержанием Mn (0,32 %), а добавление Zr в сплав, содержащий Mn, может снижать QS по сравнению со сплавом без Zr.

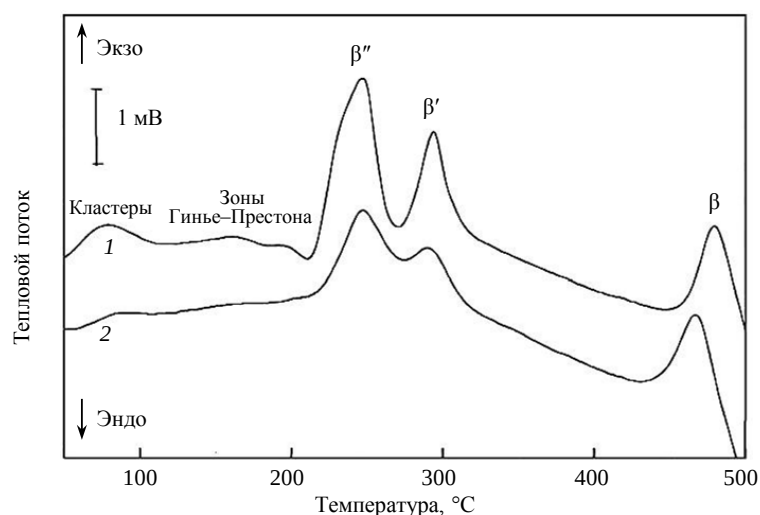


Рис. 13. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве сплава 6082 (Al–0,8Mg–1,1Si–0,7Mn), подвергнутого закалочному охлаждению в воде (1) и на воздухе (2) [23]

Кроме того, следует отметить такой фактор, влияющий на QS, как режим ОТР. В работе [33] исследована QS сплава состава Al–0,9Mg–0,8Si (6082) в зависимости от режима ОТР перед закалочным охлаждением. Варьировали температуру (от 540 до 560 °C) и продолжительность ОТР (1 или 20 мин), а также $V_{\text{охл}}$ (от 0,01 до 5 °C/c). С использованием методов ДСК (рис. 14), просвечивающей электронной микроскопии и измерения твердости показано, что недостаточная температура или продолжительность ОТР повышает QS ($V_{\text{кр}}$) вследствие облегчения распада ПТР при закалочном охлаждении на имеющихся нерастворенных при ОТР выделениях равновесной β -фазы (Mg_2Si).

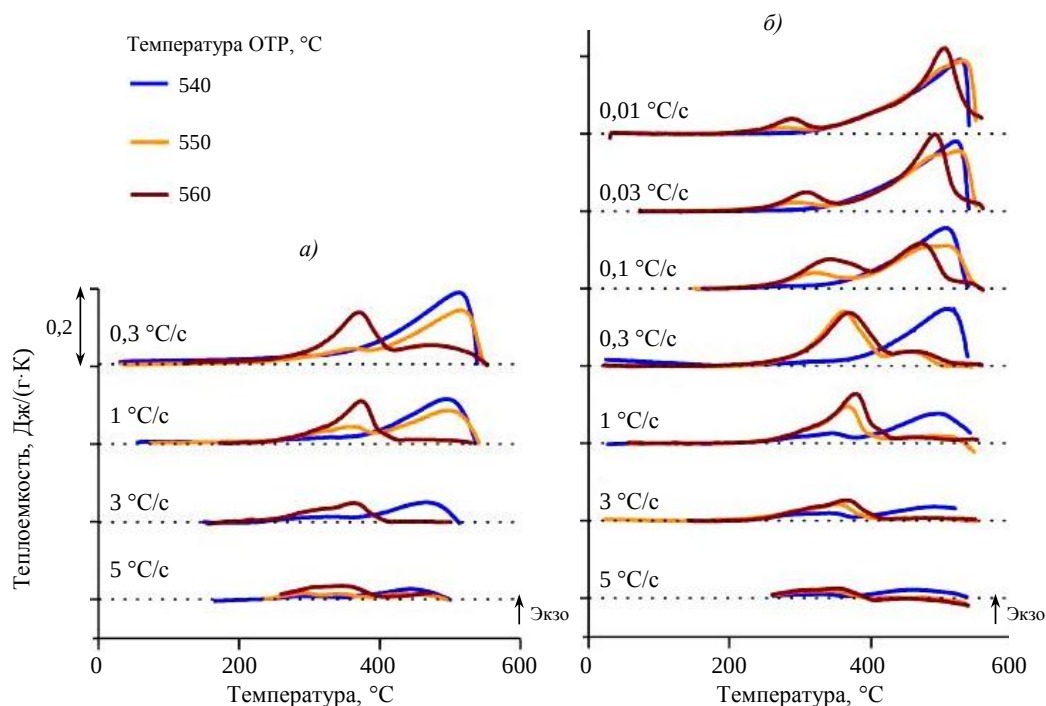


Рис. 14. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии сплава 6082 при разных скоростях закалочного охлаждения (от 0,01 до 5 °C/c) при продолжительности обработки на твердый раствор (ОТР) 1 (а) и 20 мин (б) [33]

Некоторые аспекты влияния скорости закалки на старение и свойства сплавов системы Al–Mg–Si

Фазовые превращения при старении алюминиевых сплавов являются диффузионно-контролируемым процессом, проходящим по вакансионному механизму. Режим закалочного охлаждения значительно влияет на концентрацию неравновесных (избыточных) вакансий в свежезакаленном состоянии и, соответственно, на процесс диффузии и последующее старение. Современные исследователи уделяют большое внимание изучению особенностей выделений на начальных стадиях старения с целью понимания механизма фазового старения на поздних стадиях [1, 2, 6, 26, 32, 41].

В работе [42] представлены результаты исследования сплава состава Al–0,6Mg–0,6Si–0,1Cu (6014). Изучены зависимости концентрации вакансий от $V_{\text{охл}}$ и влияние этой концентрации на кинетику образования кластеров при естественном старении. Проведена спектроскопия аннигиляционного времени жизни позитронов (τ_{1C}), позволяющая оценить взаимодействие позитронов с различными элементами структуры (вакансиями, выделениями, твердым раствором) на основе анализа τ_{1C} . Сделан вывод, что при уменьшении промежуточной температуры прерывистой закалки (сначала закалочное охлаждение на воздухе до определенной температуры, затем в холодной воде) значение τ_{1C} сначала снижается, что вызвано аннигиляцией вакансий (рис. 15, а). Начиная с температуры 200 °С, величина τ_{1C} увеличивается, что обусловлено образованием кластеров. Установлено, что концентрация вакансий после закалочного охлаждения на воздухе на 2–3 порядка меньше, чем после закалки в воде. На основании измерения твердости показано, что $V_{\text{охл}}$ значительно влияет на скорость естественного старения (dH/dt) только на начальной стадии (в течение 100 мин), затем скорость выравнивается вне зависимости от режима предшествующей закалки (рис. 15, б).

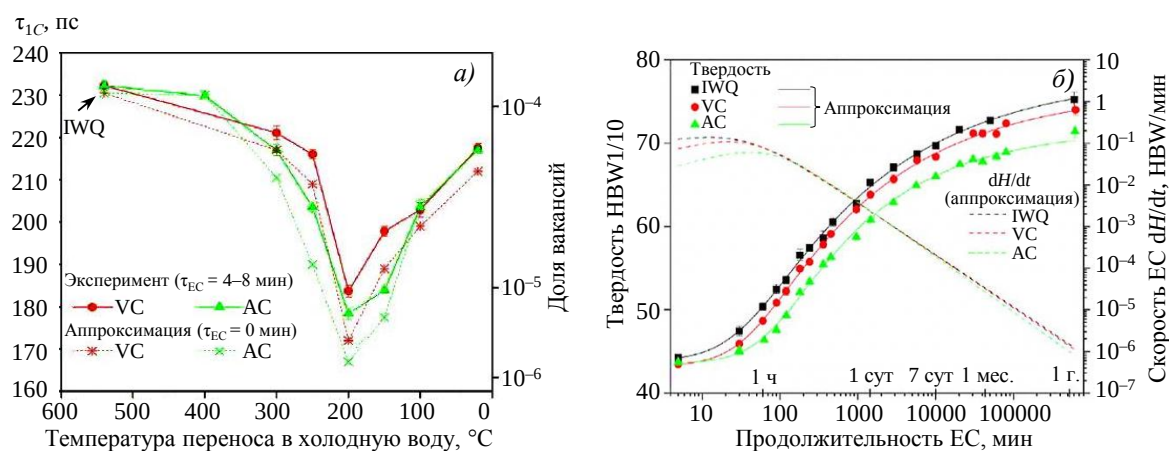


Рис. 15. Влияние температуры прерывистой закалки на аннигиляционное время жизни позитронов (τ_{1C}) (а) и кинетика изменения твердости при естественном старении (ЕС) сплава состава Al–0,6Mg–0,6Si–0,1Cu (6014) в зависимости от режима закалки (IWQ, VC, AC – в холодной воде, на воздухе с вентилятором и на спокойном воздухе при скорости 980, 27 и 5 °С/с соответственно) (б) [42]

Аналогичные исследования проведены в работах [15, 32]. С применением спектроскопии аннигиляционного времени жизни позитронов и просвечивающей электронной микроскопии рассмотрено влияние $V_{\text{охл}}$ и естественного старения на эффект упрочнения при последующем искусственном старении сплава состава Al–0,5Mg–0,5Si (6060). Результаты спектроскопии аннигиляционного времени жизни позитронов подтвердили, что снижение $V_{\text{охл}}$ уменьшает концентрацию вакансий после закалочного охлаждения, что влияет на кинетику естественного старения в течение первых 30 мин

(рис. 16, а). При более длительной продолжительности не наблюдается зависимости кинетики естественного старения от $V_{\text{охл}}$, так как за этот период происходят аннигиляция вакансий и образование кластеров. Кроме того, по экспериментальным данным просвечивающей электронной микроскопии и значениям микротвердости установлено, что характер искусственного старения закаленного сплава зависит как от продолжительности предварительного естественного старения, так и от $V_{\text{охл}}$, что авторы данной статьи связывают с влиянием концентрации вакансий. В частности, искусственно состаренный сплав, закаленный на воздухе, по сравнению со сплавом, закаленным в воде, демонстрирует повышение пика твердости при промежуточном естественном старении в течение 2 мин и его снижение – в течение 24 ч (рис. 16, б). Следует отметить, что для случая промежуточного естественного старения в течение 24 ч характерно повышение пика твердости искусственно состаренного сплава независимо от $V_{\text{охл}}$.

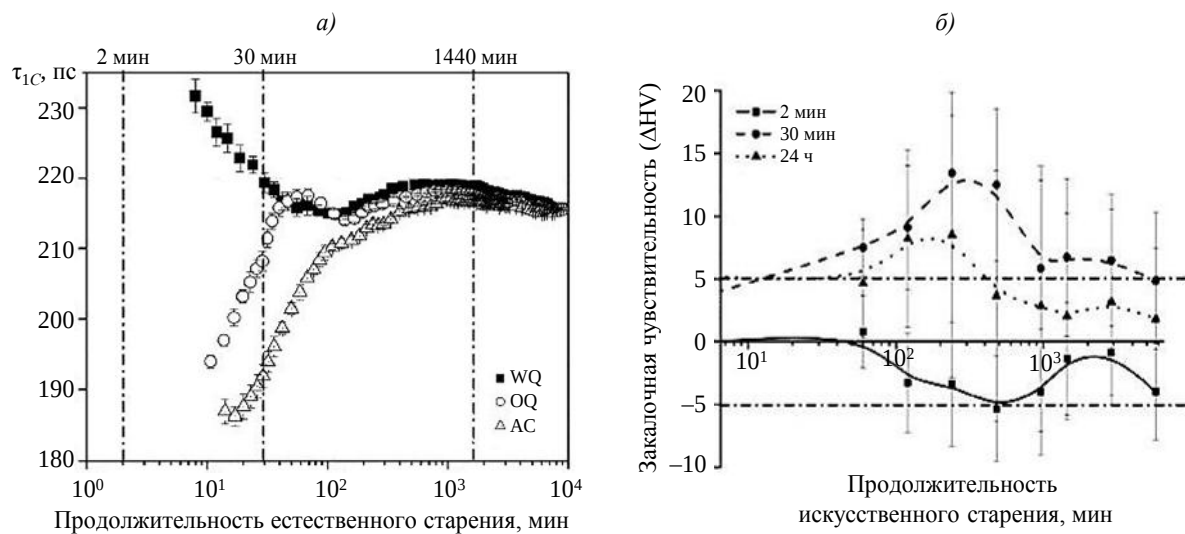


Рис. 16. Влияние скорости охлаждения при закалке на аннигиляционное время жизни позитронов τ_{1C} сплава состава Al–0,5Mg–0,5Si, закаленного в воде (WQ), масле (OQ) и на воздухе (AC) при скорости 250, 20 и 1,7 °C/с соответственно (а) и зависимость закалочной чувствительности сплава при искусственном старении при температуре 190 °C от продолжительности предшествующего естественного старения (2 мин, 30 мин, 24 ч), определенная по изменению микротвердости при закалке в воде и на воздухе (ΔHV) (б) [15, 32]

В работе [31] с помощью измерения микротвердости (HV) и просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние $V_{\text{охл}}$ (быстрое (в воде) или медленное охлаждение) и пластической деформации перед искусственным старением при температуре 185 °C на дисперсионное упрочнение прессованного прутка из сплава состава Al–0,5Mg–0,4Si (типа 6060) с разным содержанием Cu (0,001; 0,01 и 0,1 %). Показано (рис. 17), что наибольший пик упрочнения при искусственном старении характерен для сплава с добавлением Cu в количестве 0,1 %, что способствует повышению плотности упрочняющих выделений β'' -фазы и уменьшает ширину зоны, свободной от упрочняющих выделений, у границ зерен. Влияние Cu практически не зависит от $V_{\text{охл}}$ или предварительной пластической деформации. Закалочное охлаждение на воздухе позволяет достичь пика твердости на уровне охлаждения в воде, но приводит к увеличению у границ зерен ширины зоны, свободной от упрочняющих выделений. При этом добавление Cu в количестве 0,1 % или предварительная пластическая деформация позволяют незначительно уменьшить эту ширину.

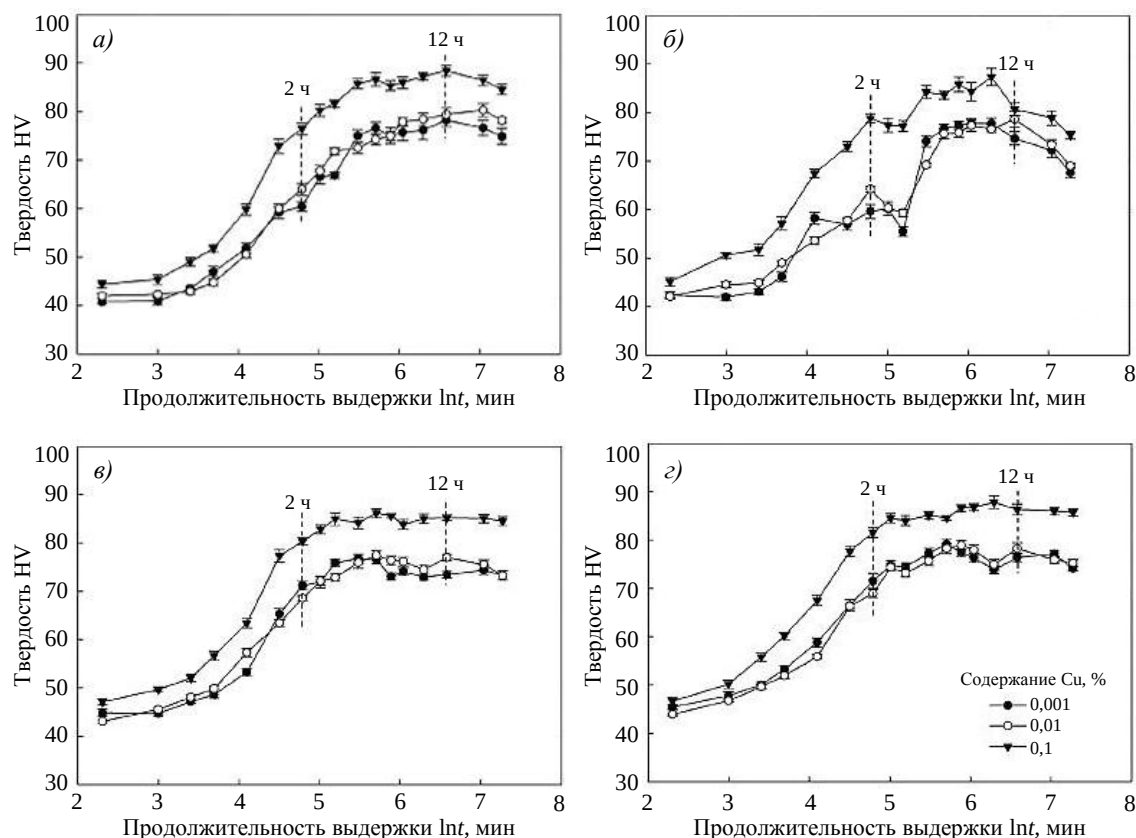


Рис. 17. Кривые изменения твердости сплава состава Al-0,5Mg-0,4Si при искусственном старении в зависимости от содержания Cu, скорости охлаждения при закалке в воде (а, в) и на воздухе (б, г), отсутствия (а, б) и наличия (в, г) предварительной пластической деформации перед искусственным старением [31]

В работе [25] для сплава состава Al-0,5Mg-0,6Si-0,17Cu построены зависимости микротвердости и электропроводности от продолжительности искусственного старения при температуре 185 °С после закалочного охлаждения в разных условиях: в воде или на воздухе (рис. 18). Установлено, что охлаждение на воздухе приводит к снижению пика твердости сплава при искусственном старении по сравнению с охлаждением в воде.

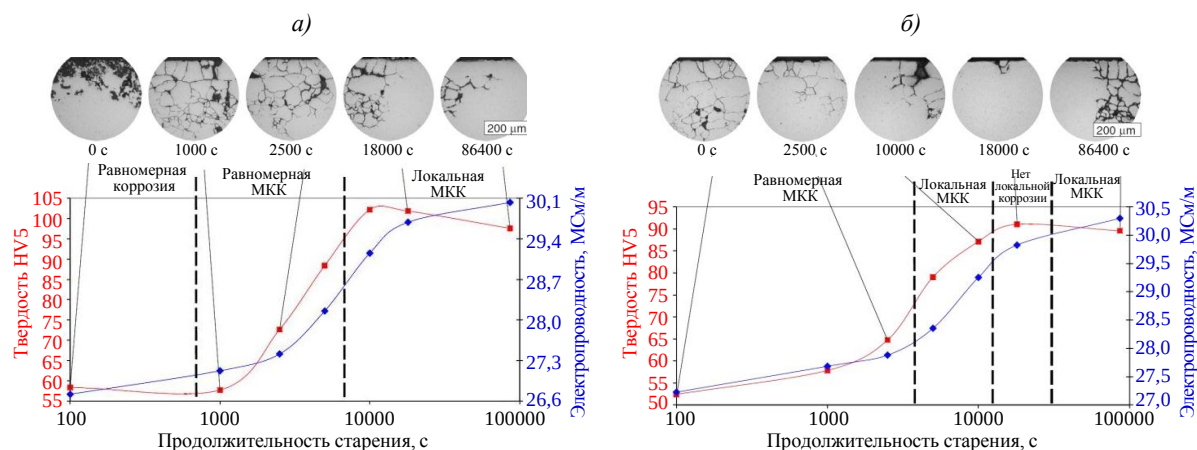


Рис. 18. Влияние продолжительности искусственного старения на микротвердость (HV), электропроводность и склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) сплава состава Al-0,5Mg-0,6Si-0,17Cu при закалочном охлаждении в воде (а) и на воздухе (б) [25]

Помимо этого, в работе [25] исследованы закономерности влияния $V_{\text{охл}}$ на коррозионное поведение сплавов системы Al–Mg–Si, что в настоящее время недостаточно изучено. Это объясняется тем, что данная закономерность может зависеть в свою очередь от других факторов, в частности от химического состава и режима старения. Для сплава состава Al–0,5Mg–0,6Si–0,17Cu построены зависимости глубины МКК от продолжительности искусственного старения при температуре 185 °С после закалочного охлаждения в разных условиях: в воде или на воздухе (рис. 18 и 19). Показано, что данная зависимость имеет экстремальный характер: после закалочного охлаждения на воздухе с увеличением продолжительности искусственного старения глубина МКК сначала уменьшается, затем повышается. После закалочного охлаждения в воде глубина МКК, наоборот, сначала повышается, затем понижается. После закалочного охлаждения на воздухе и естественного старения материал имеет повышенную склонность к МКК, последующее искусственное старение повышает коррозионную стойкость к МКК. Следует отметить, что минимальная глубина МКК сплава, закаленного на воздухе, ниже, чем у сплава, закаленного в воде: 50 и 200 мкм соответственно. Аналогичные результаты получены в работе [38]: прессованный профиль из сплава состава Al–0,7Mg–1,1Si–0,5Mn (6082) после искусственного старения при температуре 185 °С в течение 5 ч имеет более высокую чувствительность к МКК после закалочного охлаждения в воде по сравнению с охлаждением на воздухе.

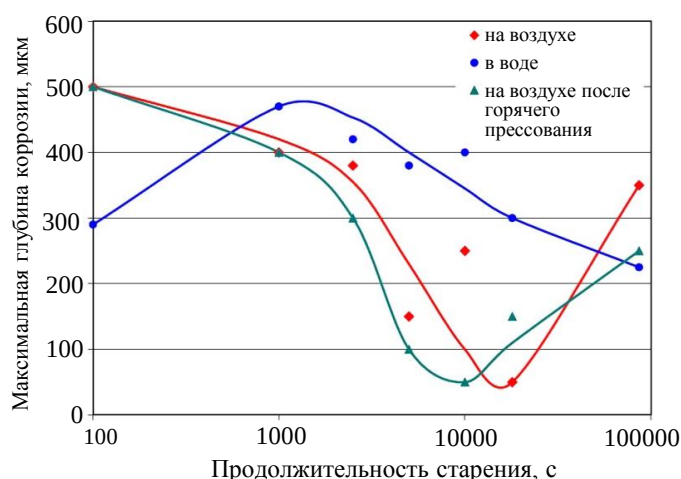


Рис. 19. Влияние продолжительности искусственного старения на максимальную глубину межкристаллитной коррозии сплава состава Al–0,5Mg–0,6Si–0,17Cu в зависимости от условий предшествующей закалки [25]

Одной из задач при создании теплообменных аппаратов является повышение прочности паяной конструкции ($\sigma_b \geq 200$ МПа) [44, 49]. Преимуществом применения сплавов системы Al–Mg–Si для этой цели является возможность совмещения операции пайки и закалки в одном технологическом цикле, что позволяет дополнительно упрочнить материал при последующем старении. Однако от сплава требуется невысокая QS для получения ПТР после замедленного закалочного охлаждения от температуры пайки. В работе [44] показано, что упрочняющая термическая обработка сплава 6A02/3003/4343, включающая закалочное охлаждение на воздухе ($V_{\text{охл}} = 1,3$ °С/с) от температуры пайки 600 °С и последующее искусственное старение при температуре 200 °С в течение 2 ч, позволяет повысить σ_b со 180 до ~240 МПа, $\sigma_{0,2}$ — с 80 до ~200 МПа за счет выделения упрочняющих частиц β'' -фазы при старении. Этот пример демонстрирует возможность достижения повышенной прочности в сплавах системы

Al–Mg–Si после замедленного закалочного охлаждения, что может быть полезно для определенных областей применения.

Следует учитывать, что пониженная $V_{\text{охл}}$ сплавов системы Al–Mg–Si влияет на другие характеристики материала (технологическую пластичность, сопротивление усталости, ударную вязкость, трещиностойкость и т. д.) ввиду облегчения трещинообразования по границам зерен, на которых располагаются грубые частицы фаз Si и Mg_2Si , образованных при замедленном закалочном охлаждении [2, 11, 30, 34].

Моделирование фазовых превращений и прогнозирование упрочнения в зависимости от режима закалки деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si

Разработка режимов термической обработки изделий из дисперсионно-упрочняемых алюминиевых сплавов является сложной и многофакторной задачей, требующей комплексного подхода. Для общего направления развития техники характерно сокращение затрат при внедрении новых разработок, что возможно осуществить с помощью компьютерного моделирования на основе численных методов с использованием различных систем автоматического проектирования (например, SIMHEAT, ANSYS, QFORM) [20]. Математическое моделирование позволяет теоретически обоснованно, качественно и количественно оценить фазовые превращения при термической обработке алюминиевых сплавов, учитывая комплексное воздействие ряда факторов [12, 26, 39, 43, 46].

В настоящее время моделирование доли выделений при распаде ПТР термически упрочняемых алюминиевых сплавов основано на классической теории кристаллизации и кинетике фазовых превращений [12, 20, 40, 43, 46]. С учетом разработанных моделей в последние десятилетия благодаря развитию вычислительных методов и накопленным термодинамическим данным появилась возможность строить ТВП-диаграммы расчетным методом в различных программах (MatCalc, Thermocalc, JMatPro) [17, 19, 40]. На рис. 20 представлены рассчитанные изотермическая и термокинетическая ТВП-диаграммы при выделении фаз β -типа в сплаве системы Al–Mg–Si (6082) [40]. В работе [43] рассчитано изменение размера и плотности выделений фаз β -типа, образующихся при закалочном охлаждении в сплаве системы Al–Mg–Si (6005) (рис. 21).

Кроме того, авторы работы [50] провели экспериментальные исследования и моделирование термической обработки колесных дисков из термически упрочняемого сплава A356 системы Al–Si–Mg с применением программы SIMHEAT и продемонстрировали принцип прогнозирования прочности (по анализу закалочного фактора), остаточных напряжений и коробления по объему детали с использованием компьютерного моделирования (рис. 22).

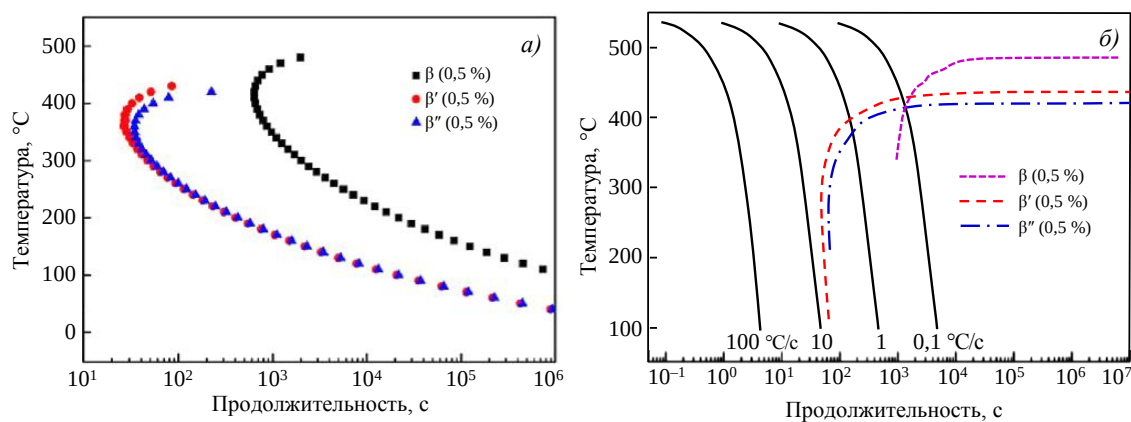


Рис. 20. Изотермическая (а) и термокинетическая (б) ТВП-диаграммы для сплава состава Al–0,7Mg–0,9Si, рассчитанные в программе JMatPro [40]

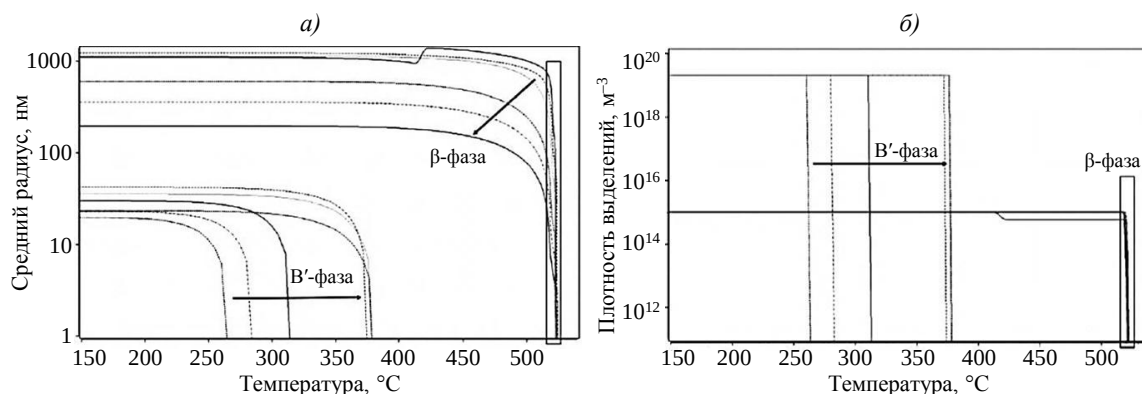


Рис. 21. Изменение размера (а) и плотности выделений (б) фаз β -типа, образующихся при закалочном охлаждении в сплаве 6005, рассчитанное в программе MatCalc (направление стрелок показывает увеличение скорости охлаждения при закалке) [43]

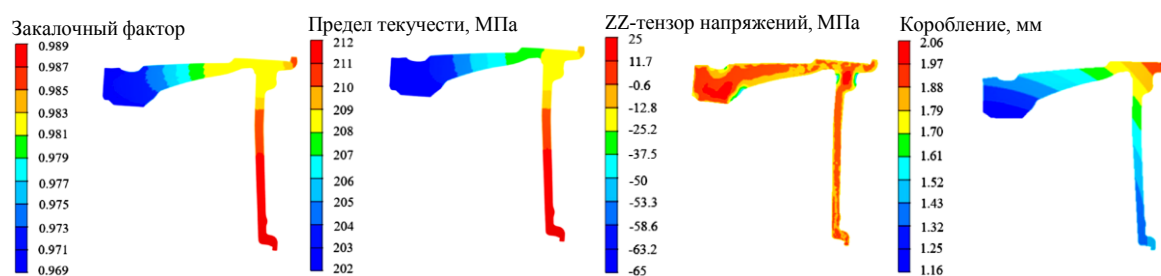


Рис. 22. Распределение величин закалочного фактора, предела текучести, остаточных напряжений и коробления по объему диска из сплава A356 системы Al-Si-Mg [50]

Заключения

В настоящее время QS сплавов серии 6XXX является важным предметом исследований, направленных на повышение качества различных изделий при производстве, в первую очередь в автомобильной промышленности. Основными количественными критериями оценки QS являются величины $V_{кр}$, прокаливаемости и закалочного фактора, для определения которых необходимо иметь достоверные данные об устойчивости ПТР сплава. Рассмотрены основные факторы, влияющие на QS сплавов серии 6XXX, а также изложены некоторые аспекты влияния пониженной $V_{охл}$ ($<V_{кр}$) на старение и свойства сплавов серии 6XXX.

Одним из наиболее применяемых экспериментальных методов исследования фазовых превращений термически упрочняемых алюминиевых сплавов является ДСК, с помощью которой за последнее десятилетие проведены систематические исследования QS различных сплавов серии 6XXX и впервые построены ТВП-диаграммы, а также определены $V_{кр}$. Выявлено, что важной тенденцией при решении проблемы закалки сплавов серии 6XXX является применение математического моделирования с целью количественного анализа выделений при распаде ПТР и прогнозирования свойств изделий. Однако требуется дальнейшее усовершенствование разработанных моделей и накопление базы данных по материалам с целью повышения точности расчетов.

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

Список источников

1. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов / под ред. Е.Н. Каблова. М.: НП «АПРАЛ», 2020. 552 с.
2. Остерманн Ф. Технология применения алюминия. М.: НП «АПРАЛ», 2019. 872 с.

3. Нечайкина Т.А., Оглодков М.С., Иванов А.Л., Козлова О.Ю., Яковлев С.И., Шляпников М.А. Особенности закалки широких обшивочных плакированных листов из алюминиевого сплава В95п.ч. на линии непрерывной термической обработки // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-25-33.
4. Нефедова Ю.Н., Шляпникова Т.А., Иванов А.Л., Сидельников В.В. Методы снижения остаточных напряжений при закалке высокопрочных алюминиевых сплавов // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-23-33.
5. Май Суан З., Гневко А.И., Пучков Ю.А. Исследование влияния криогенной обработки на остаточные напряжения и свойства алюминиевого сплава Д16 // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (25). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-25-31.
6. Lumley R. Fundamentals of aluminium metallurgy: recent advances. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. 578 p.
7. Захаров Е.Д., Давыдов В.Г., Егорова Л.С. и др. Исследование устойчивости твердых растворов сплавов системы Al–Mg–Si // Технология легких сплавов. 1967. № 2. С. 12–17.
8. Давыдов В.Г., Захаров В.В., Захаров Е.Д., Новиков И.И. Диаграммы изотермического распада раствора в алюминиевых сплавах: справочник / под ред. И.И. Новикова. М.: Металлургия, 1973. 152 с.
9. Захаров В.В. Устойчивость твердого раствора в алюминиевых сплавах // Цветные металлы. 2007. № 11. С. 100–107.
10. Dons A.L., Lohne O. Quench sensitivity of AlMgSi-alloys containing Mn or Cr // MRS Online Proceedings Library. 1983. Vol. 21. P. 723–728.
11. Staley J.T. Quench factor analysis of aluminum alloys // Materials Science and Technology. 1987. Vol. 3 (11). P. 923–935.
12. Bratland D.H., Grong O., Shercliff H. et al. Modelling of precipitation reactions in industrial processing // Acta Materialia. 1997. Vol. 45. No. 1. P. 1–22.
13. Tiryakioglu M. Quench sensitivity of aluminum alloys // Conference: Quenching and Distortion Control Technology, 1999. P. 1–11. Available at: https://www.researchgate.net/publication/259851071_Quench_Sensitivity_of_Aluminum_Alloys (accessed: April 25, 2024).
14. Strobel K., Easton M., Sweet L. et al. Relating quench sensitivity to microstructure in 6000 series aluminium alloys // Materials Transactions. 2011. Vol. 52. No. 5. P. 914–919.
15. Strobel K., Easton M., Lay M. et al. Quench sensitivity in a dispersoid-containing Al–Mg–Si alloy // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. Vol. 50. P. 1957–1969.
16. Kassner M.E., Geantil P., Li X. A study of the quench sensitivity of 6061-T6 and 6069-T6 aluminum alloys // Journal of Metallurgy. 2011. Vol. 2011. No. 1. P. 747198.
17. Shang B.C., Yin Z.M., Wang G. et al. Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy // Materials & Design. 2011. Vol. 32. No. 7. P. 3818–3822.
18. Li H.Y., Zeng C., Han M. et al. Time–temperature–property curves for quench sensitivity of 6063 aluminum alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. No. 1. P. 38–45.
19. Li S., Huang Z., Chen W. et al. Quench sensitivity of 6351 aluminum alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. No. 1. P. 46–52.
20. Milkereit B., Starink M.J. Quench sensitivity of Al–Mg–Si alloys: a model for linear cooling and strengthening // Materials & Design. 2015. Vol. 76. P. 117–129.
21. Milkereit B., Starink M., Rometsch P. et al. Review of the Quench Sensitivity of Aluminium Alloys: Analysis of the Kinetics and Nature of Quench-Induced Precipitation // Materials. 2019. Vol. 12. P. 4083. DOI: 10.3390/ma12244083.
22. Vander Voort G.F. Atlas of time-temperature diagrams for nonferrous alloys. Almere: ASM International, 1991. P. 474.
23. Birol Y. The effect of processing and Mn content on the T5 and T6 properties of AA6082 profiles // Journal of Materials Processing Technology. 2006. Vol. 173. No. 1. P. 84–91.
24. Steele D., Evans D., Nolan P., Lloyd D.J. Quantification of grain boundary precipitation and the influence of quench rate in 6XXX aluminum alloys // Materials Characterization. 2007. Vol. 58. No. 1. P. 40–45.

25. Svenningsen G., Larsen M., Nordlien J., Nisancioglu K. Effect of thermomechanical history on intergranular corrosion of extruded AlMgSi (Cu) model alloy // *Corrosion science*. 2006. Vol. 48. No. 12. P. 3969–3987.
26. Lang P., Falahati A., Ahmadiet M.R. et al. Modeling the influence of cooling rate on the precipitate evolution in Al–Mg–Si (Cu) alloys // *Materials Science and Technology*. Columbus, 2011. P. 284–291.
27. Milkereit B., Wanderka N., Schick C., Kessler O. Continuous cooling precipitation diagrams of Al–Mg–Si alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 550. P. 87–96.
28. Giersberg L., Milkereit B., Schick C., Kessler O. In Situ Isothermal Calorimetric Measurement of Precipitation Behaviour in Al–Mg–Si Alloys // *Materials Science Forum*. 2014. Vol. 794. P. 939–944.
29. Milkereit B., Giersberg L., Kessler O., Schick C. Isothermal time-temperature precipitation diagram for an aluminum alloy 6005A by in situ DSC experiments // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 2631–2649.
30. Castany P., Diologent F., Rossol A. et al. Influence of quench rate and microstructure on bendability of AA6016 aluminum alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 559. P. 558–565.
31. Saito T., Marioara C., Royset J. et al. The effects of quench rate and pre-deformation on precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with different Cu amounts // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 609. P. 72–79.
32. Strobel K., Lay M., Easton M. et al. Effects of quench rate and natural ageing on the age hardening behaviour of aluminium alloy AA6060 // *Materials Characterization*. 2016. Vol. 111. P. 43–52.
33. Fröck H., Milkereit B., Wiechmann P. et al. Influence of solution-annealing parameters on the continuous cooling precipitation of aluminum alloy 6082 // *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 4. P. 265.
34. Fan Z., Lei X., Wang L. et al. Influence of quenching rate and aging on bendability of AA6016 sheet // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 730. P. 317–327.
35. Milkereit B., Kessler O., Schick C. Recent Advances in Thermal Analysis and Calorimetry of Aluminum Alloys // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. Vol. 6. P. 735–779.
36. Yang Z., Mallow S., Banhart J., Kessler O. Probing precipitation in aluminium alloys during linear cooling via in-situ differential scanning calorimetry and electrical resistivity measurement // *Thermochimica Acta*. 2024. Vol. 739. P. 179815.
37. Kahlenberg R., Schuster R., Garcia-Arango N. et al. Revisiting High-Energy X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Data of En Aw-6082 with Mean Field Simulations. URL: http://www.papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4862542 (дата обращения: 25.04.2024).
38. Zhang X., Zhou X., Nilsson J.O. Corrosion behaviour of AA6082 Al–Mg–Si alloy extrusion: The influence of quench cooling rate // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 150. P. 100–109.
39. Frodal B.H., Christiansen E., Myhr O.R. et al. The role of quench rate on the plastic flow and fracture of three aluminium alloys with different grain structure and texture // *International Journal of Engineering Science*. 2020. Vol. 150. P. 103257.
40. Liu S., Wang X., Pan Q. et al. Investigation of microstructure evolution and quench sensitivity of Al–Mg–Si–Mn–Cr alloy during isothermal treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 826. P. 154144.
41. Yuan B., Li G., Guo M., Zhuang L. Fast age-hardening response of Al–Mg–Si–Cu–Zn–Fe–Mn alloy via coupling control of quenching rate and pre-aging // *Journal of materials research and technology*. 2021. Vol. 14. P. 1518–1531.
42. Yang Z., Jiang X., Zhang X. et al. Natural ageing clustering under different quenching conditions in an Al–Mg–Si alloy // *Scripta Materialia*. 2021. Vol. 190. P. 179–182.
43. Miesenberger B., Kozeschnik E., Milkereit B. et al. Computational analysis of heterogeneous nucleation and precipitation in AA6005 Al-alloy during continuous cooling DSC experiments // *Materialia*. 2022. Vol. 25. P. 101538.
44. Xia C., Deng S., Ni C. et al. Study on laminar structure and process on high strength brazed aluminum alloy for heat exchangers // *Vacuum*. 2023. Vol. 215. P. 112303.
45. Ma Y., Liu C., Miao K. et al. Effects of cooling rate and cryogenic temperature on the mechanical properties and deformation characteristics of an Al–Mg–Si–Fe–Cr alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 947. P. 169559.

46. Yang M., Ruan Z., Lin H. et al. Quantified effect of quench rate on the microstructures and mechanical properties of an Al–Mg–Si alloy // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24. P. 6753–6761.
47. Eskin D.G., Massardier V., Merle P. A study of high-temperature precipitation in Al–Mg–Si alloys with an excess of silicon // *Journal of materials science*. 1999. Vol. 34. P. 811–820.
48. Сбитнева С.В., Лукина Е.А., Зайцев Д.В. Исследование механизмов упрочнения в сплаве системы Al–Mg–Si–Cu в процессе низкотемпературной термомеханической обработки // *Труды ВИАМ*. 2021. № 12 (106). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-14-20.
49. Каблов Е.Н., Дынин Н.В., Бенариев И. и др. Перспективные алюминиевые сплавы для паяных конструкций авиационной техники // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2021. № 4. С. 179–192.
50. Kutsal U., Arslan Y., Ozaydin O. et al. Heat Treatment Simulation of Aluminum Alloy Wheels and Investigation of Process Steps // *International Journal of Metalcasting*. 2024. Vol. 18. No. 2. P. 1556–1572.

References

1. Kolobnev N.I., Ber L.B., Tsukrov S.L. *Heat treatment of deformable aluminum alloys*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: APRAL, 2020, 552 p.
2. Ostermann F. *Technology of aluminum application*. Moscow: NP «APRAL», 2019, 872 p.
3. Nechaykina T.A., Oglovkov M.S., Ivanov A.L., Kozlova O.Yu., Yakovlev S.I., Shlyapnikov M.A. Features of hardening of wide cladding sheets from V95p.ch. aluminum alloy on a continuous heat treatment line. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-25-33.
4. Nefedova Yu.N., Shlyapnikova T.A., Ivanov A.L., Sedelnikov V.V. Methods for reducing residual stresses during hardening of high-strength aluminum alloys. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-23-33.
5. Mai Xuan D., Gnevko A.I., Puchkov Yu.A. Study of cryogenic treatment influence on residual stresses and properties of D16 aluminium alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-25-31.
6. Lumley R. *Fundamentals of aluminium metallurgy: recent advances*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018, 578 p.
7. Zakharov E.D., Davydov V.G., Egorova L.S. et al. Study of the stability of solid solutions of alloys of the Al–Mg–Si system. *Tekhnologiya legkikh spлавov*, 1967, no. 2. pp. 12–17.
8. Davydov V.G., Zakharov V.V., Zakharov E.D., Novikov I.I. *Diagrams of isothermal decomposition of a solution in aluminum alloys*: reference book. Ed. I.I. Novikov. Moscow: Metallurgiya, 1973, 152 p.
9. Zakharov V.V. Stability of a solid solution in aluminum alloys. *Tsvetnye metally*, 2007, no. 11, pp. 100–107.
10. Dons A.L., Lohne O. Quench sensitivity of AlMgSi-alloys containing Mn or Cr. *MRS Online Proceedings Library*, 1983, vol. 21, pp. 723–728.
11. Staley J.T. Quench factor analysis of aluminum alloys. *Materials Science and Technology*, 1987, vol. 3 (11), pp. 923–935.
12. Bratland D.H., Grong O., Shercliff H. et al. Modelling of precipitation reactions in industrial processing. *Acta Materialia*, 1997, vol. 45, no. 1, pp. 1–22.
13. Tiryakioglu M. Quench sensitivity of aluminum alloys. *Conference: Quenching and Distortion Control Technology*, 1999, pp. 1–11. Available at: https://www.researchgate.net/publication/259851071_Quench_Sensitivity_of_Aluminum_Alloys (accessed: April 25, 2024).
14. Strobel K., Easton M., Sweet L. et al. Relating quench sensitivity to microstructure in 6000 series aluminium alloys. *Materials Transactions*, 2011, vol. 52, no. 5, pp. 914–919.
15. Strobel K., Easton M., Lay M. et al. Quench sensitivity in a dispersoid-containing Al–Mg–Si alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, vol. 50, pp. 1957–1969.
16. Kassner M.E., Geantil P., Li X. A study of the quench sensitivity of 6061-T6 and 6069-T6 aluminum alloys. *Journal of Metallurgy*, 2011, vol. 2011, no. 1, p. 747198.

17. Shang B.C., Yin Z.M., Wang G. et al. Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy. *Materials & Design*, 2011, vol. 32, no. 7, pp. 3818–3822.
18. Li H.Y., Zeng C., Han M. et al. Time–temperature–property curves for quench sensitivity of 6063 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, no. 1, pp. 38–45.
19. Li S., Huang Z., Chen W. et al. Quench sensitivity of 6351 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, no. 1, pp. 46–52.
20. Milkereit B., Starink M.J. Quench sensitivity of Al–Mg–Si alloys: a model for linear cooling and strengthening. *Materials & Design*, 2015, vol. 76, pp. 117–129.
21. Milkereit B., Starink M., Rometsch P. et al. Review of the Quench Sensitivity of Aluminium Alloys: Analysis of the Kinetics and Nature of Quench-Induced Precipitation. *Materials*, 2019, vol. 12, p. 4083. DOI: 10.3390/ma12244083.
22. Vander Voort G.F. *Atlas of time-temperature diagrams for nonferrous alloys*. Almere: ASM International, 1991, p. 474.
23. Birol Y. The effect of processing and Mn content on the T5 and T6 properties of AA6082 profiles. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 173, no. 1, pp. 84–91.
24. Steele D., Evans D., Nolan P., Lloyd D.J. Quantification of grain boundary precipitation and the influence of quench rate in 6XXX aluminum alloys. *Materials Characterization*, 2007, vol. 58, no. 1, pp. 40–45.
25. Svenningsen G., Larsen M., Nordlien J., Nisancioglu K. Effect of thermomechanical history on intergranular corrosion of extruded AlMgSi (Cu) model alloy. *Corrosion science*, 2006, vol. 48, no. 12, pp. 3969–3987.
26. Lang P., Falahati A., Ahmadiet M.R. et al. Modeling the influence of cooling rate on the precipitate evolution in Al–Mg–Si (Cu) alloys. *Materials Science and Technology*. Columbus, 2011, pp. 284–291.
27. Milkereit B., Wanderka N., Schick C., Kessler O. Continuous cooling precipitation diagrams of Al–Mg–Si alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, vol. 550, pp. 87–96.
28. Giersberg L., Milkereit B., Schick C., Kessler O. In Situ Isothermal Calorimetric Measurement of Precipitation Behaviour in Al–Mg–Si Alloys. *Materials Science Forum*, 2014, vol. 794, pp. 939–944.
29. Milkereit B., Giersberg L., Kessler O., Schick C. Isothermal time-temperature precipitation diagram for an aluminum alloy 6005A by in situ DSC experiments. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 2631–2649.
30. Castany P., Diologent F., Rossol A. et al. Influence of quench rate and microstructure on bendability of AA6016 aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, vol. 559, pp. 558–565.
31. Saito T., Marioara C., Royset J. et al. The effects of quench rate and pre-deformation on precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with different Cu amounts. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 609, pp. 72–79.
32. Strobel K., Lay M., Easton M. et al. Effects of quench rate and natural ageing on the age hardening behaviour of aluminium alloy AA6060. *Materials Characterization*, 2016, vol. 111, pp. 43–52.
33. Fröck H., Milkereit B., Wiechmann P. et al. Influence of solution-annealing parameters on the continuous cooling precipitation of aluminum alloy 6082. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 4, pp. 265.
34. Fan Z., Lei X., Wang L. et al. Influence of quenching rate and aging on bendability of AA6016 sheet. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 730, pp. 317–327.
35. Milkereit B., Kessler O., Schick C. Recent Advances in Thermal Analysis and Calorimetry of Aluminum Alloys. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 6, pp. 735–779.
36. Yang Z., Mallow S., Banhart J., Kessler O. Probing precipitation in aluminium alloys during linear cooling via in-situ differential scanning calorimetry and electrical resistivity measurement. *Thermochimica Acta*, 2024, vol. 739, p. 179815.
37. Kahlenberg R., Schuster R., Garcia-Arango N. et al. *Revisiting High-Energy X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Data of En Aw-6082 with Mean Field Simulations*. Available at: http://www.papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4862542 (accessed: April 25, 2024).

38. Zhang X., Zhou X., Nilsson J.O. Corrosion behaviour of AA6082 Al–Mg–Si alloy extrusion: The influence of quench cooling rate. *Corrosion Science*, 2019, vol. 150, pp. 100–109.
39. Frodal B.H., Christiansen E., Myhr O.R. et al. The role of quench rate on the plastic flow and fracture of three aluminium alloys with different grain structure and texture. *International Journal of Engineering Science*, 2020, vol. 150, p. 103257.
40. Liu S., Wang X., Pan Q. et al. Investigation of microstructure evolution and quench sensitivity of Al–Mg–Si–Mn–Cr alloy during isothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 826, p. 154144.
41. Yuan B., Li G., Guo M., Zhuang L. Fast age-hardening response of Al–Mg–Si–Cu–Zn–Fe–Mn alloy via coupling control of quenching rate and pre-aging. *Journal of materials research and technology*, 2021, vol. 14, pp. 1518–1531.
42. Yang Z., Jiang X., Zhang X. et al. Natural ageing clustering under different quenching conditions in an Al–Mg–Si alloy. *Scripta Materialia*, 2021, vol. 190, pp. 179–182.
43. Miesenberger B., Kozeschnik E., Milkereit B. et al. Computational analysis of heterogeneous nucleation and precipitation in AA6005 Al-alloy during continuous cooling DSC experiments. *Materialia*, 2022, vol. 25, p. 101538.
44. Xia C., Deng S., Ni C. et al. Study on laminar structure and process on high strength brazed aluminum alloy for heat exchangers. *Vacuum*, 2023, vol. 215, p. 112303.
45. Ma Y., Liu C., Miao K. et al. Effects of cooling rate and cryogenic temperature on the mechanical properties and deformation characteristics of an Al–Mg–Si–Fe–Cr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 947, p. 169559.
46. Yang M., Ruan Z., Lin H. et al. Quantified effect of quench rate on the microstructures and mechanical properties of an Al–Mg–Si alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 24, pp. 6753–6761.
47. Eskin D.G., Massardier V., Merle P. A study of high-temperature precipitation in Al–Mg–Si alloys with an excess of silicon. *Journal of materials science*, 1999, vol. 34, pp. 811–820.
48. Sbitneva S.V., Lukina E.A., Zaytsev D.V. Investigation of the features of the decomposition of a solid solution during aging of alloys of the Al–Mg–Si–Cu system. *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 18, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-14-20.
49. Kablov E.N., Dynin N.V., Benarieb I. et al. Promising aluminum alloys for brazed structures of aircraft equipment. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyenii*, 2021, no. 4, pp. 179–192.
50. Kutsal U., Arslan Y., Ozaydin O. et al. Heat Treatment Simulation of Aluminum Alloy Wheels and Investigation of Process Steps. *International Journal of Metalcasting*, 2024, vol. 18, no. 2, pp. 1556–1572.

Информация об авторах

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

Пучков Юрий Александрович, доцент, к.т.н., МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauman@bmstu.ru

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

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

Шумейко Регина Маратовна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Yuri A. Puchkov, Associate Professor, Candidate of Sciences (Tech.), Bauman Moscow State Technical University, bauman@bmstu.ru

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

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

Regina M. Shumeyko, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.09.2024.
The article was submitted 17.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 20.09.2024.

Научная статья

УДК 678.012:543.544.15:620.187.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ
ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ
В СРЕДЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА ТС-1
МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ,
МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

С.А. Пономаренко¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹

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

Аннотация. Представлены результаты анализа образцов термопластичного полиуретана в среде авиационного керосина ТС-1 в различных условиях. Результаты анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии позволяют предположить присутствие в образце компонентов с непрореагировавшими функциональными группами, позволяющими нивелировать воздействие разрушающих факторов в мягких условиях. Исследование комплексного влияния более жестких факторов с привлечением дополнительных методов анализа позволило более подробно оценить механизм разрушения материала и различные характеристики зон его разложения.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, молекулярная масса, микроструктурные исследования, микрофазовая структура, авиационный керосин, разрушающие факторы, длительное воздействие

Для цитирования: Пономаренко С.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование механизмов разрушения термопластичного полиуретана при длительном хранении в среде авиационного керосина ТС-1 методами гель-проникающей хроматографии, микроструктурного анализа и ИК-спектроскопии // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.

Scientific article

**INVESTIGATION OF DEGRADATION MECHANISMS
OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE BY STORAGE
AT LONG TIMES IN AVIATION KEROSENE TS-1
BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY, OPTIC AND SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY, AND FTIR SPECTROSCOPY**

S.A. Ponomarenko¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹

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

Abstract. The article presents the results of the analysis of thermoplastic polyurethane samples in aviation kerosene TS-1 under various conditions. The results of the analysis of samples by gel permeation chromatography suggest the presence in the sample of components with unreacted functional groups that allow to reduce the impact of degradation factors under mild conditions. The study of the complex influence of more active factors using additional methods of analysis allowed us to better estimate the mechanism of material degradation and various characteristics of its decomposition zone.

Keywords: *thermoplastic polyurethane, molecular weight, microstructural studies, microphase structure, aviation kerosene, degradation factors, long-time storage*

For citation: Ponomarenko S.A., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Investigation of degradation mechanisms of thermoplastic polyurethane by storage at long times in aviation kerosene TS-1 by gel permeation chromatography, optic and scanning electron microscopy, and FTIR spectroscopy. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.

Введение

По своим конструкционным и технологическим возможностям полиуретаны относятся к одним из наиболее универсальных полимерных материалов [1, 2]. Этот класс соединений отличается высокими физико-механическими характеристиками – широким диапазоном значений показателей твердости и эластичности, высокими значениями показателей прочности, износостойкости, сопротивления раздиру, маслобензостойкости и кислотостойкости, а также низкой истираемостью. Рабочий температурный диапазон полиуретанов значительно зависит от их состава и обычно находится в интервале от -45 до $+80$ °C [3–5].

Возможность использования при получении полиуретанов сырьевых компонентов различной структуры, в том числе олигомеров и блок-сополимеров, а также применения сшивающих агентов позволяет в широком диапазоне регулировать многие свойства конечных полимеров и значительно расширяет возможности их применения.

Благодаря комплексу важных характеристик и возможности их направленного регулирования, на основе полиуретанов можно получить практически все технические ценные полимерные материалы – каучуки и резины, герметики и заливочные компаунды, синтетические волокна, клеи и лакокрасочные покрытия, пенопласты и многие другие, широко используемые во многих отраслях промышленности, в том числе в авиационной, что в значительной степени носит характер государственной важности [6–8].

В последнее время в связи со сложностями при приобретении/производстве материалов со специальными свойствами и специфичностью условий работы многих деталей и узлов оборудования, а также необходимостью обеспечения длительного ресурса их эксплуатации следует отметить особую актуальность возможности направленного регулирования характеристик изделий, особенно в наукоемких и технологичных отраслях промышленности. При этом из-за сложной взаимосвязи свойств материалов от их состава и условий эксплуатации при разработке новых материалов часто требуется проводить большой перечень новых прикладных и фундаментальных исследований [9–11].

Применение любых материалов в значительной мере определяется их свойствами, т. е. возможностью реализации их наиболее ценных характеристик, поэтому использование полиуретанов более предпочтительно в условиях потенциально агрессивных сред (например, в среде масел или топлива) и при воздействии высоких физико-механических нагрузок в условиях отсутствия повышенных температур. Поэтому влияние высокой температуры и химической среды как основных разрушающих факторов, особенно в условиях длительного хранения, являются одними из наиболее важных факторов для оценки эксплуатационной устойчивости полиуретанов [12, 13].

Вместе с тем в настоящее время в открытой печати приведено незначительное количество научных трудов, посвященных исследованиям влияния разрушающих факторов на химический состав и структуру полиуретанов, поэтому исследование процессов их разрушения представляется актуальной задачей, позволяющей лучше оценить и в перспективе расширить возможности их применения.

При этом на практике использование большинства материалов предполагает относительно мягкие условия и заметный период их эксплуатации, поэтому наиболее перспективным представляется исследование механизмов разрушения исследуемых образцов до непригодного состояния в мягких условиях, не доводя их при этом до состояния полного разложения – например, при проведении термообработки и длительном хранении в потенциально слабокоррозионной среде (авиационном керосине ТС-1).

Из-за высоких значений показателей упругости и эластичности полиуретанов наиболее ожидаемым изменяемым параметром является химический состав образцов, поэтому в качестве метода исследований использовали метод гель-проникающей хроматографии, позволяющий определить фундаментальные характеристики полимерной основы материала. Слабоинтенсивный характер воздействия применяющихся факторов разрушения позволяет замедлить процессы разрушения полимерной фракции образцов и образование нерастворимых фракций, а также обеспечить более полную интерпретацию полученных результатов [14–18].

Отсутствие значительной механической нагрузки, высокие заявленные барьерные характеристики материала и показатели его химической стойкости, в том числе сшитый характер его полимерной матрицы, позволяют предположить, что воздействие исследуемых факторов будет сопровождаться преимущественно постепенным разрушением его полимерной основы с сохранением структуры поверхности материала [19, 20]. Вместе с тем с целью возможного практического применения представляется полезным также исследование комплексного влияния нескольких разрушающих эксплуатационных факторов в более жестких условиях для достижения более заметного разрушения материала и его последующего изучения различными методами для получения более точной оценки эксплуатационной устойчивости материала и наиболее полной картины происходящих процессов его разрушения [21].

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния термической обработки термопластичного полиуретана на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира и 1,4-бутандиола при его хранении в керосине ТС-1 в мягких условиях, а также комплексного воздействия факторов термической обработки и присутствия металла при его хранении в керосине ТС-1 с целью возможного доведения материала до непригодного состояния и его характеризации (оценки молекулярно-массовых характеристик, структуры поверхности и функционально-группового состава, типичных для зон разрушения материала) методами гель-проникающей хроматографии, оптической и сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

Материалы и условия эксперимента

В качестве исследуемого материала выбран термопластичный полиуретан (далее – образец ТПУ), полученный на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира (на основе адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола) и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи, характеризующийся сшитой полимерной матрицей с рабочей температурой, не превышающей 80 °C [22–24].

Выбор материала обусловлен широким температурным интервалом его эксплуатации и высокими физико-механическими характеристиками, а также возможностью регулирования структуры, свойств и переработки разными методами – литьем под

давлением, экструзией или методом 3D-печати. Присутствие в составе ТПУ сложноэфирных функциональных групп способствует его повышенным прочностным характеристикам и износостойкости, по сравнению с материалами ТПУ на основе простых эфиров. При этом показатели эластичности и стойкости к гидролизу несколько уменьшаются [25, 26].

Из-за высокой универсальности и технологичной сложности получения материала области его применения во многом ограничены наукоемкими и технологичными отраслями – материал предназначен для изготовления комплектующих изделий в машиностроении, а также материалов общего применения – манжет, втулок, прокладок, а также листов и шлангов, в том числе для работы в топливных средах. Эксплуатация материала предполагается в условиях отсутствия воздействия низких или высоких температур, а также высокой влажности и агрессивных сред [26–29].

В качестве слабоинтенсивных факторов разрушения полиуретанов исследовали влияние термообработки и длительного хранения в среде авиационного керосина ТС-1. Выбор керосина ТС-1 в качестве иммерсионной среды, с одной стороны, обусловлен его частым использованием в авиационной промышленности в качестве топлива и потенциальным использованием термопластичных полиуретанов в качестве материалов для изготовления и заполнения пластиковых баков для топлива при разворачивании полевых аэродромов, а с другой – его низкой коррозионной активностью, в частности, регламентируемой требованиями ГОСТ 10227–2013 по показателям «изменение цвета медной пластинки после выдерживания в среде керосина» и «содержание кислот в мг на 100 г образца» [7, 30].

Коррозионная активность керосина ТС-1 предположительно обусловлена присутствием входящих в его состав различных присадок [31] и примесей, действие которых может значительно усиливаться за счет высокого содержания ароматических (до 25 %) и нафтеновых (до 50 %) углеводородов, также входящих в состав керосина и приводящих к заметному набуханию полиуретанов и ухудшению их физико-механических характеристик [32, 33].

Для оценки влияния температуры на молекулярно-массовые характеристики полимерной фракции образца проводили его термообработку при 100 °С в течение 15 ч в среде авиационного керосина ТС-1. Выбор более жестких условий (влияние температуры и топлива), по сравнению с максимально допустимыми для длительной эксплуатации материала ($T_{\max} = 80$ °С), обусловлен необходимостью достижения заметных изменений его молекулярно-массовых характеристик для подтверждения деградации материала и последующей оценки его устойчивости к влиянию вышеуказанных факторов.

После охлаждения пробы часть образца отбирали и проводили его длительную сушку на воздухе в течение двух недель при комнатной температуре с последующими растворением в диоксане и проведением анализа.

Оставшуюся часть образца оставляли в керосине ТС-1 на длительное хранение в течение ~1 мес. для оценки его топливостойкости. Проведение термообработки образца до его длительного хранения в керосине ТС-1 обусловлено попытками увеличения проницаемости образца для интенсификации процессов деградации его полимерной матрицы и получения более значимых результатов. После завершения обработки керосином ТС-1 проводили сушку образца на воздухе в течение 5 мин при комнатной температуре (для удаления легколетучих компонентов керосина ТС-1) с последующими растворением в диоксане и проведением анализа.

Для дополнительной оценки влияния фактора длительного хранения также хранили образец исходного ТПУ в виде раствора в диоксане, с последующим проведением его анализа.

Для достижения более заметного разложения образца, потенциально сопровождающегося заметным изменением структуры его поверхности, также дополнительно проводили оценку комплексного влияния разрушающих факторов в более жестких условиях с использованием методов, чувствительных к изменению структуры и состава полимерной матрицы образцов. Для этого проводили длительную термообработку исследуемого образца ТПУ при 100 °С в течение 1 недели в герметичном термосе с внутренней поверхностью из нержавеющей стали, заполненном керосином ТС-1. Полученные образцы исследовали методами гель-проникающей хроматографии, оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также ИК-спектроскопии [34–37].

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

Методы исследований

Выбор метода гель-проникающей хроматографии для проведения анализа образцов ТПУ для исследования влияния вышеуказанных факторов обусловлен растворимостью полимера или его основной полимерной фракции в некоторых типичных органических растворителях – например, простых эфирах (тетрагидрофуран, диоксан), его высокой молекулярной массой и фундаментальным характером молекулярно-массовых характеристик, рассчитываемых с помощью этого метода [14–18]. Одним из ключевых преимуществ при анализе полиуретанов методом гель-проникающей хроматографии также является их относительная «чистота», т. е. для их получения, переработки и регулирования свойств конечных продуктов обычно не используют большое количество специальных добавок.

Это позволяет получить достаточно «чистую» хроматограмму в области выхода низкомолекулярных соединений, что можно использовать для более точного определения молекулярно-массовых характеристик анализируемых образцов и лучшей интерпретации полученных данных.

Анализ проводили с использованием системы последовательно соединенных хроматографических колонок для гель-проникающей хроматографии с диапазоном определяемых молекулярных масс 100–600000 Да. В качестве подвижной фазы использовали диоксан. Анализ образцов проводили после их растворения (экстрагирования) в диоксане при температуре 60 °С в течение 1 ч при периодическом взбалтывании. Перед проведением анализа образцы фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для регистрации хроматограмм использовали рефрактометрическое детектирование (также для подтверждения и уточнения выводов использовали ультрафиолетовое детектирование), калибровку хроматографической системы проводили с использованием полистирольных стандартов молекулярной массы. Для повышения точности получаемых результатов анализ образцов методом гель-проникающей хроматографии проводили с использованием добавок антрацена в растворе образцов в качестве внутреннего стандарта. Разметку пиков высокомолекулярной фракции на хроматограммах осуществляли путем опускания перпендикуляра на базовую линию в положениях, одинаково удаленных от положений их (пиков) максимумов (для дополнительного повышения точности расчетных данных).

Для проведения микроструктурных исследований образцы полиуретана приклеивали к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа с помощью токопроводящего клея на основе углерода. Поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке, что позволило выявить тонкую структуру материала. Для снятия электрических зарядов и исключения возможных термических повреждений от воздействия пучка электронов, а также для увеличения вторичной электронной эмиссии при исследовании образцов полиуретана в сканирующем электронном микроскопе их поверхности металлизировали в установке вакуумной металлизации.

Микроструктурные исследования поверхностей образцов полиуретана проводили с помощью оптического микроскопа в режиме светлого поля при увеличениях $\times(100\text{--}200)$ и сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 400$ до $\times 20000$.

Результаты исследований микроструктуры базируются на предложенной ранее гипотезе строения полимеров, согласно которой они образованы изотропной легко деформируемой дисперсионной средой, «наполненной» частицами микродисперсной фазы. Необходимо отметить, что микроструктура многих полимеров, образуемая на стадиях синтеза и переработки, в результате молекулярно-массового расслоения образует непрерывную молекулярно-дисперсную среду, в которой распределены коллоидные частицы дисперсной фазы размерами 100–300 нм и более. Дисперсные частицы и их агрегаты микрофазовой структуры сравнительно легко деформируются под действием механических напряжений и повышенной температуры [19, 36, 38–40].

Исследование функционально-группового состава образцов проведено на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием при помощи приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне электромагнитного излучения от 4000 до 450 см^{-1} по ГОСТ Р 57941–2017 [41].

Результаты и обсуждение

Оценка влияния термообработки и длительного хранения образцов

Молекулярно-массовое распределение (экстрактов) образцов до и после воздействия термообработки и длительного хранения в диоксане и керосине ТС-1, рассчитанное на основе полученных хроматограмм, приведено на рис. 1.

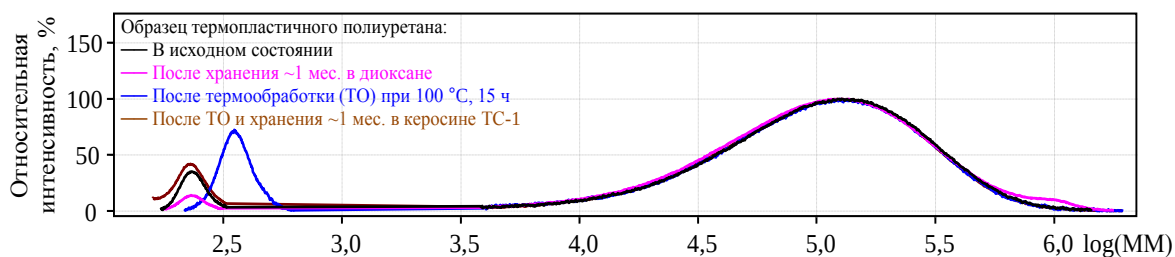


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение для образцов термопластичного полиуретана до и после длительного хранения при различных условиях, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, при использовании рефрактометрического детектирования (ММ – молекулярная масса, Да)

Как можно увидеть, на хроматограммах всех образцов присутствуют пики высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов, при этом профиль и молекулярно-массовое распределение для высокомолекулярных фракций различных образцов практически не отличаются, в то время как основные отличия наблюдаются в низкомолекулярной области. Так, на хроматограммах образца в исходном состоянии, а также образцов после длительного хранения в диоксане и керосине ТС-1 можно заметить присутствие пика низкомолекулярного соединения с молекулярной массой, соответствующей максимуму хроматографического пика – $M_p \approx 230$ Да (далее – соединение 1). Достаточно высокая интенсивность этого пика ($\sim 9,5\%$ от площади пика основной полимерной матрицы исходного образца) и его положение на хроматограммах образцов позволяют предположить, что он относится к одному из основных исходных компонентов для получения образца ТПУ – в частности, 1,4-бутандиолу. При этом более высокую расчетную молекулярную массу (по полистиролу) можно объяснить повышенной полярностью 1,4-бутандиола и наличием гидроксильных групп, приводящих к уменьшению времени удерживания пика этого соединения.

Необходимо отметить, что область выхода пиков низкомолекулярных соединений (ориентировочно с $M_p \leq 1000$ Да) считается проблемной для расчета молекулярно-массовых характеристик образцов, преимущественно из-за возможного изменения чувствительности сигнала детектора в области низких значений молекулярных масс, выхода в ней компонентов подвижной фазы и повышенной чувствительности рассчитываемых молекулярно-массовых характеристик к сигналам в этой области [42].

Уменьшение интенсивности пика этого соединения на хроматограмме образца после хранения в диоксане в течение ~ 1 мес. (по сравнению с данными для исходного образца), по-видимому, можно объяснить присутствием в исходном образце непрореагировавших изоцианатных групп (находившихся в кинетически затрудненном для взаимодействия положении) и их постепенным взаимодействием с 1,4-бутандиолом по мере хранения образца. Сопоставимые значения интенсивностей пика соединения 1 для образца после длительного хранения в керосине ТС-1 (по сравнению с исходным образцом) предположительно также обусловлены плохой совместимостью 1,4-бутандиола с керосином ТС-1, слабым набуханием образца и предполагаемым нахождением реакционноспособных групп в кинетически затрудненном положении.

Отметим, что на хроматограмме образца после термообработки в керосине ТС-1 при 100°C в течение 15 ч, напротив, присутствия этого пика не наблюдалось, при этом в низкомолекулярной области можно отметить наличие пика другого хроматографического соединения с $M_p \approx 350$ Да (далее – соединение 2). Отсутствие пика соединения 1, с учетом предполагаемой незначительной проницаемости образца ТПУ компонентами керосина ТС-1, в сочетании с присутствием пика этого компонента в исходном образце и образце после длительного хранения в керосине ТС-1 позволяет предположить взаимодействие соединения 1 с полимерной матрицей образца при его термообработке с образованием соединения 2. С учетом химического состава образца ТПУ и времени удерживания пика соединения 2 на хроматограмме представляется наиболее вероятным, что пик соединения 2 относится к циклическому диэфиру 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты. Соответственно, если рассматривать соединения 1 и 2 как разные формы нахождения свободного 1,4-бутандиола в образце, то при последующем хранении образца ТПУ в керосине ТС-1 соединение 2 постепенно переходит в более термодинамически устойчивую форму – соединение 1, предположительно из-за напряженного состояния молекулы соединения 2.

Похожий характер профилей молекулярно-массового распределения для образцов ТПУ в области выхода высокомолекулярной фракции позволяет подтвердить незначительную интенсивность воздействия вышеуказанных факторов и предположить, что переходы между соединениями 1 и 2 происходят в ограниченном объеме образца с участием небольшого числа молекул высокомолекулярной фракции (с различной молекулярной массой) путем различных перегруппировок, без заметного разрушения полимерной матрицы образца. Это предположение можно подтвердить сопоставлением профилей хроматограмм образцов при использовании ультрафиолетового детектирования, характеризующегося более высокой чувствительностью и более низкими шумовыми сигналами по сравнению с рефрактометрическим детектированием (рис. 2).

Можно также отметить, что термообработка образца ТПУ в керосине (при 100°C в течение 15 ч) приводит к едва заметному уменьшению молекулярно-массовых характеристик его высокомолекулярной фракции (смещению пика в низкомолекулярную область). При этом наблюдается увеличение высоты пика высокомолекулярной фракции, которое предположительно обусловлено частичным взаимодействием остаточных количеств 1,4-бутандиола с непрореагировавшими изоцианатными группами (ультрафиолетовое поглощение образца преимущественно обусловлено входящими в его состав ароматическими фрагментами). Хранение образца ТПУ в диоксане сопровождается незначительным уширением пика его высокомолекулярной фракции

с частичным гидролизом и образованием более высокомолекулярной фракции, причем уменьшение общей площади пиков при рефрактометрическом (на ~10 %) и ультрафиолетовом детектировании позволяет предположить, что часть образующейся более высокомолекулярной фракции нерастворима. Хранение образца ТПУ в керосине ТС-1 после проведения термообработки также сопровождается незначительным уширением пика его высокомолекулярной фракции с частичным гидролизом и образованием более высокомолекулярной фракции, менее заметным по сравнению с хранением образца исходного ТПУ в диоксане. Меньшую интенсивность процессов при хранении образца в керосине ТС-1 можно объяснить отсутствием его растворимости и высокими барьерными характеристиками. При хранении в керосине ТС-1 наблюдаемое уменьшение общей площади пиков на хроматограмме образца (на ~15,5 %) предположительно обусловлено частичной сорбцией компонентов керосина ТС-1 и их неполным удалением при сушке образца.

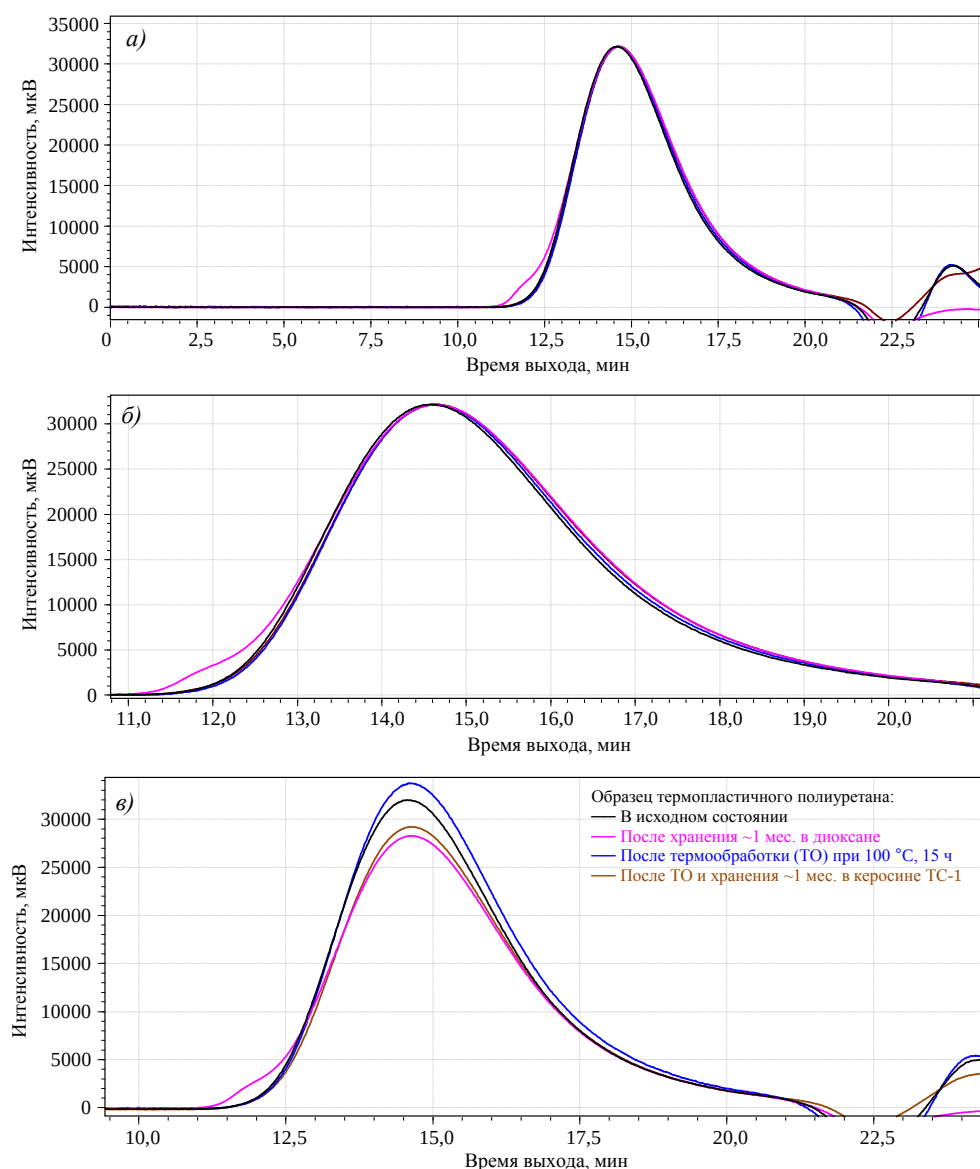


Рис. 2. Хроматограммы образцов термопластичного полиуретана до и после термообработки и хранения в диоксане и керосине ТС-1, нормированные по высоте основного пика (а, б) и общему содержанию введенного образца (на 1,03 г/л, в) при использовании ультрафиолетового детектирования при длине волны 290 нм (объем ввода пробы 5 мкл)

Таким образом, по результатам исследования образцов ТПУ до и после проведения термообработки и последующего хранения в керосине ТС-1, а также образца ТПУ после хранения в диоксане можно предположить присутствие в нем остаточных количеств 1,4-бутандиола и непрореагировавших изоцианатных групп, что объясняется высокими вязкостью и барьерными характеристиками материала. Проведение термообработки образца и его хранения сопровождается процессами взаимодействия остаточных количеств 1,4-бутандиола с непрореагировавшими изоцианатными группами и полимерной матрицей образца (например, сложноэфирными группами) с процессами частичного гидролиза, сшивки и образования низкомолекулярного продукта – циклического диэфира 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты, устойчивого при повышенных температурах. Происходящие при этом перегруппировки, по-видимому, отличаются незначительной интенсивностью и не приводят к заметному разрушению полимерной матрицы образца в классическом понимании этого процесса.

Оценка комплексного действия разрушающих факторов

Молекулярно-массовое распределение экстрактов образцов до и после комплексного воздействия факторов, рассчитанное на основе полученных хроматограмм, показано на рис. 3.

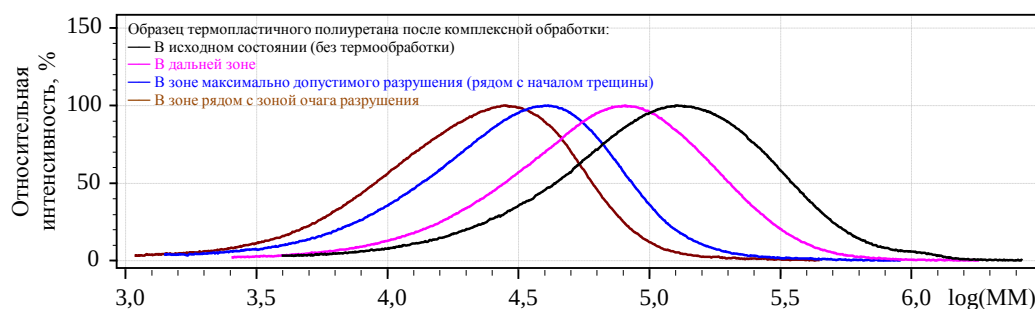


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение для образцов термопластичного полиуретана до и после разрушения в условиях влияния комплексного действия факторов, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, при использовании рефрактометрического детектирования (ММ – молекулярная масса, Да)

Более жесткие условия при термообработке и длительном хранении материала в керосине ТС-1 позволили добиться его более заметного разрушения, идентифицируемого как методом гель-проникающей хроматографии, так и методами микроструктурного анализа. Значительная зона коррозии позволила выделить некоторые зоны разрушения (область очага разрушения, допустимая зона разрушения (положение окончания трещин), область после экспозиции), отобрать образцы на границах зон (со стороны менее поврежденного материала), проанализировать их и сопоставить полученные результаты с характеристиками для исходного образца.

В частности, по результатам анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии, молекулярные массы максимумов пиков для образцов, отобранных на границах зон очага повреждения, максимально допустимой области разрушения и «обычной» области материала, расположенной вдали от зоны разрушения, после проведения термообработки уменьшаются в 4,48; 3,11 и 1,57 раза соответственно (соответствующие значения M_p равны 28370; 40910 и 80910 Да), по сравнению с характеристиками для исходного материала (127040 Да). Значения среднечисловой молекулярной массы пика полимерной фракции M_n для тех же образцов изменяются практически аналогично — их уменьшение составило 4,90; 3,47 и 1,52 раза соответственно (соответствующие значения M_n равны 12540; 17690 и 40510 Да), по сравнению с характеристиками для исходного материала (61410 Да).

Как можно увидеть, полученные результаты позволяют оценить коррозионную активность условий термообработки, «повышающие» коэффициенты для очага и зоны максимально допустимой области разрушения, а также в грубом приближении оценить эксплуатационную устойчивость материала данного состава в исследуемых условиях.

Наблюдаемое уменьшение молекулярно-массовых характеристик образцов ТПУ в результате комплексного воздействия факторов предположительно обусловлено гидролизом присутствующих в образце функциональных групп. Судя по химическому составу его компонентов, основными химическими группами в составе образца ТПУ являются уретановые и сложноэфирные функциональные группы. Результаты проведенных исследований позволяют также предположить присутствие в образце остаточных изоцианатных и гидроксильных функциональных групп. Для уточнения механизма гидролиза проведены исследования образцов ТПУ до и после комплексного воздействия факторов методом ИК-спектроскопии, а также измерено значение показателя pH водной среды, контактирующей с образцами.

Показано, что комплексное воздействие исследуемых факторов приводит к уменьшению pH водной среды, контактирующей с образцами, со значения $\sim 7,45$ до $\sim 5,5$, что свидетельствует о появлении кислотных групп – предположительно за счет гидролиза сложноэфирных функциональных групп. Полученные ИК-спектры образцов (рис. 4) отличаются незначительно – для образца после комплексного воздействия факторов характерна более низкая интенсивность полос поглощения при длинах волн ~ 2928 и 1223 см^{-1} . Указанные полосы предположительно относятся к метиленовым – CH_2 – и эфирным группам $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}-$ (в составе сложноэфирных групп), что, по-видимому, подтверждает предположение о постепенном гидролизе сложноэфирных групп и частичном вымывании образующихся продуктов [43].

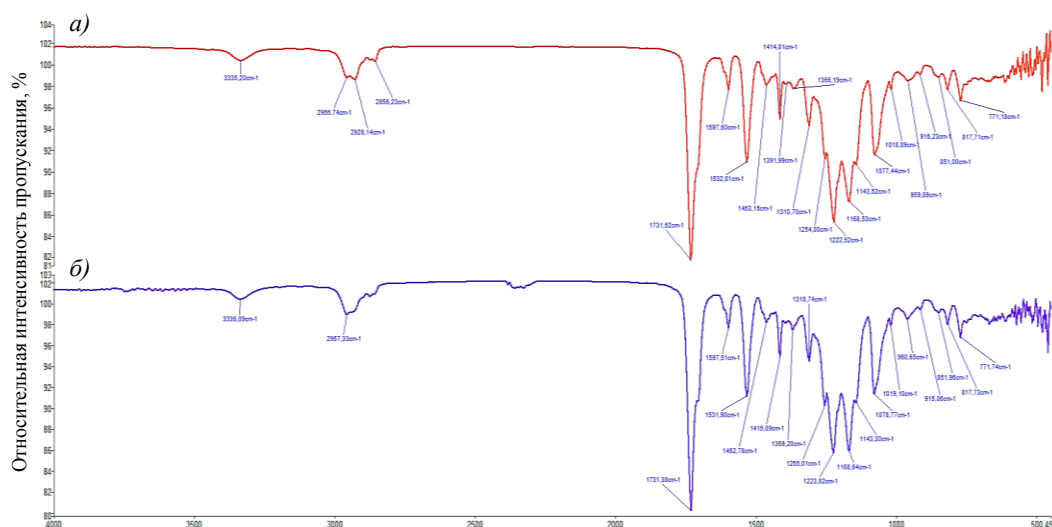


Рис. 4. Инфракрасные спектры образцов до (а) и после (б) комплексного воздействия факторов

Визуальный осмотр поверхности исходного полиуретана не выявил в материале дефектов в виде включений и изменения цвета; микроструктурные исследования также не выявили в структуре дефектов в виде трещин, включений и загрязнений (рис. 5, а; рис. 6, а, б). Материал имеет однородную двухфазную структуру с характерной после проведенной пробоподготовки структурой поверхности (рис. 6, а, б).

Вместе с тем в результате комплексного воздействия факторов необходимо отметить образование визуально заметного точечного поверхностного дефекта темного цвета размером 1,5 мм с расходящимися трещинами (рис. 5, б–г; рис. 6, в, г; рис. 7 и 8). Области вблизи и вдали от темного включения покрыты сеткой микротрещин (рис. 5, б–г; рис. 6, в, г; рис. 7). На полученных микрофотографиях темного включения установлено, что

включение имеет рыхлую структуру и состоит из мелких частиц неправильной формы (рис. 7 и 8). Следует отметить, что в зоне включения практически отсутствуют микро-трещины и обнаружены единичные микропоры (рис. 8).

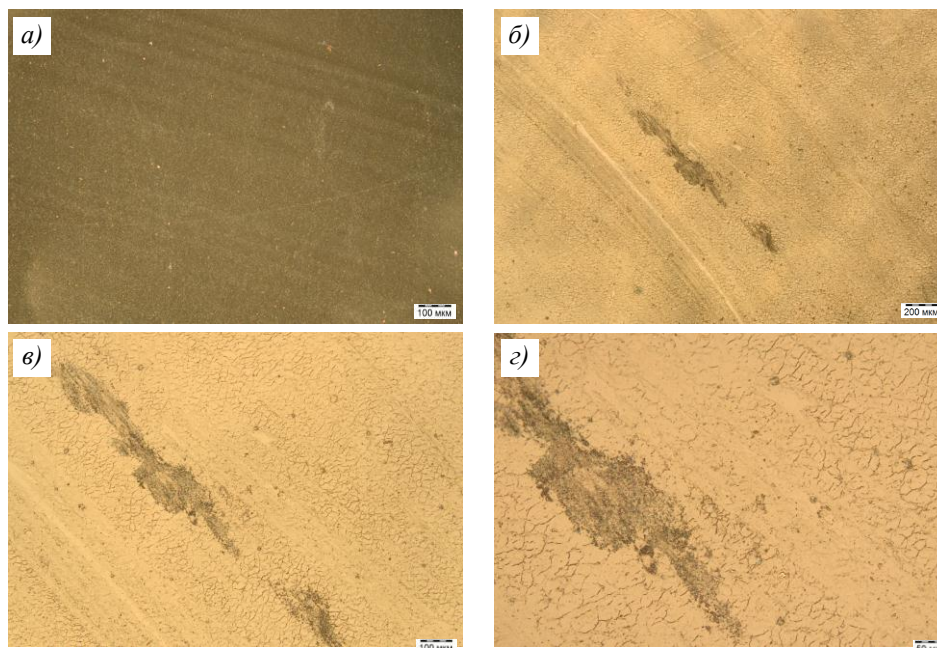


Рис. 5. Оптические фотографии (*а, в* – $\times 100$; *б* – $\times 50$; *з* – $\times 200$) поверхностей термопластичного полиуретана в исходном состоянии (*а*) и после старения – общий вид участка с темным включением (*б*), а также с темным включением и растрескиванием материала (*в, з*)

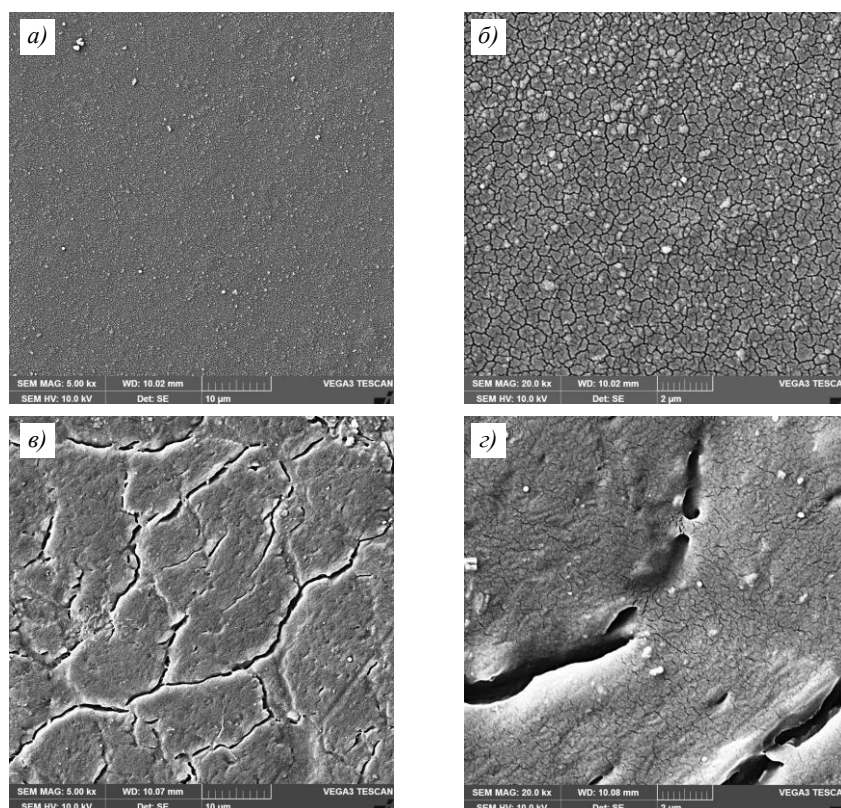


Рис. 6. Микроструктуры (*а, в* – $\times 5000$; *б, з* – $\times 10000$) поверхности термопластичного полиуретана в исходном состоянии (*а, б*) и после старения (*в, з*)

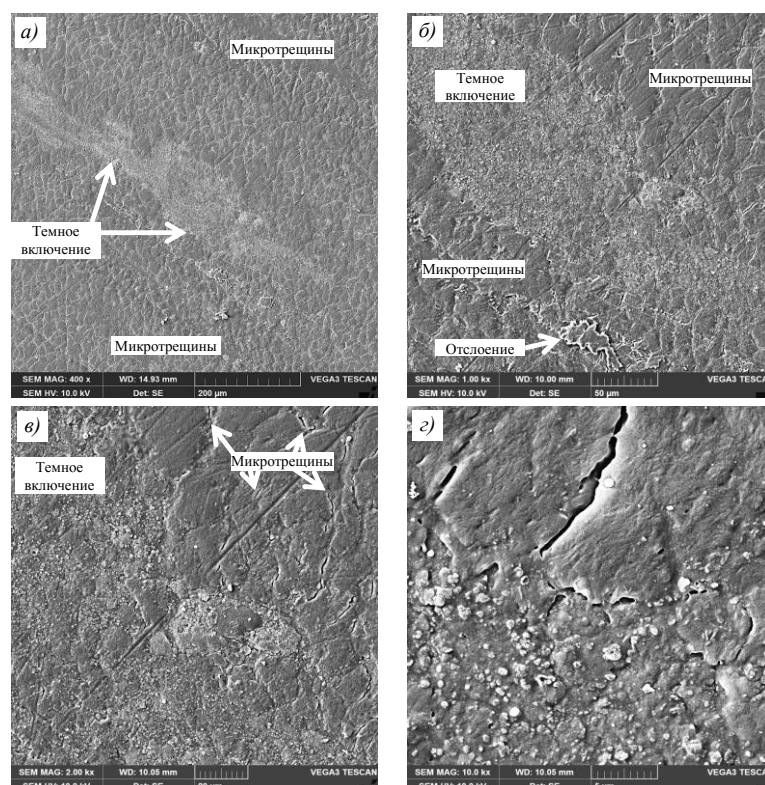


Рис. 7. Микроструктуры ($a - \times 400$; $b - \times 1000$; $c - \times 2000$; $d - \times 10000$) термопластичного полиуретана с темным включением (см. рис. 5, $b-d$) и сеткой микротрещин (a, b), а также граница раздела включения и микротрещин (c, d)

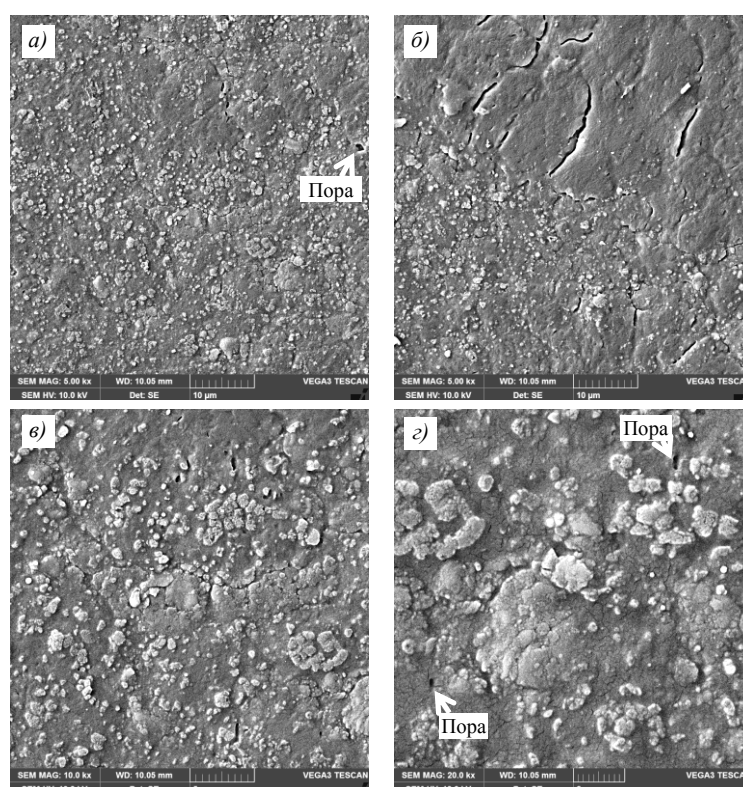


Рис. 8. Микроструктуры ($a, b - \times 5000$; $c - \times 10000$; $d - \times 20000$) термопластичного полиуретана с рыхлой структурой темного включения и микропорой (a), границей раздела включения и микротрещин (b), а также структурами темного включения (c) и темного включения с микропорами (d)

Образование дефекта предположительно связано с коррозией материала в месте контакта с металлическим дном термоса при проведении термообработки – например, за счет хорошей адгезии к металлу в процессе термообработки образец полиуретана мог приклеиться ко дну термоса. Также представляется возможным образование коррозии в одном из мест нахождения внутренних дефектов в материале в сочетании с незначительной физико-механической нагрузкой, приложенной к образцу при его удалении из термоса после проведения термообработки.

Заключения

Полученные результаты позволяют предположить присутствие в исходном образце непрореагировавших изоцианатных групп и 1,4-бутандиола, что, по-видимому, обусловлено высокими барьерными характеристиками самого материала и сшитым характером его структуры. С одной стороны, высокая реакционная способность этих функциональных групп значительно ограничена вышеуказанными причинами, а с другой – постепенно реализуется путем процессов сшивки/разрушения материала. Наблюдаемое при этом практическое постоянство молекулярно-массовых характеристик основной полимерной фракции материала до и после его хранения, по-видимому, позволяет предположить некоторый баланс между этими процессами, в целом подтверждает высокий ресурс материала ТПУ в условиях слабоинтенсивных факторов разрушения и соответствует справочной информации о высокой топливостойкости материала ТПУ.

Вместе с тем необходимо отметить значительное разрушение образца после комплексного воздействия факторов высокой температуры, длительного периода экспозиции и присутствия металлической поверхности, причем последний предположительно является одним из ключевых параметров. Значительное ускорение процессов разложения могло во многом иметь каталитическую природу (например, могло быть обусловлено возможным присутствием в образце солей переходных металлов) и быть обусловлено присутствием дефектов на внутренней металлической поверхности резервуара, используемого для проведения исследований [44].

Достаточно интенсивное разрушение материала при комплексном воздействии факторов позволило достичь его разрушения до визуально непригодного состояния, с помощью различных методов оценить характеристики зоны его максимально допустимого разложения (в частности, показатели молекулярно-массового распределения и pH водной вытяжки) и предложить механизм разрушения материала за счет постепенного гидролиза сложноэфирных групп с частичным вымыванием образующихся соединений.

Оцененные критические значения этих параметров с учетом многих влияющих факторов (температура, содержание активного реагента, добавка катализатора и т. п.) в перспективе могут быть использованы для проведения ускоренных испытаний материала и оценки срока его службы, а также для оценки в первом приближении остаточного срока службы уже использованного материала. Тем не менее для более точной оценки необходимо больше информации по влиянию основных действующих разрушающих факторов на характеристики материала, в том числе учет его возможных дефектов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: А.Г. Загоре, Е.Ю. Головиной, Л.В. Соловьянчик и Н.Г. Павлюкович за проведенные исследования и технические консультации.

Список источников

1. Мазурин В.Л. Полиуретан как конструкционный материал XXI века // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2013. № 2 (171). С. 165–170.

2. Кузнецов Д.А. Сегментные полиуретан-имидные сополимеры, содержащие ароматические и алифатические блоки: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2022. 124 с.
3. Горбунова М.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы // Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б. 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347.
4. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
5. Шильникова Н.В. Разработка технологий получения композиционных материалов на основе полиуретанов и натуральной пробки: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2002. 142 с.
6. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7–17.
7. Дедов А.В., Колотилин Д.В., Рыбаков Ю.Н. Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина // Пластические массы. 2021. № 9–10. С. 45–47.
8. Жданов А.В. Анализ современных технологий изготовления ИЖС пульсирующего типа // Биотехносфера. 2011. № 4 (16). С. 35–37.
9. Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
10. 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.
11. 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.
12. Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 10–23.
13. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 163 с.
14. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. № 83 (4). С. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers // Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. Meyers R.A. Chichester: Wiley, 2000. P. 8008–8034.
16. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes // Nanoscience and Nanoengineering. 2013. No. 1 (3). P. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation // International Journal of polymer analysis and characterization. 1997. Vol. 4 (5). P. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Новиков В.У., Козицкий Д.В., Деев И.С., Иванова В.С., Кобец Л.П. Мультифрактальный анализ структуры полиметилметакрилата, исследованной методом растровой электронной микроскопии // Пластические массы. 2001. № 1. С. 7–9.
20. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers // Review of Scientific Instruments. 1991. No. 62. P. 1620–1623.
22. Термопластичный полиуретан // НПФ «Витур»: офиц. сайт. URL: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (дата обращения: 26.08.2024).
23. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review) // Molecules. 2024. No. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
24. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
25. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение фундаментальных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
26. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU) // HUNTSMAN. URL: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (дата обращения: 26.08.2024).
27. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Старостина И.В., Сапего Ю.А. Исследование путей совмещения полиуретановых термопластов с фторполимерами // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
28. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н., Чириков С.И. Структура и оценка применимости термопластичных эластомеров для технических средств перекачки и хранения топлива // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 11 (41). С. 84–88.
29. Производство изделий из полиуретана. Авиация и ракетостроение. Справочная информация // НПУ-системы: офиц. сайт. URL: <https://npu-systems.ru/proizvodstvo-poliuretana/aviation-and-rocket-science-polyurethane> (дата обращения: 26.08.2024).
30. ГОСТ 10227–2013. Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
31. Реактивные топлива (присадки к реактивным топливам) // ГК «Нектон Сиа»: офиц. сайт. URL: [https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_\(prisadki_k_reaktivnym_toplivam\)/](https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_(prisadki_k_reaktivnym_toplivam)/) (дата обращения: 26.08.2024).
32. Все о керосине ТС-1 // Торгово-производственная компания «ТехноХимЭкспорт»: офиц. сайт. URL: <https://him-eksport.ru/info/articles/statia-o-kerosine-TS-1/> (дата обращения: 26.08.2024).
33. Химическая устойчивость полиуретана и термопластичного полиуретана // СПТ: офиц. сайт. URL: <https://esfonta.ru/index.php/poleznaya-informatsiya/khimicheskaya-ustojchivost-poliuretanov-i-tpu> (дата обращения: 26.08.2024).
34. Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А., Кавун Н.С., Кобец Л.П., Никишин Е.Ф. Влияние атмосферных факторов и механических напряжений на микроструктурные особенности разрушения полимерных композиционных материалов // В сб. докл. VII науч. конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон–2008». М., 2008. С. 279–286.
35. 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.
36. Куршев Е.В., Лонский С.Л., Мекалина И.В. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности органического стекла в полусухом и субтропическом климате // Труды ВИАМ. 2022. № 3 (109). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
37. Zhang Y. A spectroscopic study of the degradation of polyurethane coil coatings: dissertation PhD. London: Queen Mary University of London, 2012. 227 p.

38. Деев И.С., Куклин Э.А. Особенности формирования микрофазовой структуры полиметил-метакрилатных органических стекол и ее изменений в условиях старения // Материаловедение. 2014. № 4. С. 43–50.
39. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
40. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура эпоксидных матриц // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 3–8.
41. ГОСТ Р 57941–2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ. М.: Стандартинформ. 2017. 24 с.
42. ГОСТ Р 57268.3–2016 (ИСО 16014-3:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
43. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М., 2012, 54 с.
44. Moroi G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2004. Vol. 71 (2). P. 485–500.

References

1. Mazurin V.L. Polyurethane as a structural material of the 21st century. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 2 (171), pp. 165–170.
2. Kuznetsov D.A. *Segmented polyurethane-imide copolymers containing aromatic and aliphatic blocks*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). St. Petersburg, 2022, 124 p.
3. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Modern achievements in the field of production and use of thermoplastic partially crystalline polyurethanes with shape memory effect. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: B*, 2020, vol. 62, no. 5, pp. 323–347.
4. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeeva L.M. *Structure and properties of polyurethanes*. Kiyv: Naukova Dumka, 1970, 279 p.
5. Shilnikova N.V. *Development of technologies for obtaining composite materials based on polyurethanes and natural cork*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Kazan, 2002, 142 p.
6. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
7. Dedov A.V., Kolotilin D.V., Rybakov Yu.N. Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 9–10, pp. 45–47.
8. Zhdanov A.V. Analysis of modern technologies for the manufacture of pulsed-type individual housing construction. *Biotekhnosfera*, 2011, no. 4 (16), pp. 35–37.
9. Chaykun A.M., Sergeyev A.V., Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
10. Kablov E.N. The role of fundamental research in creating new generation materials. *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
11. Kablov E.N. The role of chemistry in creating new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg, 2016, pp. 25–26.
12. Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D. Thermal and thermo-oxidative degradation of polyurethanes: mechanisms, influencing factors, and basic methods for increasing thermal stability. Review based on materials from domestic and foreign publications. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 14, pp. 10–23.
13. Gallyamov A.A. *Structure, properties and application of polyurethane degradation products by di- and polyamines*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ekaterinburg, 2016, 163 p.

14. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: application possibilities in the aviation industry (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. Meyers R.A. Chichester: Wiley, 2000, pp. 8008–8034.
16. Shimkin A.A., Ponomarenko S.A., Mukhametov R.R. Study of the curing process of diphthalonitrile binder. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes. *Nanoscience and Nanoengineering*, 2013, no. 1 (3), pp. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation. *International Journal of polymer analysis and characterization*, 1997, vol. 4 (5), pp. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Novikov V.U., Kozitsky D.V., Deev I.S., Ivanova V.S., Kobets L.P. Multifractal analysis of the structure of polymethyl methacrylate studied by scanning electron microscopy. *Plasticheskie massy*, 2001, no. 1, pp. 7–9.
20. Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.
21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers. *Review of Scientific Instruments*, 1991, no. 62, pp. 1620–1623.
22. *Thermoplastic polyurethane*. Available at: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (accessed: August 26, 2024).
23. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review). *Molecules*, 2024, no. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
24. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
25. 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: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
26. *A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)*. Available at: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (accessed: August 26, 2024).
27. Petrova G.N., Perfilova D.N., Starostina I.V., Sapogo Yu.A. Research of ways of combination polyurethane thermoplastics with fluoropolymers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
28. Kornev V.A., Rybakov Yu.N., Chirikov S.I. Structure and applicability assessment of thermoplastic elastomers for technical means of pumping and storing fuel. *Problemy sovremennoy nauki i obrazovaniya*, 2015, no. 11 (41), pp. 84–88.
29. *Production of polyurethane products. Aviation and rocket science. Reference information*. Available at: <https://npu-systems.ru/proizvodstvo-poliuretana/aviation-and-rocket-science-polyurethane> (accessed: August 26, 2024).
30. State Standard 10227–2013. *Jet fuel. Technical conditions*. Moscow: Standartinform, 2014, 14 p.
31. *Jet fuels (additives to jet fuels)*. Available at: [https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_\(prisadki_k_reaktivnym_toplivam\)/](https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_(prisadki_k_reaktivnym_toplivam)/) (accessed: August 26, 2024).
32. *All about kerosene TS-1*. Available at: <https://him-eksport.ru/info/articles/statia-o-kerosine-TS-1/> (accessed: August 26, 2024).

33. *Chemical resistance of polyurethane and thermoplastic polyurethane*. Available at: <https://esfonta.ru/index.php/poleznaya-informatsiya/khimicheskaya-ustojchivost-poliuretanov-i-tpu> (accessed: August 26, 2024).
34. Kablov E.N., Deev I.S., Efimov V.A., Kavun N.S., Kobets L.P., Nikishin E.F. Influence of atmospheric factors and mechanical stresses on microstructural features of destruction of polymer composite materials. *VII Scientific Conference on Hydroaviation «Gidroaviasalon-2008»*. Moscow, 2008, pp. 279–286.
35. 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.
36. Kurshev E.V., Lonskii S.L., Mekalina I.V. Influence of long climatic aging on microstructure of surface of organic glass in semi-arid and subtropical climate. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
37. Zhang Y. *A spectroscopic study of the degradation of polyurethane coil coatings*: dissertation PhD. London: Queen Mary University of London, 2012, 227 p.
38. Deev I.S., Kuklin E.A. Features of the formation of the microphase structure of polymethyl methacrylate organic glasses and its changes under aging conditions. *Materialovedenie*, 2014, no. 4, pp. 43–50.
39. Deev I.S., Kobets L.P. Structure formation in filled thermosetting polymers. *Kolloidnyy zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
40. Deev I.S., Kobets L.P. Microstructure of epoxy matrices. *Mechanics of composite materials*, 1986, no. 1, pp. 3–8.
41. State Standard R 57941–2017. *Polymer composites. Infrared spectroscopy. Qualitative analysis*. Moscow: Standartinform, 2017, 24 p.
42. State Standard R 57268.3–2016 (ISO 16014-3:2012). *Polymer composites. Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers by size-exclusion chromatography. Part 3. Low-temperature method*. Moscow: Standartinform, 2016, 18 p.
43. Tarasevich B.N. *IR spectra of the main classes of organic compounds*: reference materials. Moscow, 2012, 54 p.
44. Moroi G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71 (2), pp. 485–500.

Информация об авторах

Пonomarenko Сергей Александрович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Sergey A. Ponomarenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 11.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.09.2024.
The article was submitted 11.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 13.09.2024.

Научная статья

УДК 621.318.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-65-74

СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕОЧИЩЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Потапов¹, Р.А. Валеев¹, Р.Б. Моргунов^{1,2}, В.П. Пискорский¹

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия; office@icp.ac.ru

Аннотация. Исследованы спеченные материалы следующего состава $(Nd_wPr_pDy_zCe_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B$ ($w \leq 0,44$; $x \leq 0,13$; $p \leq 0,45$; $z \leq 0,41$; $y \leq 0,26$). Приведены гистерезисные кривые размагничивания по индукции и по намагниченности. Установлено, что примесь неодима и церия в исследованных количествах не оказывает отрицательного влияния на магнитные характеристики спеченных материалов. Таким образом, годные спеченные материалы из неочищенных редкоземельных металлов изготавливать можно, хотя величина температурного коэффициента индукции материалов такого состава недостаточна для применения в навигационных приборах.

Ключевые слова: постоянные магниты, редкоземельные магниты, намагниченность насыщения, остаточная индукция, коэрцитивная сила, температурный коэффициент индукции

Для цитирования: Потапов М.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Свойства спеченных магнитов (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B, полученных из неочищенных редкоземельных металлов // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-65-74.

Scientific article

PROPERTIES OF SINTERED MAGNETS (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B OBTAINED FROM UNREFINED RARE EARTH METALS

M.V. Potapov¹, R.A. Valeev¹, R.B. Morgunov^{1,2}, V.P. Piskorsky¹

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

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; office@icp.ac.ru

Abstract. Sintered materials of the following composition $(Nd_wPr_pDy_zCe_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B$ ($w \leq 0,44$; $p \leq 0,45$; $x \leq 0,13$; $z \leq 0,41$; $y \leq 0,26$) were studied. Hysteresis curves of demagnetization by induction and magnetization are given. It was found that the admixture of neodymium and cerium in the studied quantities does not adversely affect the magnetic characteristics of sintered materials. Thus, suitable sintered materials can be made from insufficiently purified rare earth metals, although the value of the temperature coefficient of induction of materials of such composition is insufficient for use in navigation devices.

Keywords: permanent magnets, rare-earth magnets, saturation magnetization, residual induction, coercive force, temperature coefficient of induction

For citation: Potapov M.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Properties of sintered magnets (Pr, Nd, Ce, Dy)(Fe, Co)B obtained from unrefined rare earth metals. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-65-74.

Введение

Из-за того, что свойства лантаноидов схожи, их разделение является довольно непростой задачей [1]. В настоящее время большинство актуальных схем разделения лантаноидов основано на использовании методов жидкостной экстракции, а также ионного обмена. Стоимость редкоземельных металлов (РЗМ) также существенно различается. В соответствии с этим возникает вопрос о возможности производства спеченных магнитов из неочищенных РЗМ. Приведем цены некоторых РЗМ за 1 кг: церий 25,5 \$, празеодим 120 \$, неодим 115 \$, диспрозий 1100 \$. Температура Кюри (T_C) соединений $R_2Fe_{14}B$ следующая: 422 К – для $R = Ce$, 569 К – для $R = Pr$, 586 К – для $R = Nd$, 598 К – для $R = Dy$ [2]. Таким образом, величина T_C соединения $Ce_2Fe_{14}B$ самая небольшая среди всех соединений $R_2Fe_{14}B$. Соединения $R_2Co_{14}B$ не существует, когда $R = Ce$, оно существует только для $R: Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ [3]. Параметры элементарной ячейки соединения $R_2Co_{14}B$ уменьшаются практически монотонно при переходе от $R = Y$ до $R = Tb$ [3]. Намагниченность соединения $R_2Fe_{14}B$ при $R = Ce$ составляет 24 μ_B на формульную единицу при температуре 300 К, что является самой маленькой величиной среди легких РЗМ [4]. В данном случае μ_B означает магнетон Бора. Поле анизотропии (H_A) соединения $Ce_2Fe_{14}B$ при температуре 300 К составляет 2968 кА/м и направлено по оси четвертого порядка, как и у соединений $Y_2Fe_{14}B$, $Pr_2Fe_{14}B$, $Nd_2Fe_{14}B$, $Dy_2Fe_{14}B$, причем эта ориентация параметра H_A сохраняется и при температуре 77 К [4]. В электротехническом оборудовании современного самолета применяется большое количество постоянных магнитов различных типов, параметры некоторых из них приведены в табл. 1 [5]. Достаточно широкое использование магнитов системы Fe–Ni–Al в различных областях промышленности обусловлено их высокой рабочей температурой, которая в условиях эксплуатации может достигать 600 °С [5]. В электродвигателях самолетов также применяются сплавы системы Fe–Cr–Co и магнитотвердые ферриты. Эти материалы имеют относительно низкую стоимость по сравнению с материалами, основу которых составляют РЗМ [5]. Применение высококоэрцитивных магнитов систем Sm–Co и Nd–Fe–B позволяет существенно снизить массогабаритные показатели вентиляционных электродвигателей. Для их широкого применения в авиационной технике необходимо повысить температурную стабильность и снизить стоимость этих материалов. Величина поля анизотропии $H_A = 29$ Тл – для $Pr_2Fe_{14}B$ и $H_A = 32$ Тл – для $Nd_2Fe_{14}B$, которое параллельно оси четвертого порядка (все измерения производили при температуре 4,2 К) [6]. Величина поля анизотропии $H_A = 75$ Тл – для $Pr_2Co_{14}B$ и $H_A = 30$ Тл – для $Nd_2Co_{14}B$, которое также параллельно оси четвертого порядка [6]. У соединения $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{14}B$ при температуре насыщения T_S происходит переориентация поля анизотропии от положения параллельно оси четвертого порядка к положению «конус».

Таблица 1

Параметры некоторых магнитотвердых материалов
(где $(B \cdot H)_{\max}$ – максимальное энергетическое произведение;
 H_{CB} – коэрцитивная сила по индукции; B_r – остаточная индукция) [5]

Марка магнита	$(B \cdot H)_{\max}$, кДж/м ³	H_{CB} , кА/м	B_r , Тл
Литые сплавы на основе системы Fe–Ni–Al			
ЮНДК35Т5БА	72	110	1,02
ЮНДК35Т5АА	80	115	1,05
ЮНДК40Т8АА	64	145	0,9

Окончание таблицы 1

Марка магнита	$(B \cdot H)_{\max}$, кДж/м ³	H_{CB} , кА/м	B_r , Тл
Деформируемые материалы на основе системы Fe–Cr–Co			
25X15KA	32	40	1,2
23X15KФА	38	42	1,25
Магнитотвердые ферриты			
24БА210	24	205	0,37
24БА190	28	185	0,39
24БА220	22	215	0,36
Спеченные материалы системы Sm–Co			
КС25ДЦ-240	240	780	1,1
КС25ДЦ-225	225	760	1,06
КС37А	130	560	0,82
Сплавы на основе системы Nd–Fe–B			
NQ3G	245	855	1,14
NQ3F	280	915	1,23
НД35Р-1	215	820	1,1
НД35Р-5	318	892	1,3
МАЕР 30HLs	225	900	1,14
МАЕР 33HsLs	270	930	1,18

Следует отметить, что значение величины T_S и содержание кобальта в сплаве имеют обратно пропорциональную зависимость, как показано в табл. 2 [7].

Таблица 2

Зависимость величины T_S соединения $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{14}B$ от содержания кобальта [7]

Условный номер образца	y	T_S , К
1	0	150
2	0,07	142
3	0,29	132
4	0,50	120
5	1	37

Поскольку основная цель – это разработка магнитов для навигационных приборов, где требуется высокая температурная стабильность (независимость свойств магнита от температуры), приходится легировать материал большим количеством кобальта. В данном случае возможное появление при низких температурах переориентации T_S становится несущественным и не препятствует примеси неодима в магнитах. Исследование возможности дополнительного легирования магнитов смежных составов РЗМ с целью повышения вышеприведенной характеристики также проводилось в работах [8, 9]. Рассмотрим подробнее параметр коэффициента прямоугольности кривой размагничивания. Задача любого магнита состоит в том, чтобы создавать магнитное поле в заданном объеме пространства (или прибора). При этом всегда требуется, чтобы магнитное поле было максимальным при минимальной массе магнита. Разумеется, это поле будет определяться величиной остаточной индукции материала магнита: чем больше остаточная индукция, тем выше возможное создаваемое поле. Однако дело не только в этом. Например, материалы системы ЮНДК (сплав Al–Fe–Ni–Co) имеют самую высокую величину остаточной индукции среди всех магнитотвердых материалов [10]. Тем не менее использовать это их преимущество затруднительно, потому что величина коэрцитивной силы этих материалов одна из самых низких среди всех магнитов. В этой

ситуации конструкторы приборов вынуждены использовать материалы типа железа для создания такой магнитной системы, в которой величину B_r можно использовать для создания магнитного поля в системе прибора. Магнитную систему изготавливают из материалов, имеющих минимальную величину коэрцитивной силы, – обычно это железо либо его сплавы. Разумеется, при этом масса прибора значительно (в несколько раз) возрастает, что недопустимо для навигационных приборов самолетов и ракет, где учитываются граммы нагрузки. Поэтому для магнитов введен специальный параметр, который называется коэффициентом прямоугольности кривой размагничивания (SF) и определяется следующим образом: $SF = H_K/H_{cl}$, где H_K – это поле «колена», т. е. такое поле, при котором намагниченность составляет 90 % от остаточной намагниченности, а величина H_{cl} – коэрцитивная сила по намагниченности. Следует отметить, что если постоянный магнит в виде кольцевого сердечника, то он практически не отдает энергию во внешнее пространство, так как почти все магнитные силовые линии замыкаются внутри него, поэтому магнитное поле вне сердечника практически отсутствует. Для того чтобы использовать магнитную энергию постоянных магнитов, необходимо в замкнутом магнитном проводе из материала типа железа создать воздушный зазор определенного размера, тогда на образовавшихся концах этого зазора возникнут магнитные полюсы, создающие размагничивающее поле с заданной напряженностью. Именно такая ситуация реализована в динамически настраиваемых гироскопах, где постоянный магнит является важнейшей составляющей конструкции прибора.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной программы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

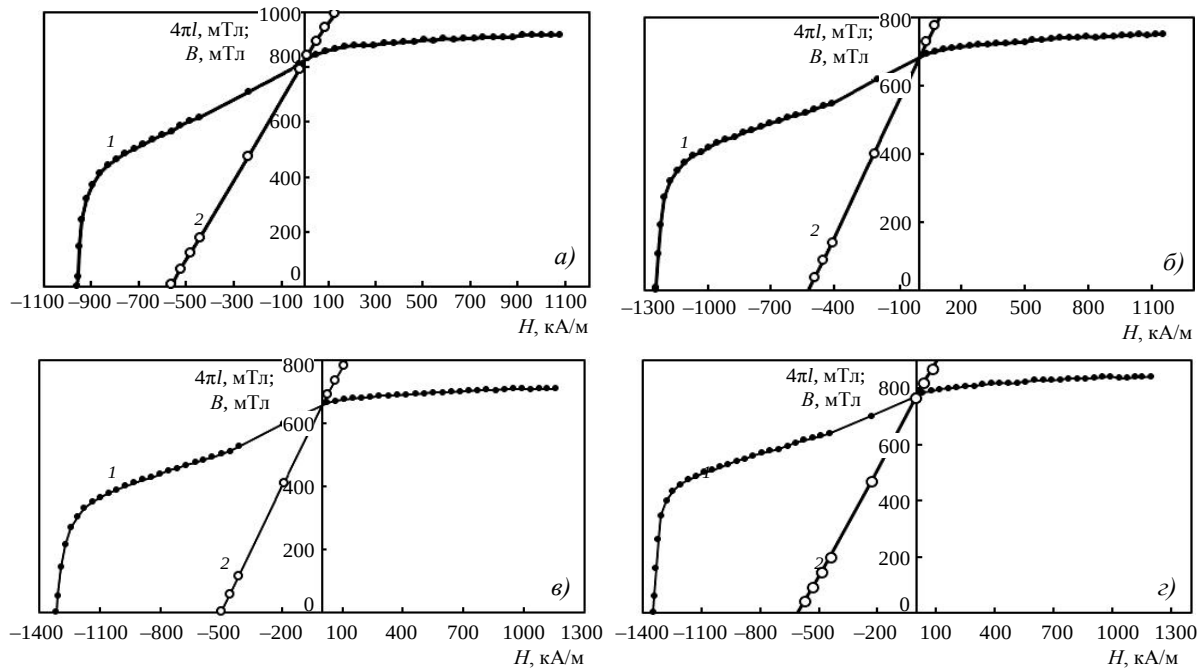
Плавление слитков проведено в вакуумной индукционной печи ВИАМ-2002 с использованием следующих шихтовых материалов: неодим НМ-1 (ТУ 48-4-205–72), празеодим ПрМ-1 (ТУ 48-4-215–72), диспрозий металлический ДиМ-1 (ГОСТ 23862.13–79), церий ЦеМ-1 (ТУ 48-4-216–72), кобальт К0 (ГОСТ 123–2008), железо АРМКО тип 1 (ТС008789-176–2009). Подготовлен также набивной тигель с рабочим слоем из инертной керамики, в основе которой находился оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, емкостью 10 кг (по железу). Бор вводили в плавку в виде лигатуры системы Fe–В. Дробление полученного слитка произведено в атмосфере аргона (аргон газообразный или жидкий по ГОСТ 10157–2016) до фракции с размером частиц не более 315 мкм. Помол до монокристаллического размера частиц порошка проведен в центробежно-планетарной мельнице в среде хладагента. Преимуществом данной жидкости является то, что она не смешивается с водой, что предохраняет порошок от окисления, и быстро испаряется при помещении образцов в вакуумную печь для спекания. Величина магнитного поля, в котором произведено прессование магнита призматической формы, составляла 800 кА/м. Спекание магнитов произведено в вакуумной печи при температурах 1080 и 1140 °С в течение 1 ч в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. На некоторых образцах проведена термическая обработка после спекания при температуре 530 °С в течение 6 ч. Их плотность измерена методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкости использована дистиллированная вода, атмосферы – воздух в соответствии с ГОСТ 25281–82. Измерение свойств образцов проведено на вибрационном магнитометре типа «Меридиан» в полях до 1600 кА/м при температуре 20 ± 5 °С. При измерении образец ориентирован текстурой параллельно магнитному полю.

электромагнита вибрационного магнитометра. Размагничивающий фактор для сферического образца и других форм находили по формулам, приведенным в работах [12–15].

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

Результаты и обсуждение

Кривые размагничивания по намагниченности и по индукции некоторых образцов представлены на рисунке.



Кривые размагничивания по намагниченности (1) и по индукции (2) спеченных образцов составов $(\text{Nd}_{0,44}\text{Pr}_{0,24}\text{Dy}_{0,27}\text{Ce}_{0,05})_{17,08}(\text{Fe}_{0,82}\text{Co}_{0,18})_{76,80}\text{B}_{6,12}$ (а), $(\text{Nd}_{0,36}\text{Pr}_{0,26}\text{Dy}_{0,32}\text{Ce}_{0,06})_{15,4}(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{76,72}\text{B}_{7,88}$ (б), $(\text{Nd}_{0,35}\text{Pr}_{0,27}\text{Dy}_{0,32}\text{Ce}_{0,06})_{15,36}(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{77,78}\text{B}_{6,86}$ (в) и $(\text{Nd}_{0,34}\text{Pr}_{0,27}\text{Dy}_{0,32}\text{Ce}_{0,06})_{15,28}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{79,92}\text{B}_{4,8}$ (з), построенные при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$

Для удобства все данные измерений представлены в табл. 3. Видно, что с уменьшением содержания неодима коэрцитивная сила по намагниченности H_{cl} возрастает (строки 1–5 в табл. 3), что коррелирует с данными, полученными на магнитах со схожими составами, приведенными в работах [16, 17]. При этом содержание диспрозия и кобальта практически не меняется. Величины намагниченности насыщения ($4\pi I_s$) и остаточной индукции (B_r), наоборот, уменьшаются.

Величина поля «колена» (H_k), как и прямоугольность кривой размагничивания (SF), остались приблизительно на одном уровне, уменьшаясь незначительно. Поле «колена» – это магнитное поле, при возникновении которого величина намагниченности составляет $\sim 90\%$ от величины остаточной индукции [18]. Температура спекания 1080°C , по-видимому, имела небольшие значения, что видно по величине плотности (ρ) материалов (табл. 3). Температура термообработки 530°C не оказывает заметного влияния на магнитные характеристики. Повышение температуры спекания до 1140°C приводит к увеличению плотности материала (ρ), не оказывая существенного влияния на магнитные свойства. По-видимому, температура спекания 1140°C является оптимальной для исследованных материалов. Влияния церия на свойства материалов установить не удалось, гораздо существеннее влияние различных концентраций неодима.

Свойства исследованных материалов

Состав материала в атомных долях	Температура спекания и термообра- ботки, °C	ρ , кг/м ³	H_{cl} , кА/м	$H_{св}$, кА/м	$4\pi I_s$, мТл	B_r , мТл	H_k , кА/м	SF
(Nd _{0,44} Pr _{0,24} Dy _{0,27} Ce _{0,05}) _{17,08} (Fe _{0,82} Co _{0,18}) _{76,80} B _{6,12}	1080	6860	960	560	917	810	235	0,24
(Nd _{0,44} Pr _{0,24} Dy _{0,27} Ce _{0,05}) _{17,08} (Fe _{0,82} Co _{0,18}) _{76,80} B _{6,12}		6860	960	560	917	810	100	0,10
(Nd _{0,36} Pr _{0,26} Dy _{0,32} Ce _{0,06}) _{15,4} (Fe _{0,79} Co _{0,21}) _{76,72} B _{7,88}		7380	1246	500	752	670	100	0,08
(Nd _{0,35} Pr _{0,27} Dy _{0,32} Ce _{0,06}) _{15,36} (Fe _{0,79} Co _{0,21}) _{77,78} B _{6,86}		7310	1317	500	710	650	200	0,15
(Nd _{0,34} Pr _{0,27} Dy _{0,32} Ce _{0,06}) _{15,28} (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{79,92} B _{4,8}		7380	1344	600	843	770	200	0,15
(Nd _{0,08} Pr _{0,45} Dy _{0,41} Ce _{0,06}) _{13,66} (Fe _{0,75} Co _{0,25}) _{79,07} B _{7,27}	1140 + 530	7590	1020	575	832	750	200	0,20
(Nd _{0,15} Pr _{0,34} Dy _{0,38} Ce _{0,13}) _{13,89} (Fe _{0,74} Co _{0,26}) _{78,81} B _{7,3}		7640	1200	500	720	660	100	0,08
Примечание. Спекание проведено в течение 1 ч, последующая термическая обработка – при 530 °C в течение 6 ч.								

Заключения

Установлено, что примесь неодима и церия в исследованных количествах не оказывает отрицательного влияния на магнитные характеристики спеченных материалов. Таким образом, годные спеченные материалы из недостаточно очищенных РЗМ изготавливать можно, в частности, на составах (Nd_wPr_zDy_zCe_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B ($w \leq 0,44$; $x \leq 0,13$; $z \leq 0,41$; $y \leq 0,26$). Оптимальная температура спекания этих материалов 1140 °C. Величина температурного коэффициента индукции находится в диапазоне значений от -0,02 до -0,03 %/°C, что недостаточно для применения в навигационных приборах, однако это значение можно уменьшить до 0,008 %/°C в области положительных температур при использовании составов, приведенных в работе [19]. Эту величину можно уменьшить по абсолютной величине до нуля, выбрав состав материала (Pr_{1-x}Dy_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B ($x = 0,48$; $y = 0,35$) [20]. В дальнейшем следует экспериментально проверить влияние температур спекания выше, чем температура 1140 °C, а также подробно исследовать влияние термических обработок при температурах как вблизи температуры 530 °C, так и в диапазоне повышенных температур ~1000 °C. В работе [21] такой эксперимент проведен. Спеченные материалы Nd₁₆Fe₇₆B₈ и Pr₁₆Fe₇₆B₈ отжидали при температуре 1000 °C в течение 24 ч в вакууме 0,05 мм рт. ст. Материал Nd₁₆Fe₇₆B₈ после спекания имел величину $B_r = 1201$ мТл, а после отжига – только 1012 мТл. При этом величина коэрцитивной силы уменьшилась с 791 до 760 кА/м. У спеченного материала Pr₁₆Fe₇₆B₈ величина B_r незначительно выросла – с 1167 до 1195 мТл, как и величина H_{cl} – с 981 до 1044 кА/м [21]. Следует отметить, что величина прямоугольности кривой размагничивания у материала Pr₁₆Fe₇₆B₈ не изменилась и осталась равной 0,73, а у материала Nd₁₆Fe₇₆B₈ резко снизилась после отжига – с 0,93 до 0,40 [21]. Авторы работы [21] объясняют эти результаты значительным ростом размера частиц фазы Nd₂Fe₁₄B в материалах Nd₁₆Fe₇₆B₈ после отжига и неизменностью размера частиц фазы Pr₂Fe₁₄B в материалах Pr₁₆Fe₇₆B₈. По-видимому, такое резкое отличие магнитных характеристик материалов Pr₁₆Fe₇₆B₈ и Nd₁₆Fe₇₆B₈ можно объяснить тем, что

скорость протекания диффузии в сплавах на основе празеодима имеет более низкие значения, чем аналогичная характеристика в сплавах, основным элементом которых является неодим [22]. Возможно, это связано с различием радиусов ионов Nd^{3+} (9,8 нм) и Pr^{3+} (9,9 нм) [23]. Это подтверждается данными работы, в которой коэффициент диффузии (D) неодима составил $D_{\text{Nd}} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$, а у диспрозия $D_{\text{Dy}} = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ при температуре 1050 °С [24]. Диспрозий имеет меньший размер иона, поэтому коэффициент диффузии у него больше [24]. Это подтверждается и данными работы [25], в которой коэффициент диффузии выражен формулой $D \approx T/6\pi r$ (где r – радиус диффундирующей частицы, а величина T – температура в градусах Кельвина).

Таким образом, изготавливать спеченные магниты для систем навигации из неочищенных РЗМ вполне возможно. Разумеется, степень чистоты этих металлов должна подбираться с учетом требований, предъявляемых к приборам и агрегатам, в которых они будут находиться. Следует подчеркнуть, что стоимость навигационных приборов достаточно высока (как и время, затраченное на их изготовление), поэтому, несмотря на сложность и дороговизну получения максимально чистых РЗМ, их стоимость не будет существенно влиять на стоимость навигационного прибора – в этом случае экономить на материалах не следует (за исключением гипотетического случая, когда РЗМ в стране отсутствуют). Однако к России это не относится, поскольку ее разведанные запасы РЗМ находятся на втором месте в мире (больше – только в Китае) [26]. Кроме того, существуют предприятия, где возможно получение РЗМ любой степени чистоты – это предприятия оборонно-промышленного комплекса в области ядерной энергетики и промышленности. Дело в том, что разделение и очистка радиоактивных элементов (уран, плутоний) и редкоземельных элементов осуществляются по одной и той же схеме и на аналогичном промышленном оборудовании с применением одинаковых вторичных продуктов (например, газы и другие составляющие технологического процесса, такие как кислоты и щелочные металлы).

Список источников

1. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2014. С. 84–116.
2. Hirose S., Matsuura Yu., Yamamoto H. et al. Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ measured on single crystals // *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 59. P. 873–879.
3. Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Sinnema S. et al. Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1985. Vol. 51. P. 211–217.
4. Boltich E.B., Oswald E., Huang M.Q. et al. Magnetic characteristics of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ systems prepared with high purity rare earths ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Dy}$ and Er) // *Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 57. P. 4106–4108.
5. Матусевич В.А., Гетья А.Н., Шарабан Ю.В. Применение высококоэрцитивных постоянных магнитов в самолетных агрегатах // *Электротехника и Электромеханика*. 2006. № 1. С. 33–35.
6. Sinnema S., Franse J.J.M., Radwanski R.J. et al. Magnetic measurements on $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ compounds in high field // *Journal de Physique*. 1985. Т. 46. P. C6-301–C6-304.
7. Abache C., Oesterreicher H. Magnetic properties of compounds $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // *Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 57. P. 4112–4114.
8. 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: journal.viam.ru (дата обращения: 29.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
9. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N. et al. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 296. P. 223–228.

10. Чередниченко И.В., Бавина М.А., Бондаренко Ю.А., Шурыгин В.Д., Овчинников А.Д., Галимуллин С.А. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру и свойства постоянных магнитов из сплава ЮНДКБА // Труды ВИАМ. 2023. № 11 (129). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-11-77-89.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. 2013. № 2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2024).
13. Лаптева К.А., Толмачев И.И. Расчет размагничивающего фактора при продольном намагничивании в магнитопорошковой дефектоскопии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 140–144.
14. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder // Journal of Applied Physics. 1989. Vol. 66. No. 2. P. 983–985.
15. Chen D., Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder // IEEE Transactions on Magnetics. 1991. Vol. 27. No. 4. P. 3601–3619.
16. Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние высоких концентраций кобальта на свойства магнитов Pr–Dy–Fe–Co–B и Nd–Dy–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.
17. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C. et al. On the squareness factors behavior of RE–FeB (RE=Nd or Pr) magnets above room temperature // IEEE Transactions on Magnetics. 2000. Vol. 45. No. 10. P. 4431–4434.
18. Yujing Z., Tranyu M., Mi Y. et al. Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd–Ce–Fe–B magnets with different Ce contents // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 487. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165355.
19. Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Вклад фаз в намагниченность спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.
20. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 4. С. 3–10.
21. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. The effect on long annealing at 1000°C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr–Fe–B/Nd–Fe–B magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Pr₁₆Fe₇₆B₈ // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 296. P. 138–147.
22. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N. et al. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and Pr–Fe–Co–B–Zr alloys and HDDR materials // Journal Alloys and Compounds. 2000. Vol. 296. P. 223–228.
23. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
24. Cook B.A., Harringa J.L., Laabs F.C. et al. Diffusion of Fe, Co, Nd and Dy in R₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B where R=Nd or Dy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. Vol. 233. P. L136–L141.
25. Смирнов Б.М., Сон Э.Е., Терешонок Д.В. Диффузия и подвижность атомных частиц в жидкости // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 152. Вып. 5. С. 1065–1072.
26. Крюков Я.В., Самсонов Н.Ю., Яценко В.А. Российская редкоземельная промышленность: следует ли перенять опыт Китая? // ЭКО. 2018. № 10 (532). С. 138–152. DOI: 10.30680/ЭКО0131-7652-2018-10-138-152.

References

1. *Production of rare and rare earth metals*. Moscow: NTD Bureau, 2014, pp. 84–116
2. Hirosawa S., Matsuura Yu., Yamamoto H. et al. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals. *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 59, pp. 873–879.
3. Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Sinnema S. et al. Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type $R_2Co_{14}B$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1985, vol. 51, pp. 211–217.
4. Boltich E.B., Oswald E., Huang M.Q. et al. Magnetic characteristics of $R_2Fe_{14}B$ systems prepared with high purity rare earths ($R = Ce, Pr, Dy$ and Er). *Journal of Applied Physics*, 1985, vol. 57, pp. 4106–4108.
5. Matusevich V.A., Getya A.N., Sharaban Yu.V. Application of high-coercivity permanent magnets in aircraft units. *Elektrotehnika i Elektromekhanika*, 2006, no. 1, pp. 33–35.
6. Sinnema S., Franse J.J.M., Radwanski R.J. et al. Magnetic measurements on $R_2Fe_{14}B$ and $R_2Co_{14}B$ compounds in high field. *Journal de Physique*, 1985, vol. 46, pp. C6-301–C6-304.
7. Abache C., Oesterreicher H. Magnetic properties of compounds $R_2Fe_{14}B$. *Journal of Applied Physics*, 1985, vol. 57, pp. 4112–4114.
8. Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Bakradze M.M., Dvoretzkaya 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 29, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
9. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N. et al. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 296, pp. 223–228.
10. Cherednichenko I.V., Bavina M.A., Bondarenko Yu.A., Shurygin V.D., Ovchinnikov A.D., Galimullin S.A. Influence of directed crystallization parameters on structure and properties of Alnico 5-7 alloy permanent magnets. *Trudy VIAM*, 2023, no. 11 (129), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-11-77-89.
11. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Rare metals and rare earth elements – materials of modern and future high technologies. *Trudy VIAM*, 2013, no. 2, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2024).
13. Lapteva K.A., Tolmachev I.I. Calculation of the demagnetizing factor during longitudinal magnetization in magnetic particle testing. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 321, no. 2, pp. 140–144.
14. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. *Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 66, no. 2, pp. 983–985.
15. Chen D., Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 3601–3619.
16. Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The effect of high concentrations of cobalt on the properties of magnets Pr–Dy–Fe–Co–B and Nd–Dy–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.
17. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C. et al. On the squareness factors behavior of RE–FeB ($RE = Nd$ or Pr) magnets above room temperature. *IEEE Transactions on Magnetism*, 2000, vol. 45, no. 10, pp. 4431–4434.
18. Yujing Z., Tranyu M., Mi Y. et al. Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd–Ce–Fe–B magnets with different Ce contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 487. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165355.

19. Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The contribution of phases to the magnetization of sintered materials Nd–Dy–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 27, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.
20. Kablov E.N., Petrakov A.F., Piskorsky V.P., Valeev R.A., Nazarova N.V. Influence of dysprosium and cobalt on the temperature dependence of magnetization and phase composition of materials of the Nd–Dy–Fe–Co–B system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2007, no. 4, pp. 3–10.
21. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. The effect on long annealing at 1000°C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr–Fe–B/Nd–Fe–B magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Pr₁₆Fe₇₆B₈. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 296, pp. 138–147.
22. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N. et al. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and Pr–Fe–Co–B–Zr alloys and HDDR materials. *Journal Alloys and Compounds*, 2000, vol. 296, pp. 223–228.
23. Urusov V.S. *Theoretical crystal chemistry*. Moscow: Moscow State Univ. Press, 1987, 275 p.
24. Cook B.A., Harringa J.L., Laabs F.C. et al. Diffusion of Fe, Co, Nd and Dy in R₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B where R=Nd or Dy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol. 233, pp. L136–L141.
25. Smirnov B.M., Son E.E., Tereshonok D.V. Diffusion and mobility of atomic particles in liquid. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki*, 2017, vol. 152, is. 5, pp. 1065–1072.
26. Kryukov Ya.V., Samsonov N.Yu., Yatsenko V.A. Russian rare earth industry: should we adopt China's experience? *EKO*, 2018, no. 10 (532), pp. 138–152. DOI: 10.30680/ЭКО0131-7652-2018-10-138-152.

Информация об авторах

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

Валеев Руслан Анверович, начальника лаборатории, к.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

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

Information about the authors

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

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

Vadim P. Piskorskiy, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), 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 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-75-88

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СЛОЕВ
ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ***Н.И. Артеменко¹, А.С. Бенклян¹, П.А. Стехов¹, Д.А. Александров¹*

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

Аннотация. Рассмотрены основные методы и материалы для нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий. Представлены основные способы изготовления материалов для различных методов нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий (электронно-лучевой, магнетронное распыление и атмосферно-плазменное напыление). Показаны способы увеличения сферичности и прочности частиц порошковых материалов, что повышает стабильность и воспроизводимость процесса плазменного напыления.

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, электронно-лучевое нанесение, магнетронное распыление, атмосферно-плазменное напыление

Для цитирования: Артеменко Н.И., Бенклян А.С., Стехов П.А., Александров Д.А. Материалы для нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-75-88.

Scientific article

**MATERIALS FOR APPLYING CERAMIC LAYERS
OF HEAT-PROTECTIVE COATINGS***N.I. Artemenko¹, A.S. Benklyan¹, P.A. Stekhov¹, D.A. Alexandrov¹*

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 main methods and materials for applying ceramic layers of heat-protective coatings are considered. The main methods (electron beam method, magnetron sputtering method and atmospheric plasma spraying method) of manufacturing materials for applying ceramic layers of heat-protective coatings for various applications are considered. There are shown methods to increase sphericity and strength of particles for powder materials, which increase stability and reproducibility of the plasma spraying process.

Keywords: thermal protective coating, electron beam deposition, magnetron sputtering, atmospheric plasma sputtering

For citation: Artemenko N.I., Benklyan A.S., Stekhov P.A., Alexandrov D.A. Materials for applying ceramic layers of heat-protective coatings. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-75-88.

Введение

Одним из наиболее эффективных способов повышения ресурса деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД) является применение теплозащитных покрытий на охлаждаемых рабочих и сопловых лопатках турбин [1–4]. Такие покрытия состоят не менее чем из двух слоев (рис. 1):

- жаростойкого металлического слоя, предназначенного для защиты основного материала лопатки от высокотемпературного окисления;
- термобарьерного керамического слоя, который снижает температуру на поверхности жаростойкого металлического слоя за счет градиента температуры при прохождении через него теплового потока от поверхности детали к каналу охлаждения лопатки.



Рис. 1. Конструкция теплозащитного покрытия [5]

Применение теплозащитных покрытий [6–12] в конструкции современных ГТД обусловлено необходимостью повышения их эффективности. Снижение температуры на поверхности жаростойкого металлического слоя обеспечивает повышение его ресурса и, как следствие, межремонтного интервала. Отдельно следует отметить, что применение теплозащитных покрытий для повышения коэффициента полезного действия двигателя за счет повышения температуры газа перед турбиной является ошибочным и опасным подходом, реализуемым конструкторами различных изделий. Керамический слой теплозащитного покрытия имеет ограниченный и слабо контролируемый ресурс, по истечении которого его целостность нарушается. В результате жаростойкий металлический слой подвергается избыточно высокому термическому воздействию, что может привести к его оплавлению и дальнейшему разрушению детали ГТД. Таким образом, повышение комплексной эффективности керамического слоя термозащитного покрытия является важной задачей, решение которой состоит в снижении коэффициента теплопроводности, повышении ресурса и стойкости к скалыванию.

Электронно-лучевое нанесение

Электронно-лучевой метод нанесения покрытий впервые упоминается в работах Б.А. Мовчана и А.В. Демчишина (Институт электросварки им. Е.О. Патона, г. Киев) в 1963 г., в которых рассмотрена структурно-зонная модель физически осажденных покрытий. За рубежом первые успехи в получении электронно-лучевых покрытий зафиксированы в конце 1960-х гг. в совместных исследованиях компаний Pratt & Whitney (США) и Airco Temescal (США). Выбор электронного луча как источника энергии для испарения обусловлен возможностью управления мощностью электронно-лучевого пучка за счет применения магнитной системы, что, например, в случае использования лазера невозможно. Кроме того, габаритные размеры лазерной установки мощностью несколько десятков киловатт колоссальны и сегодня, не говоря о 1970-х гг. Учтена также более высокая проникающая способность электрона по сравнению с монохромным лазерным излучением.

Суть метода электронно-лучевого нанесения покрытий состоит в бомбардировке электронным пучком поверхности испаряемого материала, который называют штабиком

или слитком. Материал слитка, испаряясь и образуя газовую фазу, осаждается на все поверхности внутри вакуумной камеры установки электронно-лучевого нанесения покрытий, в том числе на поверхности детали. Существует метод направленного электронно-лучевого нанесения покрытий. Он отличается наличием потока инертного газа, направленного в сторону детали и проходящего над испаряемым штабиком. В результате образуется направленный поток испаряемого материала. Такой метод используется для получения специфической структуры керамического слоя. Схема процесса электронно-лучевого нанесения представлена на рис. 2, структуры керамических слоев – на рис. 3.

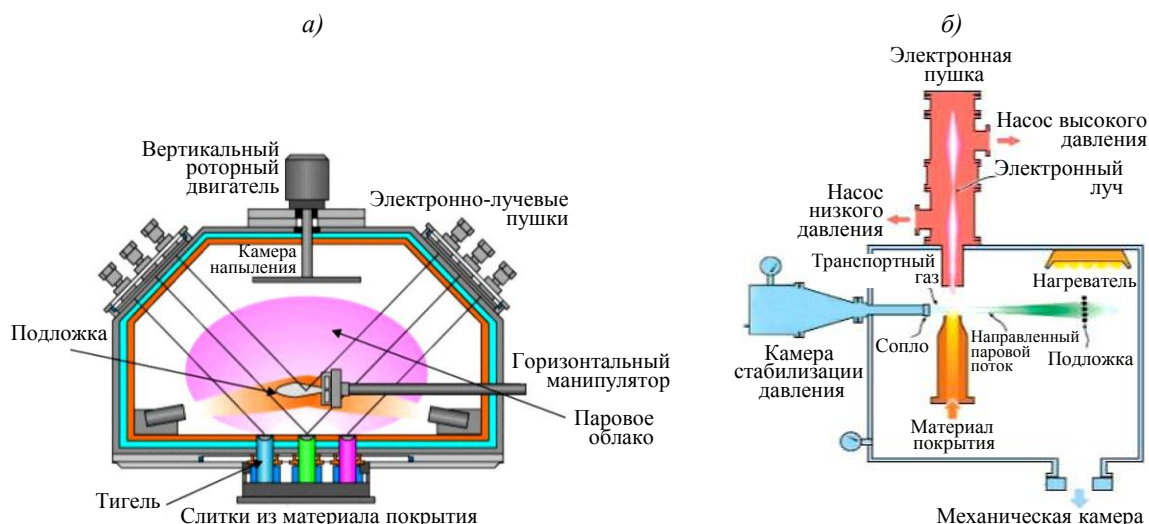


Рис. 2. Схема процесса электронно-лучевого (а) и направленного электронно-лучевого нанесения покрытия (б) [13]. Давление инертного газа в камере стабилизации давления составляет $\sim 1,3$ кПа

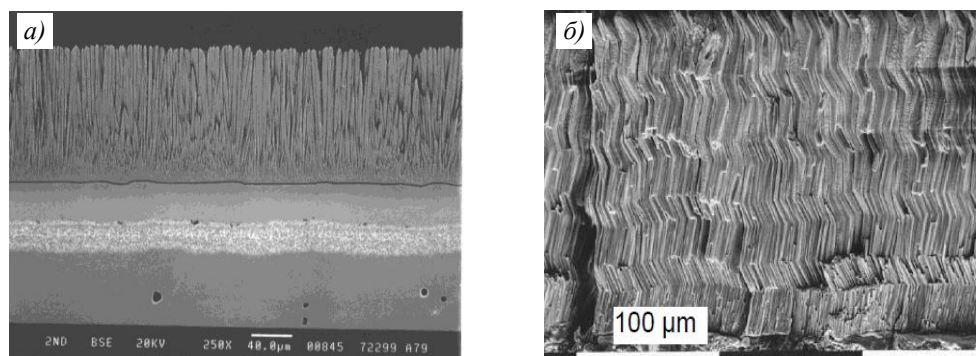


Рис. 3. Структуры керамического слоя теплозащитного покрытия, полученного методом электронно-лучевого (а) и направленного электронно-лучевого нанесения (б) [14]

Структура получаемых керамических слоев столбчатая [8, 9], что положительно сказывается на термоциклической стойкости покрытия на тяжелонагруженных охлаждаемых деталях горячего тракта ротора ГТД, а именно на рабочих лопатках. Отличительной чертой электронно-лучевых керамических слоев также является наследование уровня шероховатости поверхности, подлежащей напылению.

Керамические слитки (штабики) для электронно-лучевого нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий изготавливают методом высокотемпературного спекания предварительно сформированных из порошков моделей. Внешний вид штабиков представлен на рис. 4.

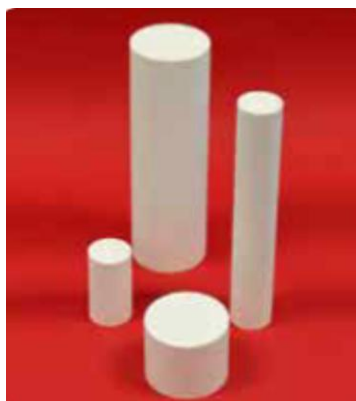


Рис. 4. Керамические слитки производства компании Saint-Gobain Coating Solutions (Канада) [15]

Магнетронное плазмохимическое распыление

В основе метода магнетронного нанесения лежит катодное распыление мишени из осаждаемого материала в особом вакуумном (близком к тлеющему) диодном разряде – магнетронном [16, 17]. В вакуумный объем рабочей камеры установки подается инертный газ (как правило, аргон) до остаточного давления 0,03–0,50 Па. Между катодом-мишенью и анодом, которым может быть как вакуумная камера, так и отдельный изолированный от нее электрод, подается напряжение в диапазоне 300–800 В. У поверхности мишени в скрещенных электрическом и магнитном полях, создаваемых магнетронной распылительной системой, начинается дрейфовое движение электронов, которые при столкновении с нейтральными атомами (молекулами) газа ионизируют их. Ионы газа стремятся на катод (мишень), распыляя его. Электроны дрейфуют в сторону анода, а распыляемые частицы осаждаются на детали, формируя покрытие. Устройство магнетронной распылительной системы показано на рис. 5.

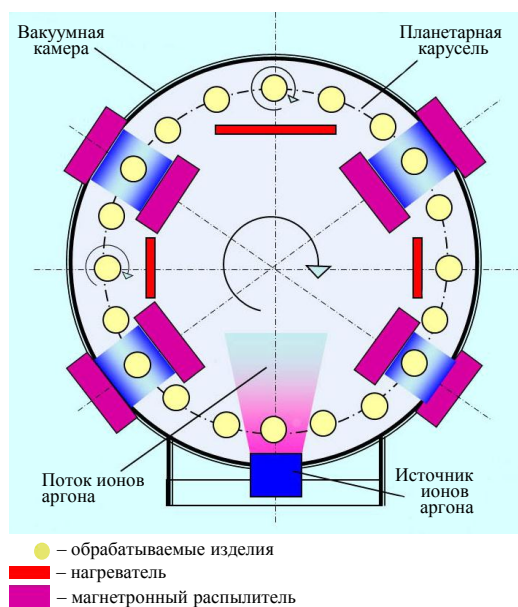


Рис. 5. Устройство магнетронной распылительной системы [17]

За счет достаточно высокой энергии осаждаемых частиц такие покрытия обладают хорошей адгезией к подложке. Метод позволяет осаждать как чистые металлы, так и сплавы. Керамические слои теплозащитных покрытий получают, распыляя

металлическую мишень и подавая в камеру реакционный газ – кислород, который в результате плазмохимического синтеза образует оксидный керамический слой на поверхности детали. Скорость осаждения покрытий зависит от мощности разряда, расстояния от подложки до испарителя и типа магнитной системы. Средняя скорость осаждения магнетронным методом составляет 1–10 мкм/ч. Для магнетронных керамических покрытий характерна ярко выраженная столбчатая структура (рис. 6), что также позволяет применять их на тяжело нагруженных охлаждаемых деталях горячего тракта ротора ГТД.



Рис. 6. Структура теплозащитного покрытия с магнетронным керамическим слоем [18]

Материал для магнетронного метода нанесения керамических слоев теплозащитного покрытия производят в виде металлических мишеней (рис. 7). Обычно мишени изготавливают из сплавов на основе циркония и иттрия – активных металлов, обладающих высоким химическим сродством к кислороду и очень чувствительных к загрязнению. В связи с этим мишени получают методом вакуумно-дугового переплава с последующей механической обработкой.



Рис. 7. Металлическая мишень для магнетронного распыления [17]

Атмосферно-плазменное напыление

Атмосферно-плазменное напыление – разновидность газотермического напыления, при котором жидкая фаза наносимого покрытия формируется в виде малых капель-частиц за счет нагрева плазмообразующей смеси газов (аргон/азот, аргон/водород, аргон/гелий и др.) с помощью энергии дугового разряда. Полученные частицы переносятся на поверхность обрабатываемой детали потоком плазмообразующего газа при атмосферном давлении [19–22]. Эффективность и технологичность метода заключается в том, что керамический материал подается в зону нагрева в виде порошка, а размеры и форма покрываемых изделий ограничены лишь сложностью привода плазмотрона, который обеспечивает полную обработку поверхности детали. Помимо этого, метод

отличается высокими значениями скорости нанесения покрытия и коэффициента использования материала. Для альтернативных технологий нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий (электронно-лучевой и магнетронной) коэффициент использования материала не превышает 20–30 %, скорость напыления – на порядок меньше. Для двух последних способов следует учитывать необходимость поддержания высокого вакуума, что существенно ограничивает габариты обрабатываемых деталей, определяемые вместимостью вакуумной камеры. Благодаря относительной простоте изготовления и низкой стоимости применение порошкового материала для атмосферного плазменного напыления является преимуществом перед остальными методами.

Принципиальное устройство плазмотрона для плазменного напыления представлено на рис. 8.

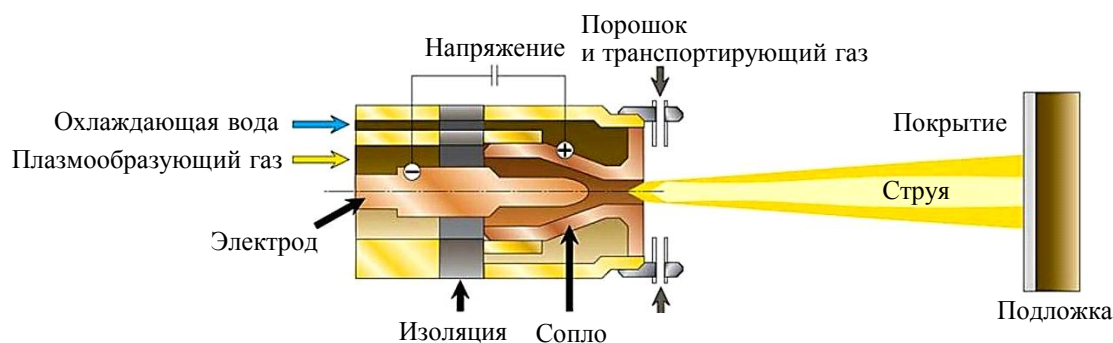


Рис. 8. Принципиальная схема плазмотрона [23]

Проходя через зону дугового разряда между вольфрамовым катодом и вольфрамовой вставкой медного охлаждаемого анода, плазмообразующий газ нагревается, частично ионизируется и истекает из сопла со скоростью до 200–300 м/с. В результате в зоне выходной апертуры сопла-анода формируется плазменный факел, распределение температуры которого приближенно представлено на рис. 9.

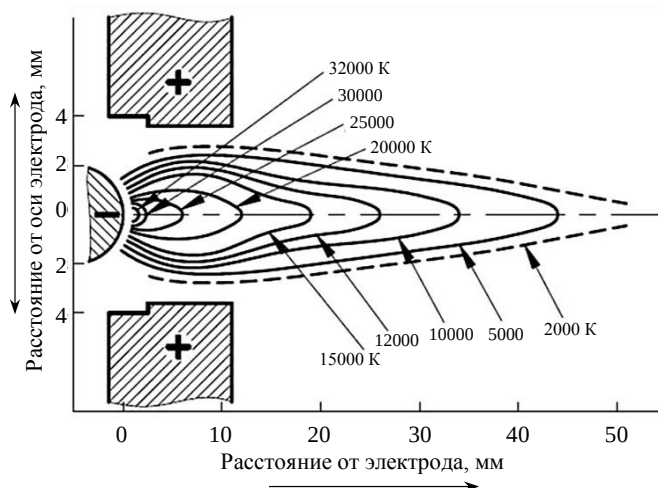


Рис. 9. Распределение температур в плазменной струе в зависимости от расстояния от среза сопла [23]

Порошок наносимого материала поступает в струю на срезе сопла и, расплавляясь, вместе с плазмообразующим газом направляется к подложке. За счет регулирования температуры и скорости плазменной струи достигаются оптимальные режимы

напыления различных материалов в широком диапазоне варьируемых параметров (ток дуги, расход рабочего тела и др.). Для атмосферно-плазменных керамических покрытий характерна ярко выраженная пористость на уровне 10–15 % (рис. 10), что обеспечивает низкие значения коэффициента теплопроводности покрытий и высокий термобарьерный эффект. Однако такие покрытия, в отличие от керамических слоев, полученных электронно-лучевым и магнетронным методами, не обладают стойкостью к совместным термоциклическим и механическим нагрузкам. Атмосферно-плазменные покрытия применяют на деталях статора горячего тракта ГТД, например на сопловых лопатках, деталях и сборочных единицах камер сгорания.

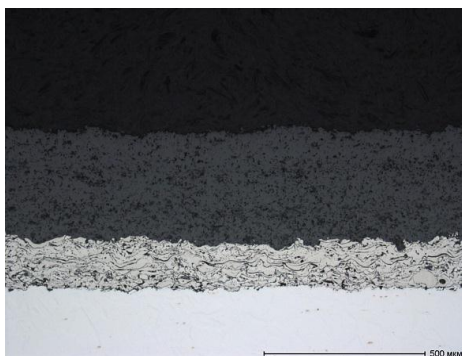


Рис. 10. Микроструктура теплозащитного покрытия с керамическим слоем, полученным методом атмосферно-плазменного напыления [24]

Коэффициент использования материала при плазменном напылении также зависит от угла разлета частиц в плазменной струе – чем меньше угол разлета, тем большее количество частиц достигнет поверхности обрабатываемой детали. Авторами данной статьи установлена эмпирическая зависимость угла разлета от степени сферичности частиц порошка, которая определяется отношением минимального и максимального поперечного размера частицы (рис. 11). Уменьшение угла разлета возможно за счет повышения сферичности частиц порошка. Для идеально сферической частицы эта величина составляет единицу.

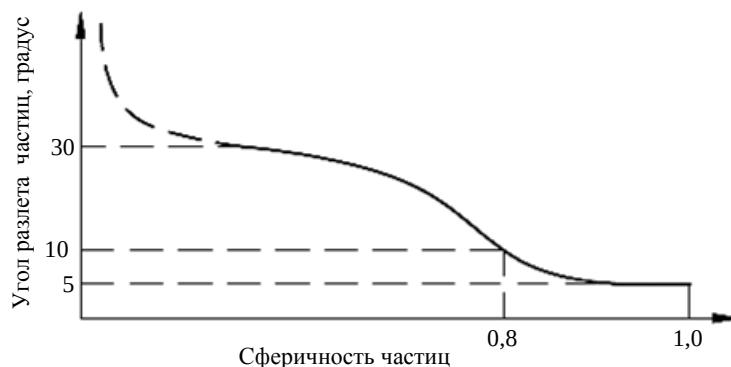


Рис. 11. Зависимость угла разлета частиц от сферичности порошка

В зависимости от способа производства керамических порошков для плазменного напыления получают частицы с различными размерами, формой и распределением по фракциям. От этих свойств зависит процесс плавления порошкового материала в плазменной струе. Для повышения эффективности процесса напыления важным также является распределение химического состава внутри одной частицы.

Способы изготовления керамических порошков могут быть одно- или многостадийными, однако всегда включают одну и ту же конечную стадию – рассев на необходимые фракции. Наиболее простым методом является спекание порошковой смеси в атмосферной печи при температурах $>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с дальнейшим размолотом. При таком способе получаемые частицы порошка приобретают осколочную форму и имеют незначительную пористость. Сферичность частиц составляет 0,7–0,8 (рис. 12).

Более сложным методом производства керамических порошков для плазменного напыления является сплавление с последующим размолотом. Для этого смеси керамических материалов нагревают в высокотемпературных открытых печах до температур $>2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем проводят кристаллизацию расплава керамики. При таком способе получаемые частицы порошка также приобретают осколочную форму, однако имеют существенно более низкую пористость, практически равную нулю. Сферичность частиц также составляет 0,7–0,8 (рис. 13).

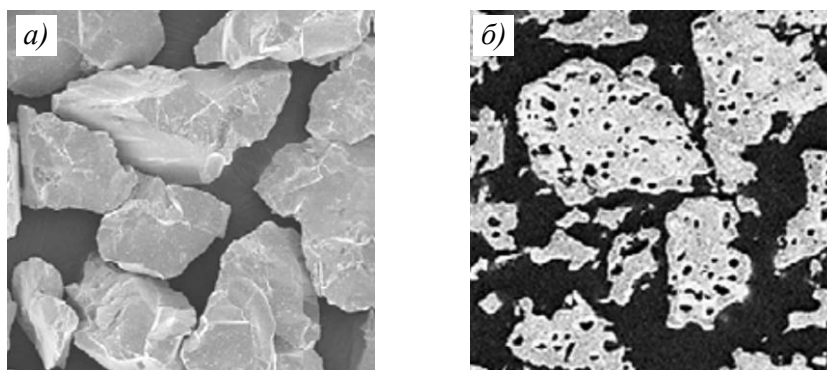


Рис. 12. Внешний вид (а) и поперечное сечение (б) спекленного и размолотого порошка [25]

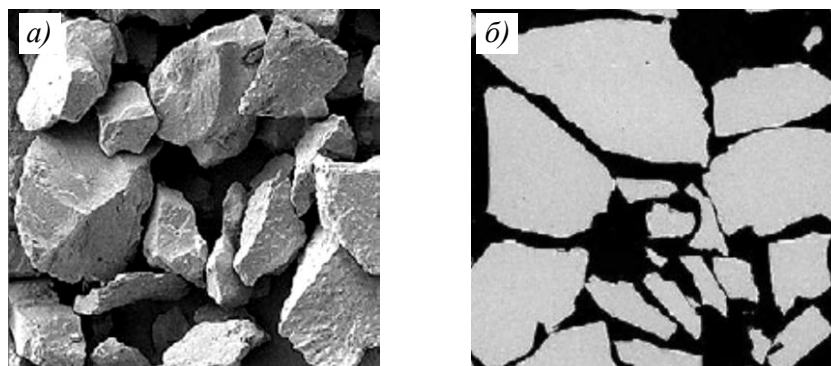


Рис. 13. Внешний вид (а) и поперечное сечение (б) сплавленного и размолотого порошка [25]

С использованием представленных методов производят порошковые материалы с частицами осколочной формы, что снижает коэффициент использования материала при напылении. Существует группа методов, обеспечивающая возможность получения частиц со сферической морфологией.

Агломерирование – процесс объединения мелких частиц в одну крупную. Наиболее распространенным методом агломерирования является распылительная сушка, которая проводится в распылительных сушилках (рис. 14).

Порошки исходных компонентов оксидных керамик смешиваются в определенной пропорции и подвергаются предварительному размолу в защитной среде, чаще всего в спиртах. После размолта размер частиц суспензии не превышает 2 мкм. Для достижения необходимого уровня вязкости в суспензию добавляют водные растворы

твердых спиртов, например поливинилового. После суспензия распыляется в камере сушки, в которой поддерживается температура $>(100-150)^\circ\text{C}$. Частицы приобретают сферическую форму за счет силы поверхностного натяжения. Жидкая фаза испаряется, остается сферическая частица, состоящая из более мелких частиц (рис. 15).

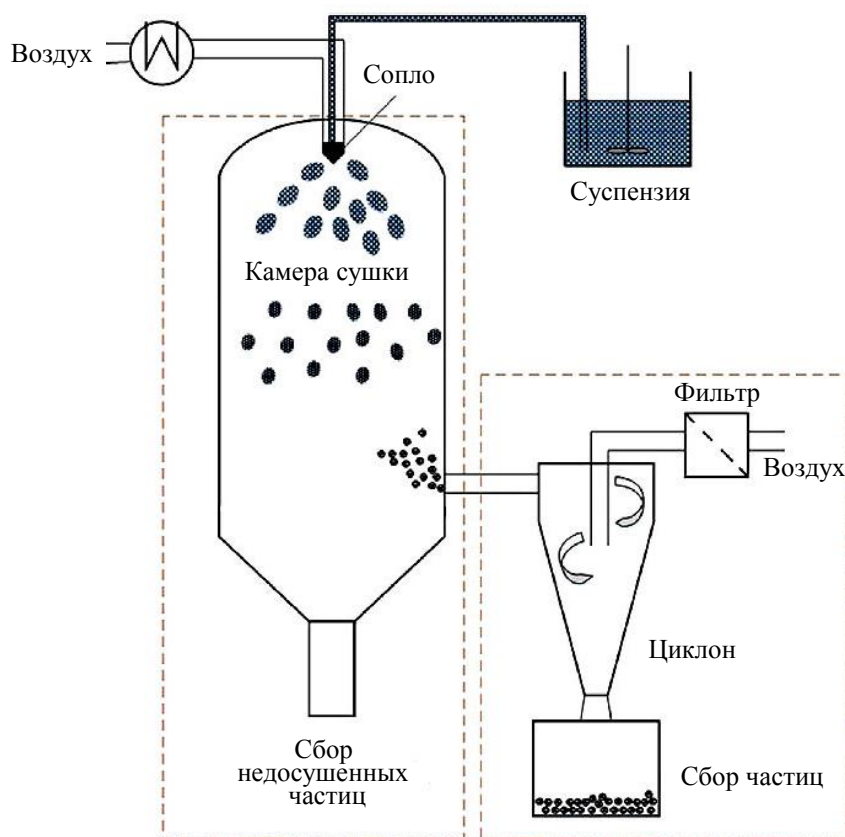


Рис. 14. Схема распылительной сушилки [26]

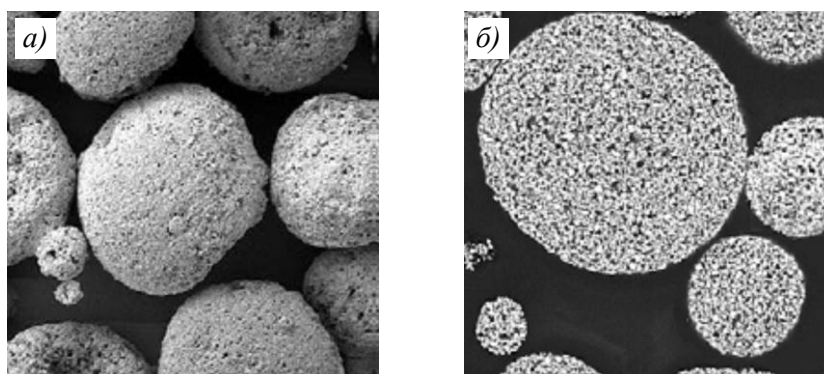


Рис. 15. Внешний вид (а) и поперечное сечение (б) агломерированного порошка [25]

Сферичность получаемых частиц составляет $\sim(0,95-1,0)$. Они обладают равномерно распределенной пористостью, но достаточно низкой прочностью. Для повышения прочности частиц проводят дополнительную обработку. Одним из вариантов такой обработки является спекание – нагрев частиц, полученных методом агломерирования, в атмосферных печах до температур $\sim 1100^\circ\text{C}$. В результате частица приобретает высокую прочность, поры становятся крупнее, сферичность не изменяется (рис. 16). Такой комплексный метод изготовления называется агломерированием и спеканием.

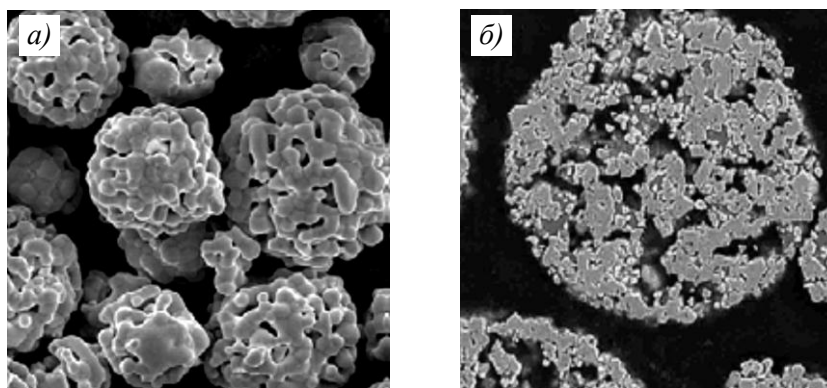


Рис. 16. Внешний вид (а) и поперечное сечение (б) агломерированного и спеченного порошка [25]

Еще одним способом повышения прочности частицы является плазменная сфероидизация. Частицы порошка, полученного методом агломерирования, пропускают через поток индуктивно связанной плазмы, в результате чего происходит их полное или неполное плавление (в зависимости от режима) и дальнейшая кристаллизация в виде сферической частицы. При полном плавлении внутри частицы образуется сферическая полость за счет конгломерации мелких пор на стадии нахождения частицы в жидкой фазе. Сферичность полученных частиц составляет 0,95–1,0 (рис. 17). Такой комплексный метод изготовления называется агломерированием и плазменной сфероидизацией.

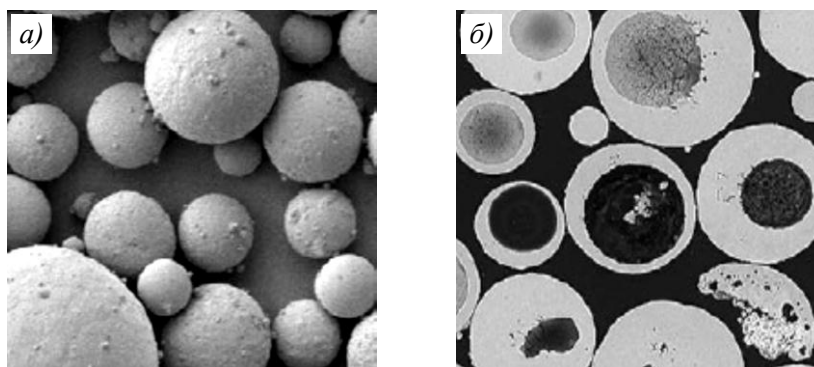


Рис. 17. Внешний вид (а) и поперечное сечение (б) агломерированного и сфероидизированного плазмой порошка [25]

Плазменную сфероидизацию также можно использовать для придания сферичности частицам осколочной формы. Однако для такого процесса необходима большая мощность потока индуктивно связанной плазмы.

Заключения

Рассмотрены основные методы и материалы для нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий. Показано, что теплозащитные покрытия с керамическим слоем, полученным электронно-лучевым и магнетронным методами, имеют столбчатую структуру, что положительно сказывается на стойкости к совместным термоциклическим и механическим нагрузкам. Такие покрытия применяются на тяжело нагруженных деталях ротора горячего тракта ГТД – рабочих лопатках. Теплозащитные покрытия с керамическим слоем, полученным методом атмосферно-плазменного напыления, имеют пористую структуру, что обеспечивает низкий коэффициент теплопроводности. Атмосферно-плазменные покрытия применяются на деталях статора горячего тракта ГТД – сопловых лопатках, деталях и сборочных единицах камеры сгорания.

Представлены основные способы изготовления материалов, применяемых для нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий различными методами. Для порошковых материалов показаны способы увеличения сферичности и прочности частиц, что повышает стабильность и воспроизводимость процесса плазменного напыления.

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

Список источников

1. 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.
2. 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.
3. Денисова В.С., Малинина Г.А., Власова О.В., Виноградова А.Ю. Влияние добавок тетраборида кремния на свойства жаростойких покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 68–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-68-73.
4. Доронин О.Н., Горлов Д.С., Азаровский Е.Н., Кочетков А.С. Исследование структуры и свойств жаростойкого покрытия при высокотемпературной деформации образцов из интерметаллидного титанового сплава // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-61-70.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Металлы. 2012. № 1. С. 5–13.
6. Лощинин Ю.В., Будиновский С.А., Размахов М.Г. Теплопроводность теплозащитных легированных оксидами РЗМ покрытий $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных магнетронным нанесением // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
7. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
8. Liu Q., Huang S., He A. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines // Journal of materials science & technology. 2019. Vol. 35. No. 12. P. 2814–2823. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.003.
9. Zhang B., Chen K., Baddour N., Patnaik P. Failure and life evaluation of EB-PVD thermal barrier coatings using temperature-process-dependent model parameters // Corrosion Science. 2019. Vol. 156. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.020.
10. Ma X., Rivellini K., Ruggiero P., Wildridge G. Toward durable thermal barrier coating with composite phases and low thermal conductivity // Journal of Thermal Spray Technology. 2020. Vol. 29. P. 423–432. DOI: 10.1007/s11666-020-00979-x.
11. Shi L., Sun Z., Lu Y. The combined influences of film cooling and thermal barrier coatings on the cooling performances of a film and internal cooled vane // Coatings. 2020. Vol. 10. No. 9. P. 861. DOI: 10.3390/coatings10090861.
12. Herman H. Powders for thermal spray technology // KONA Powder and Particle Journal. 1991. Vol. 9. P. 187–199. DOI: 10.14356/kona.1991024.
13. Конденсация испаряемого материала в вакууме (дуговой, магнетронный, электронно-лучевой методы). URL: <http://www.helpiks.org> (дата обращения: 23.09.2024).
14. Amaya C., Prias-Baragan J.J., Aperador W. Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films with a zigzag microstructure // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121. P. 245110.

15. Saint-gobain coating solutions. URL: <http://www.coatingsolutions.saint-gobain.com> (дата обращения: 23.09.2024).
16. Chevallier J., Chalk C. Modelling evaporation in electron-beam physical vapour deposition of thermal barrier coatings // *Emergent Materials*. 2021. Vol. 4. No. 6. P. 1499–1513. DOI: 10.1007/s42247-021-00284-5.
17. Будиновский С.А., Доронин О.Н., Косьмин А.А., Бенклян А.С. Влияние состояния мишени системы Zr–Y–PЗМ на скорость ее распыления при нанесении керамического слоя ТЗП с помощью установки УОКС-3 // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-85-92.
18. Mehta A., Vasudev H., Singh S. et al. Processing and advancements in the development of thermal barrier coatings: a review // *Coatings*. 2022. Vol. 12. No. 9. P. 1318. DOI: 10.3390/coatings12091318.
19. Gaedike B., Guth S., Kern F. et al. Deposition of 3YSZ-TiC PVD coatings with high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11. No. 6. P. 2753. DOI: 10.3390/app11062753.
20. Kaziev A., Kolodko V., Lisenkov V., Tumarkin A. Cu Metallization of Al₂O₃ Ceramic by Coating Deposition from Cooled-and Hot-Target Magnetrons // *Coatings*. 2023. Vol. 13. No. 2. P. 238. DOI: 10.3390/coatings13020238.
21. Heydari P. A review on functionally graded-thermal barrier coatings (FG-TBC) fabrication methods in gas turbines // *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*. 2022. Vol. 6. No. 2. P. 18–26. DOI: 10.11648/j.ajmme.20220602.12.
22. Li R. High-Temperature oxidation resistance and molten salt corrosion study of YSZ, CeYSZ, and YSZ/CeYSZ thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying // *Coatings*. 2024. Vol. 14. No. 1. P. 102. DOI: 10.3390/coatings14010102.
23. Артеменко Н.И. Исследование режимов работы серийного плазмотрона Metco F4 с использованием плазмообразующих газов аргона и азота // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-76-89.
24. Артеменко Н.И., Татарников С.В., Доронин О.Н. Исследование влияния параметров нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия ZrO₂–7%Y₂O₃ методом плазменного напыления на производительность технологического процесса // *Труды ВИАМ*. 2023. № 4 (122). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-69-80.
25. Дружнова Я.С. Развитие методов газотермического напыления упрочняющих покрытий на основе карбидов вольфрама и хрома (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 10 (116). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-100-115.
26. Stunda-Zujeva A., Irbe Z., Berzina-Cimdina L. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 11543–11551.

References

1. 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.
2. 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.
3. Denisova V.S., Malinina G.A., Vlasova O.V., Vinogradova A.Yu. The influence of silicon tetraboride additives on properties of heat-resistant coatings for nickel alloys protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 68–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-68-73.

4. Doronin O.N., Gorlov D.S., Azarovskiy E.N., Kochetkov A.S. Study of the structure and properties of a heat-resistant coating at high-temperature deformation of samples from titanium intermetallic alloy. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 30, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-61-70.
5. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-resistant and heat-protective coatings for high-pressure turbine blades of advanced gas turbine engines. *Metally*, 2012, no. 1, pp. 5–13.
6. Loshchinin Yu.V., Budinovskiy S.A., Razmakhov M.G. Heat conductivity of heat-protective coatings ZrO_2 – Y_2O_3 alloyed by REM oxides obtained by magnetronny application. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
7. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system Gd_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 and Sm_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 . *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 30, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
8. Liu Q., Huang S., He A. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines. *Journal of materials science & technology*, 2019, vol. 35, no. 12, pp. 2814–2823. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.003.
9. Zhang B., Chen K., Baddour N., Patnaik P. Failure and life evaluation of EB-PVD thermal barrier coatings using temperature-process-dependent model parameters. *Corrosion Science*, 2019, vol. 156, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.020.
10. Ma X., Rivellini K., Ruggiero P., Wildridge G. Toward durable thermal barrier coating with composite phases and low thermal conductivity. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020, vol. 29, pp. 423–432. DOI: 10.1007/s11666-020-00979-x.
11. Shi L., Sun Z., Lu Y. The combined influences of film cooling and thermal barrier coatings on the cooling performances of a film and internal cooled vane. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 9, p. 861. DOI: 10.3390/coatings10090861.
12. Herman H. Powders for thermal spray technology. *KONA Powder and Particle Journal*, 1991, vol. 9, pp. 187–199. DOI: 10.14356/kona.1991024.
13. *Evaporated material condensation in vacuum (arc, magnetronny, electron beam methods)*. Available at: <http://www.helpiks.org> (accessed: September 23, 2024).
14. Amaya C., Prias-Baragan J.J., Aperador W. Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films with a zigzag microstructure. *Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 121, p. 245110.
15. *Saint-gobain coating solutions*. Available at: <http://www.coatingsolutions.saint-gobain.com> (accessed: September 23, 2024).
16. Chevallier J., Chalk C. Modelling evaporation in electron-beam physical vapour deposition of thermal barrier coatings. *Emergent Materials*, 2021, vol. 4, no. 6, pp. 1499–1513. DOI: 10.1007/s42247-021-00284-5.
17. Budinovskiy S.A., Doronin O.N., Kosmin A.A., Benklyan A.S. Influence of the state of the YSZ target on its sputtering rate during deposition of a TBC ceramic layer by the UOKS-3 unit. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 30, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-85-92.
18. Mehta A., Vasudev H., Singh S. et al. Processing and advancements in the development of thermal barrier coatings: a review. *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 9, p. 1318. DOI: 10.3390/coatings12091318.
19. Gaedike B., Guth S., Kern F. et al. Deposition of 3YSZ–TiC PVD coatings with high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 6, p. 2753. DOI: 10.3390/app11062753.
20. Kaziev A., Kolodko V., Lisenkov V., Tumarkin A. Cu Metallization of Al_2O_3 Ceramic by Coating Deposition from Cooled-and Hot-Target Magnetrons. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 2, p. 238. DOI: 10.3390/coatings13020238.
21. Heydari P. A review on functionally graded-thermal barrier coatings (FG-TBC) fabrication methods in gas turbines. *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2022, vol. 6, no. 2, pp. 18–26. DOI: 10.11648/j.ajmme.20220602.12.

22. Li R. High-Temperature oxidation resistance and molten salt corrosion study of YSZ, CeYSZ, and YSZ/CeYSZ thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying. *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 1, p. 102. DOI: 10.3390/coatings14010102.
23. Artemenko N.I. Research of the operation modes of the Metco F4 serial plasma-gun using plasma-forming gases argon and nitrogen. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-76-89.
24. Artemenko N.I., Tatarnikov S.V., Doronin O.N. Investigation of the influence of the parameters of applying the ceramic layer of the $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ heat-shielding coating by plasma spraying on the productivity of the technological process. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-69-80.
25. Druzhnova Ya.S. Development of methods for thermal spraying of hardening tires based on tungsten and chromium carbides (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-100-115.
26. Stunda-Zujeva A., Irbe Z., Berzina-Cimdina L. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 11543–11551.

Информация об авторах

Артеменко Никита Игоревич, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бенклян Артем Сергеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Александров Денис Александрович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikita I. Artemenko, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem S. Benklyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.10.2024.
The article was submitted 07.10.2024; approved and accepted for publication after reviewing 08.10.2024.

Научная статья

УДК 666.1.056.8:539.231

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-89-99

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С АНТИБЛИКОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

И.А. Сорокин¹, Л.В. Соловьянчик¹, И.В. Мекалина¹, А.Н. Цапенко¹

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

Аннотация. Для предотвращения механических повреждений экранов индикаторных приборов наиболее целесообразно применять защитные стекла на полимерной основе, которые можно интегрировать в готовую конструкцию. Для улучшения качества отображения информации необходимо снизить интенсивность бликов и обеспечить максимальное светопропускание данных изделий, этого можно достичь путем нанесения оптических покрытий. Представлены результаты исследований, направленных на получение четырехслойного антибликового покрытия из оксидов титана и кремния на полимерной пленке с клеевым слоем и без него, изучены их характеристики.

Ключевые слова: антибликовая пленка, антиотражающая пленка, антиотражающее покрытие, антибликовое покрытие, просветляющее покрытие, реактивное магнетронное распыление

Для цитирования: Сорокин И.А., Соловьянчик Л.В., Мекалина И.В., Цапенко А.Н. Оптически прозрачные полимерные пленки с антибликовым покрытием // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-89-99.

Scientific article

OPTICALLY TRANSPARENT POLYMER FILMS WITH ANTI-REFLECTIVE COATING

I.A. Sorokin¹, L.V. Solovyanchik¹, I.V. Mekalina¹, A.N. Tsapenko¹

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

Abstract. At present, the most appropriate way to prevent mechanical damage to the screens of indicating devices is to use protective glasses on a polymer base, which can be integrated into the finished design. To improve the quality of displayed information, it is necessary to reduce the intensity of glare, as well as to ensure maximum light transmission of these products, which can be achieved by applying optical coatings. This paper presents the results of research on obtaining a four-layer anti-reflective coating based upon TiO_2 and SiO_2 on a polymer film with and without an adhesive layer, and presents their characteristics.

Keywords: anti-reflective film, anti-glare film, anti-glare coating, anti-reflective coating, reactive magnetron sputtering

For citation: Sorokin I.A., Solovyanchik L.V., Mekalina I.V., Tsapenko A.N. Optically transparent polymer films with anti-reflective coating. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-89-99.

Введение

В настоящее время для предотвращения механических повреждений экранов индикаторных приборов наиболее целесообразно использовать защитные стекла на полимерной основе, которые можно интегрировать в готовую конструкцию. В качестве защитных стекол широко применяют акриловое стекло, поликарбонат или бронирующие полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) пленки, которые обладают высоким коэффициентом пропускания света и минимальным показателем мутности.

Органические стекла достаточно давно используются в разных сферах. Данный материал имеет высокий коэффициент пропускания света (до 92 %), широкий диапазон рабочих температур, в ~3 раза легче силикатного стекла и в 5 раз лучше него противостоит ударным нагрузкам, не разрушается под воздействием ультрафиолета [1]. Среди недостатков можно отметить высокую вероятность наличия остаточных напряжений в листе, что приводит к растрескиванию при холодном изгибе, а также появлению на его поверхности царапин, которые оставляют твердые предметы.

Поликарбонат гораздо прочнее органического стекла, а обычное силикатное стекло он превосходит по прочности в 200 раз. Показатель пропускания света меньше, чем у акрилового стекла. Устойчив к нагрузкам и механическому воздействию, однако на нем также легко оставляют царапины даже неметаллические предметы [2, 3].

Благодаря особым свойствам ПЭТФ-пленка выделяется среди других полимеров. Материал обладает качествами поликарбоната и органического стекла, но по сравнению с ними более перспективен, сочетает характеристики, присущие аморфным и кристаллическим веществам. Имеет коэффициент пропускания света >90 %. За счет небольшой толщины пленок (в десятки раз меньше, чем у стекол) данный материал обладает наименьшими весовыми характеристиками и является гибким, что облегчает его внедрение в готовые конструкции.

Важным фактором при выборе защитных экранов выступает светораспределение излучателя света, в том числе отражение света от его поверхности. Коэффициенты зеркального отражения главных составляющих падающей волны по энергии на границе раздела двух сред описываются формулами Френеля [4] (рис. 1):

$$\rho_s = \left(\frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right)^2, \rho_p = \left(\frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \right)^2, \quad (1)$$

где ρ_s и ρ_p – коэффициенты отражения для s- и p-поляризованных волн; n_1 и n_2 – показатели преломления первой и второй среды (обычно первой средой является воздух, для которого $n_1 = 1$); θ_i и θ_t – углы падения и преломления.

В случае падения света под углом, близким к нормальному, коэффициент отражения часто называют отражательной способностью R , которую определяют исходя из формулы (1):

$$R = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2. \quad (2)$$

С точки зрения эксплуатации защитных стекол немаловажной является минимизация бликов на их поверхности, появляющихся в результате падения света от внешнего источника и затрудняющих наблюдение за информацией, отображаемой на экране прибора. Кроме того, необходимо обеспечить максимальное светопропускание данных изделий, а следовательно, снизить потери на отражение. Обе цели могут быть достигнуты с помощью нанесения антибликовых (просветляющих) покрытий на поверхности защитных экранов.

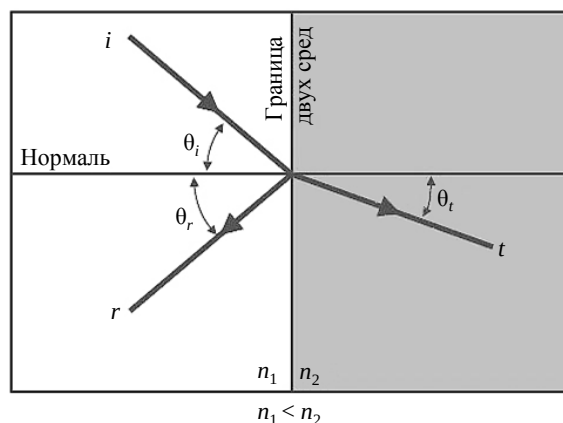


Рис. 1. Отражение и преломление светового луча на границе раздела двух сред (i , r , t – падающая, отраженная и преломленная волны; θ_i , θ_r , θ_t – углы падения, отражения и преломления) [5]

Оптические покрытия уже давно являются неотъемлемой частью многих современных устройств и приборов [6–8]. Использование антибликовых (антиотражающих, просветляющих) покрытий на прозрачных элементах в устройствах фотоники позволяет существенно снизить оптические потери.

Наибольшее распространение получили тонкопленочные просветляющие покрытия, основанные на явлении деструктивной интерференции падающей и отраженной волн, которые в случае однослойной структуры обеспечивают минимальное отражение при удовлетворении следующих условий [9]:

$$n_f = \sqrt{n_1 n_2}, d_f = \frac{\lambda_0}{4n_f} \quad (\text{при } n_f < n_2), \quad (3)$$

где n_f – показатель преломления покрытия; d_f – толщина покрытия, необходимая для возникновения деструктивной интерференции, нм; λ_0 – целевая длина волны для просветления, нм.

Недостатки, присущие однослойным структурам (эффективное просветление одной длины волны, невозможность идеального подбора материала и т. д.), устраняются путем нанесения двух- или многослойных покрытий, подход к проектированию которых остается прежним при некотором усложнении математического аппарата.

В настоящее время существуют несколько основных методов нанесения антибликовых покрытий, в состав которых, как правило, входят тонкие слои фторидов, нитридов или оксидов металлов: магнетронное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, термическое испарение и процесс золь-гель [9–13]. Например, для изготовления солнечных батарей интерес представляют антиотражающие пленки с наночастицами оксида никеля толщиной от 50 до 300 нм, которые снижают коэффициент отражения до 6 % [14]. В качестве антиотражающих покрытий также можно использовать тонкие пленки $\text{Si}_x\text{N}_y\text{-SiO}_2$ в различных конфигурациях – в виде одно-, двух- или трехслойного покрытия, нанесение которого с двух сторон дополнительно повышает пропускание образцов. Однослойное антиотражающее покрытие дает незначительный вклад в повышение пропускания, однако основное преимущество заключается в простоте его изготовления [15].

Просветляющее покрытие также изготавливают золь-гель методом на основе SiO_2 , что позволяет получить светопропускание стекла, равное 99,7 % [16]. В работе [17] продемонстрирована возможность изготовления методом реактивного магнетронного распыления прозрачного многослойного покрытия на основе ITO , SiO_2 , TiO_2 на

силикатных стеклах, обеспечивающего коэффициент отражения света не более 1 % и коэффициент пропускания света не менее 93 %. В работе [18] методом реактивного магнетронного распыления получено четырехслойное просветляющее покрытие на основе SiO_2 и ZnSnO на ПЭТФ-подложках, что позволило достичь интегрального коэффициента отражения в видимой области $\sim 1,33$ % (следует отметить, что при этом исключено отражение от задней поверхности подложки).

Среди перечисленных методов магнетронное распыление позволяет получить химически чистые равномерные покрытия при высокой воспроизводимости результатов и возможности точного контроля толщины покрытия, что особенно важно для многослойной структуры. Более того, данный способ позволяет сохранить подложку относительно холодной, что является одним из решающих факторов при нанесении на чувствительные к перегреву полимерные пленки.

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на получение четырехслойного антибликового покрытия из оксидов титана и кремния на полимерной пленке с клеевым слоем и без него, а также их характеристики.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19–23].

Материалы и методы

Для проведения исследований осуществлены работы по подбору режимов нанесения на установку реактивного магнетронного распыления отдельных слоев четырехслойного антибликового покрытия на основе оксидов титана (мишень Ti) и кремния (мишень Si–Al в соотношении 90:10 (по массе)) на прозрачные ПЭТФ-пленки двух типов: без клеевого слоя и с клеевым слоем. Следует отметить, что наличие алюминия во второй мишени незначительно сказывалось на оптических характеристиках получаемых покрытий. Перед нанесением покрытия подложки проходили финишную ионную очистку в вакууме.

При фиксированном давлении, которое поддерживалось постоянным путем изменения потока аргона, выбрано значение стабилизируемого тока для каждой мишени: 7 и 3 А для Ti и Si–Al соответственно. Выбор стабилизируемого тока обусловлен обеспечением оптимальной для используемых материалов мощности разряда на основании ожидаемого значения напряжения в ходе процесса, что исключает вероятность перегрева, приводящего к расплавлению или растрескиванию мишеней, при сохранении достаточной скорости нанесения.

Питание разряда осуществляли с помощью униполярных импульсов с продолжительностью паузы 5 мкс. Для каждой мишени оптимизирована частота коммутации внутреннего генератора источника питания с целью предотвращения возникновения искр, являющихся следствием отравления катода диэлектрической пленкой [24], при максимально возможной стабильности тока разряда. Данные меры необходимы для недопущения развития дугового разряда, приводящего к нарушению работы системы и браку. Так, установлено, что частота 10 кГц для Ti не допускает образования искровых пробоев. Дальнейшее увеличение частоты нецелесообразно, так как приведет к деформации формы протекающего тока (большему отклонению от прямоугольной формы) [24]. Для Si–Al выбрана частота 40 кГц, являющаяся предельной для используемого источника питания. При данном значении не удалось достичь полного подавления искр, однако оно оказалось достаточным для предотвращения развития дугового разряда. Поскольку искровые пробои не влияют на характеристики покрытия и работу системы в целом, выбранная частота принята удовлетворительной.

Рабочий режим подбирали путем изменения потока натекания кислорода в вакуумную камеру. Выбор обусловлен обеспечением достаточной стехиометричности пленок при сохранении адекватной для поставленной задачи скорости нанесения (режим частично отравленной мишени или максимально приближенный к нему). В процессе нанесения поток кислорода для получения TiO_2 и SiO_2 поддерживался в диапазоне $16,5 \pm 1,5$ и $24,0 \pm 2,0$ (ст. см^3)/мин соответственно. Разброс значений натекания кислорода связан с влиянием внешних факторов, погрешностью измерительного оборудования, а также необходимостью поддержания постоянной скорости нанесения в ходе процесса. Скорость нанесения в свою очередь контролировали по показаниям кварцевого датчика толщины и электрическим параметрам разряда.

Изложенная методика изготовления антибликового покрытия применена для отработки нанесения монослоев оксидов. Подобранные режимы затем использовали для получения двухслойных и конечных четырехслойных покрытий состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$. Следует отметить, что двухслойное покрытие не позволяет достичь эффективного просветления в широком диапазоне длин волн для ПЭТФ-пленок, в связи с чем подробно не исследовано.

Спектры пропускания (при падении под углом 0 градусов) и отражения (при падении под углом 8 градусов) излучения исследовали с помощью спектрофотометра, оснащенного интегрирующей сферой, что позволило регистрировать суммарное отражение (как диффузную, так и зеркальную компоненты). Отражение от задней поверхности подложки не исключали из рассмотрения.

Толщину покрытий оценивали путем сопоставления полученных спектральных характеристик с их моделированием в программном пакете. Пример спектров отражения монослоев TiO_2 и SiO_2 , нанесенных на пленку без клеевого слоя, представлен на рис. 2.

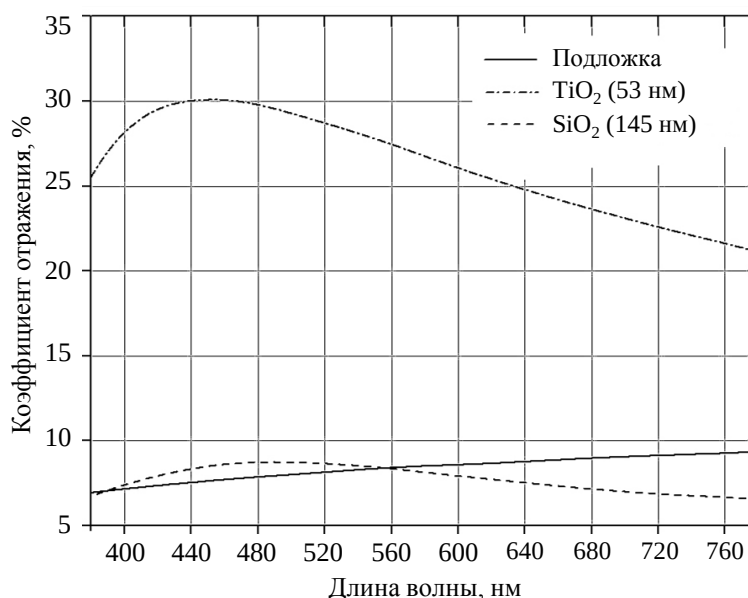


Рис. 2. Спектры отражения полимерной пленки без клеевого слоя с нанесением отдельных слоев оксидов

Проектирование (подбор необходимых толщин) конечного четырехслойного покрытия состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ для достижения максимального просветления в видимом диапазоне осуществляли с помощью того же программного пакета.

Интегральные коэффициенты пропускания и отражения света определяли в соответствии с ГОСТ EN 410–2014. Расчет осуществляли с учетом относительного спектрального распределения энергии излучения стандартного источника света D65 и относительной спектральной чувствительности дневного зрения стандартного наблюдателя.

Для оценки температуры эксплуатации полимерные пленки подвергали температурному воздействию при -60 и $+85$ °С в течение 100 ч.

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

Результаты и обсуждение

Спектры отражения ПЭТФ-пленок с четырехслойным антибликовым покрытием состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ без клеевого слоя и с клеевым слоем представлены на рис. 3 (зависимость для пленки с клеевым слоем получена после снятия протектора).

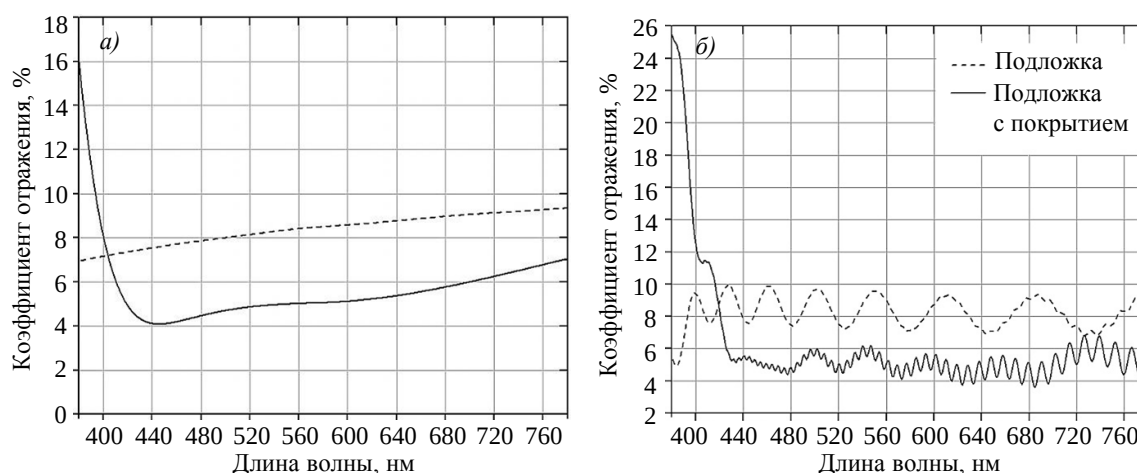


Рис. 3. Спектр отражения полимерной пленки без клеевого слоя (а) и с клеевым слоем (б) с четырехслойным антибликовым покрытием

Следует отметить, что формы спектров с наличием множества экстремумов, представленных на рис. 3, б, связаны с присутствием клеевого и бронирующего слоев на исходной ПЭТФ-пленке.

Интегральные оптические коэффициенты полученных полимерных пленок в сравнении с исходными подложками (без антибликового покрытия) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Интегральные оптические характеристики полимерных пленок

Полимерная пленка	Коэффициент пропускания света T , %	Коэффициент отражения света R , %
Без клеевого слоя и антибликового покрытия (исходная)	90,6	8,37
Без клеевого слоя с антибликовым покрытием	94,2	4,99
С клеевым слоем без антибликового покрытия (исходная)	91,3	8,36
С клеевым слоем и антибликовым покрытием	94,1	5,08

Нанесение четырехслойного антибликового покрытия позволяет повысить коэффициент пропускания света ПЭТФ-пленок до 94,2 % и при этом снизить коэффициент отражения света на ~39,8 % относительно исходных подложек.

Для определения температуры эксплуатации изготовлены модельные образцы полимерной пленки с антибликовым покрытием, перенесенные на органическое стекло с коэффициентом пропускания света 92,1 %. Изготовление модельных образцов обусловлено необходимостью создания равных условий теплового воздействия на внутреннюю поверхность пленки (отсутствие или наличие клеевого слоя без протектора). Полимерную пленку без клеевого слоя прикладывали на поверхность органического стекла и фиксировали по периметру герметизирующей лентой. Перенос пленки с клеевым слоем осуществляли путем последовательного снятия протектора и приглаживания пленки неметаллическим шпателем. Полученные образцы представлены на рис. 4.

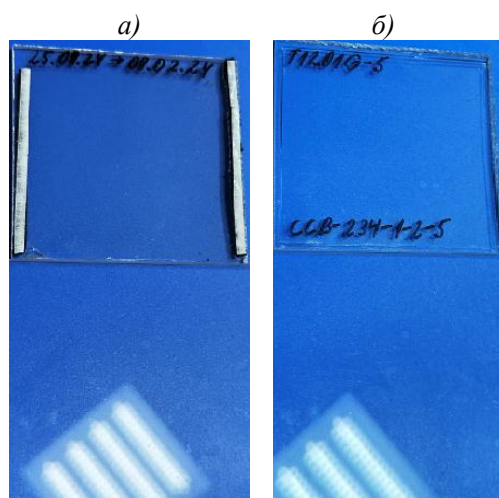


Рис. 4. Модельные образцы на основе органического стекла с приклеенной по краям (а) и по всей поверхности (б) полимерной пленкой с антибликовым покрытием

Антибликовое покрытие позволяет предотвратить появление бликов на поверхности. Необходимо также отметить, что из-за наличия воздушной среды между органическим стеклом и полимерной пленкой на образце без клеевого слоя коэффициент пропускания света на 7,20 % меньше относительно варианта с клеевым слоем.

В табл. 2 представлены результаты определения характеристик модельных образцов полимерных пленок с антибликовым покрытием до и после температурных воздействий при -60 и $+85$ °С в течение 100 ч.

Таблица 2

Коэффициент пропускания света модельных образцов на основе органического стекла с полимерной пленкой и антибликовым покрытием до и после температурных воздействий

Модельный образец	Коэффициент пропускания света T , %	
	исходный	после температурных воздействий
С приклеенной по краям полимерной пленкой (без клеевого слоя)	86,3	86,1
С приклеенной по всей поверхности полимерной пленкой (с клеевым слоем)	93,0	92,9

Воздействия температур -60 и $+85$ °С в течение 100 ч не влияют на оптические характеристики ПЭТФ-пленки с антибликовым покрытием: после температурных воздействий коэффициенты пропускания света образцов на основе полимерной пленки без клеевого слоя и с клеевым слоем снижаются на 0,23 и 0,11 % соответственно.

Исследована возможность нанесения антибликового покрытия состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ на обе стороны ПЭТФ-пленки без клеевого слоя. На рис. 5 представлен спектр отражения полученной полимерной пленки без клеевого слоя с двухсторонним четырехслойным антибликовым покрытием.

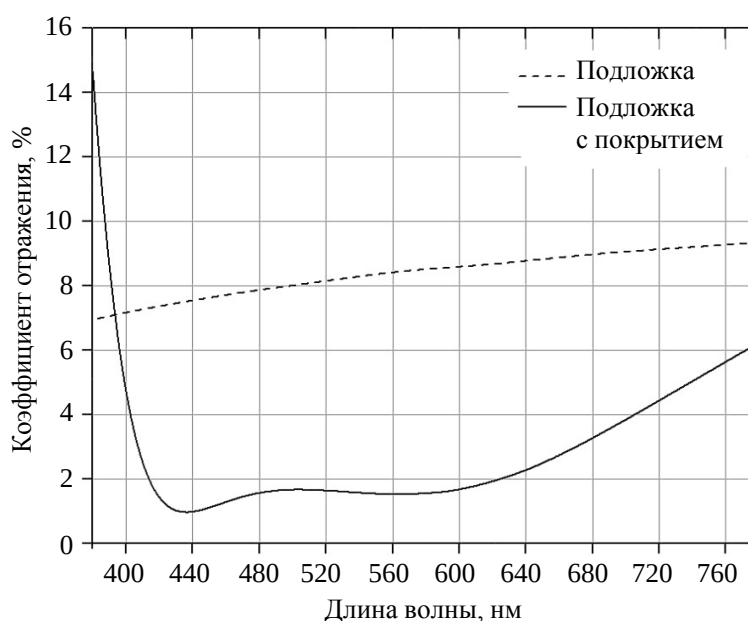


Рис. 5. Спектр отражения полимерной пленки без клеевого слоя с двухсторонним четырехслойным антибликовым покрытием

Полимерная пленка без клеевого слоя с двухсторонним антибликовым покрытием обладает следующими характеристиками:

Коэффициент пропускания света T , %	97,2
Коэффициент отражения света R , %	1,65
Коэффициент диффузного отражения света под углом 0 градусов, %	$\leq 0,5$
Неравномерность оптических характеристик по площади листа размером 300×500 мм, %	± 10
Температура эксплуатации, °С	От -60 до $+85$

Нанесение двухстороннего четырехслойного антибликового покрытия позволяет повысить коэффициент пропускания света ПЭТФ-пленки без клеевого слоя до 97,2 % и снизить коэффициент отражения света на 80,3 % по сравнению с показателями исходной полимерной пленки.

Заключения

Получены четырехслойные антибликовые покрытия на основе оксидов титана и кремния на ПЭТФ-пленках с клеевым слоем и без него, исследованы их характеристики. Описанный в данной работе способ изготовления четырехслойного антибликового покрытия состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ позволяет получать оптически прозрачные

(коэффициент пропускания света до 94,2 и 97,2 % для односторонних и двухсторонних покрытий соответственно) ПЭТФ-пленки с пониженным коэффициентом отражения света (не более 5,08 и 1,65 % для односторонних и двухсторонних покрытий соответственно), работоспособные в диапазоне температур от -60 до $+85$ °С.

Данные изделия можно использовать в качестве защитных экранов индикаторных приборов и для снижения интенсивности бликов на их поверхности. Кроме того, полученные пленки могут быть интегрированы в готовые конструкции.

Список источников

1. Руднев В.П., Мекалина И.В. Свойства органических стекол после натурального старения под нагрузкой в условиях влажных субтропиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 4 (69). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.09.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-84-95.
2. Чижов П.Н., Петрачков Д.Н., Шаталин В.А. и др. Влияние способа формования поликарбонатного листа на оптические характеристики изделий авиационного остекления // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.09.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-63-76.
3. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики: в 5 т. 3-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 4: Оптика. 792 с.
5. Ильина Е., Лукин П. Влияние защитного экрана на светораспределение светильника // *Полупроводниковая светотехника*. 2012. Т. 4. № 18. С. 44–47.
6. Optical interference coatings / eds. N. Kaiser, H.K. Pulker. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 503 p. DOI: 10.1007/978-3-540-36386-6.
7. Koglin J.E., Christensen F.E., Craig W.W. et al. NuSTAR hard X-ray optics // *Proceedings of SPIE*. San Diego, 2005. P. 5900. DOI: 10.1117/12.618601.
8. Harry G.M., Armandula H., Black E. et al. Thermal noise from optical coatings in gravitational wave detectors // *Applied Optics*. 2006. Vol. 45. No. 7. P. 1569–1574. DOI: 10.1364/ao.45.001569.
9. Shanmugam N., Pugazhendhi R., Elavarasan R.M. et al. Anti-reflective coating materials: A holistic review from PV perspective // *Energies*. 2020. Vol. 13. No. 10. P. 2631. DOI: 10.3390/en13102631.
10. Lequime M., Nadji S., Stojcevski D. et al. Determination of the optical constants of a dielectric layer by processing in situ spectral transmittance measurements along the time dimension // *Applied Optics*. 2017. Vol. 56. P. 181. DOI: 10.1364/ao.56.00c181.
11. Nadji S.L., Lequime M., Begou T. et al. Use of a broadband monitoring system for the determination of the optical constants of a dielectric bilayer // *Applied Optics*. 2018. Vol. 57. P. 877. DOI: 10.1364/ao.57.000877.
12. 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: 02.09.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
13. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
14. Константинова Ю.А. Антиотражающие покрытия для солнечных батарей // *Научные исследования: от теории к практике*. 2015. № 3. С. 198–200.
15. Цехановская М.С., Шейнбергер А.А., Куценко К.В., Иваничко С.П. Антиотражающие покрытия для полупроводниковых электрооптических устройств на основе InP // *Мат. докл. XIX Междунар. науч.-практ. конф.* Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2023. С. 177–179.

16. Троицкий Б.Б., Локтева А.А., Лопатин М.А. и др. Получение просветляющих покрытий из мезопористого диоксида кремния на силикатном стекле при пониженных температурах обжига геля // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 715–722.
17. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ИТО, SiO₂, TiO₂ // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.
18. Kleinhempel R., Wahl A., Thielsch R. Large area AR coating on plastic substrate using roll to roll methods // Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 205. P. S502-S505. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.064.
19. 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.
20. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
21. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
22. Каблов Е.Н. Что такое инновации // Наука и жизнь. 2011. № 5. С. 2–6.
23. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Зеленева Т.О. Источники светового излучения для имитации старения полимерных материалов под воздействием солнечной радиации // Труды ВИАМ. 2024. № 5 (135). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-71-82.
24. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. Кн. 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления. 244 с.

References

1. Rudnev V.P., Mekalina I.V. Properties of organic glasses after natural aging under load in humid subtropics. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 02, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-84-95.
2. Chizhov P.N., Petrachkov D.N., Shatalin V.A. et al. Influence of the polycarbonate sheet molding method on the optical characteristics of aircraft glazing products. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 02, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-63-76.
3. Smirnova O.V., Erofeeva S.B. *Polycarbonates*. Moscow: Khimiya, 1975, 288 p.
4. Sivukhin D.V. *General course of physics*: in 5 vols. 3rd ed. Moscow: FIZMATLIT, 2005, vol. 4: Optics, 792 p.
5. Ilyina E., Lukin P. Effect of protective screen on light distribution of luminaire. *Poluprovodnikovaya svetotekhnika*, 2012, vol. 4, no. 18, pp. 44–47.
6. *Optical interference coatings*. Eds. N. Kaiser, H.K. Pulker. Berlin: Springer-Verlag, 2003, 503 p. DOI: 10.1007/978-3-540-36386-6.
7. Koglin J.E., Christensen F.E., Craig W.W. et al. NuSTAR hard X-ray optics. *Proceedings of SPIE*. San Diego, 2005, p. 5900. DOI: 10.1117/12.618601.
8. Harry G.M., Armandula H., Black E. et al. Thermal noise from optical coatings in gravitational wave detectors. *Applied Optics*, 2006, vol. 45, no. 7, p. 1569–1574. DOI: 10.1364/ao.45.001569.
9. Shanmugam N., Pugazhendhi R., Elavarasan R.M. et al. Anti-reflective coating materials: A holistic review from PV perspective. *Energies*, 2020, vol. 13, no. 10, p. 2631. DOI: 10.3390/en13102631.
10. Lequime M., Nadji S., Stojcevski D. et al. Determination of the optical constants of a dielectric layer by processing in situ spectral transmittance measurements along the time dimension. *Applied Optics*, 2017, vol. 56, p. 181. DOI: 10.1364/ao.56.00c181.
11. Nadji S.L., Lequime M., Begou T. et al. Use of a broadband monitoring system for the determination of the optical constants of a dielectric bilayer. *Applied Optics*, 2018, vol. 57, p. 877. DOI: 10.1364/ao.57.000877.

12. Dvoretzskaya 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: September 02, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.
13. Bogatov V.A., Krynin A.G., Shchur P.A. Influence of the leakage value in the vacuum chamber on the parameters of reactive magnetron discharge and properties of titanium oxide coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
14. Konstantinova Yu.A. Anti-reflective coatings for solar batteries. *Nauchnye issledovaniya: ot teorii k praktike*, 2015, no. 3, pp. 198–200.
15. Tsekhanovskaya M.S., Sheinberger A.A., Kutsenko K.V., Ivanichko S.P. Anti-reflective coatings for semiconductor electro-optical devices based on InP. *XIX Int. scientific-practical. conf. Tomsk: Tomsk State Univ. of control systems and radioelectronics*, 2023, pp. 177–179.
16. Troitsky B.B., Lokteva A.A., Lopatin M.A. et al. Production of antireflective coatings from mesoporous silicon dioxide on silicate glass at low gel firing temperatures. *Fizika i khimiya stekla*, 2013, vol. 39, no. 5, pp. 715–722.
17. Melnikov A.A., Shchur P.A. Transparent conductive antireflective coatings based on ITO, SiO₂, TiO₂. *Trudy VIAM*, 2019, No. 8 (80), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 03, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.
18. Kleinhempel R., Wahl A., Thielsch R. Large area AR coating on plastic substrate using roll to roll methods. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. S502-S505. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.064.
19. 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.
20. Kablov E.N. New Generation Materials – the Basis for Innovation, Technological Leadership, and National Security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
21. Kablov E.N. Chemistry in aviation materials science. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
22. Kablov E.N. What is the innovations. *Nauka i zhizn*, 2011, no. 5, pp. 2–6.
23. Laptev A.B., Pavlov M.R., Zeleneva T.O. Light sources for simulating the aging of polymer materials under the influence of solar radiation. *Trudy VIAM*, 2024, no. 5 (135), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 10, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-71-82.
24. Kuzmichev A.I. *Magnetronnye spraying systems*. Kyiv: Avers, 2008, book 1: Introduction in physics and equipment of magnetron sputtering, 244 p.

Информация об авторах

Сорокин Илья Алексеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Соловьянчик Людмила Владимировна, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мекалина Ирина Васильевна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Цапенко Андрей Николаевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ilya A. Sorokin, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Lyudmila V. Solovyanchik, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Andrey N. Tsapenko, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.12.2024.
The article was submitted 28.11.2024; approved and accepted for publication after reviewing 02.12.2024.

Научная статья

УДК 621.891

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-100-111

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ НИТРИДАМИ

Н.В. Севостьянов¹, Е.С. Буданова¹, В.Д. Хватов¹, А.Н. Фомичев¹

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

Аннотация. Представлены результаты экспериментального определения коэффициента трения и степени износа металлических композиционных материалов с никелевой и медной матрицей, армированных нитридами, в парах трения с разными марками сталей в условиях варьирования нагрузки и скорости скольжения. Показано, что независимо от матрицы композиционные материалы с нитридным армированием обладают высоким коэффициентом трения. При низких значениях скорости скольжения и нагрузки преобладает адгезионный механизм трения, но с увеличением данных параметров повышается доля абразивного механизма трения. Дополнительно проанализированы структуры исследуемых металлических композиционных материалов.

Ключевые слова: коэффициент трения, износ, металлический композиционный материал, нитриды, трибология, антифрикционный

Для цитирования: Севостьянов Н.В., Буданова Е.С., Хватов В.Д., Фомичев А.Н. Триботехнические особенности металлических композиционных материалов, армированных нитридами // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-100-111.

Scientific article

TRIBOTECHNICAL FEATURES OF METAL COMPOSITE MATERIALS REINFORCED WITH NITRIDES

N.V. Sevostyanov¹, E.S. Budanova¹, V.D. Khvatov¹, A.N. Fomichev¹

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

Abstract. The paper presents the results of experimental determination of friction coefficient and wear rate of nitride-reinforced nickel and copper matrix CMs in friction pairs with different steel grades under varying load and sliding speed. It is shown that irrespective of the matrix material, nitride-reinforced MCMs have a high friction coefficient. At low sliding velocities and load, the adhesion mechanism of friction prevails, but with the increase of these parameters, the share of abrasion mechanism of friction increases. As an additional study, the structures of the investigated MCMs were analyzed.

Keywords: coefficient of friction, wear, metal composite material, nitrides, tribology, anti-friction

For citation: Sevostyanov N.V., Budanova E.S., Khvatov V.D., Fomichev A.N. Tribotechnical features of metal composite materials reinforced with nitrides. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-100-111.

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется разработке новых материалов, которые можно эксплуатировать при экстремально низких или высоких значениях температур, контактных давлений, скоростей скольжения, механических напряжений. Наиболее перспективными являются металлические композиционные материалы (МКМ), армированные нитридными соединениями. Их можно отнести к материалам нового поколения [1], которые составляют основу для создания гражданской и специальной техники, конкурентоспособной на мировом рынке [2].

Ценность нитридов металлов заключается в комплексе свойств, таких как высокая твердость, химическая инертность, устойчивость к истиранию, что обуславливает возможность их широкого применения. Некоторые нитриды обладают высокой огнеупорностью (нитрид бора), диэлектрическими (нитрид алюминия) и полупроводниковыми свойствами, высокой химической устойчивостью в различных агрессивных средах [3]. Композиционные материалы с нитридным армированием системы Ni–TiC уже успешно используются в электронике, атомной промышленности, космической и авиационной технике, современном машиностроении и других отраслях. Материалы для авиационной промышленности обладают низкой плотностью, при этом прочность достигает высоких значений, что делает их уникальными.

В металлургическом производстве давно известна технология азотирования сталей, при которой поверхностный слой детали упрочняется за счет образования нитридов легирующих элементов (Cr, Mo, W). Модифицирование нитридами также применяется для упрочнения и повышения режущих свойств сталей. В работах [4, 5] показано, что повышение прочности спеченных азотсодержащих сталей с нитридным упрочнением обусловлено выделением из α -фазы тонкодисперсных равноосных нитридов титана или ниобия.

Помимо классических сплавов на основе железа, нитридами упрочняют другие материалы, например керамические. Так, модифицирование нитридом титана позволяет повысить триботехнические свойства керамического материала [6]. Нитриды титана тугоплавки, прочны и имеют высокую электропроводимость [7]. Нитриды могут применяться во многих сферах материаловедения. Так, в ядерной энергетике циркониевые сплавы активно используют в реакторах для раскисления и деазотизации. Нитридные соединения циркония также применяются в теплоизоляторах, в качестве абразивных материалов и др. [8].

Методики внедрения нитридов в матрицу различны и являются одним из определяющих факторов при формировании свойств конечного материала. В работе [9] оценены свойства абразивостойких наплавленных сплавов системы легирования Fe–Cr–Mo–Ni–Ti–C–W под влиянием ультрадисперсных частиц нитрида титана TiN. Выявлено, что образующаяся фаза (карбиды $(\text{Ti}_{0,91}\text{Mo}_{0,09})\text{C}_{0,92}$), для которой нитриды TiN становятся центрами кристаллизации, обладает высокой твердостью и стойкостью к коагуляции при нагреве. Это способствует повышению механических и эксплуатационных свойств наплавленного металла.

В настоящее время требования к современной технике усиливаются. Машины и оборудование становятся компактнее, мощнее, производительнее, при этом увеличиваются нагрузки на узлы и механизмы. Одновременно необходимо сохранить надежность и долговечность узлов машин. В связи с этим производители стали чаще применять композиционные материалы для изготовления нагруженных деталей [10]. Так, автопроизводители теперь широко используют композиционные материалы для изготовления подшипников скольжения двигателей внутреннего сгорания [11]. Немаловажными являются испытания на трение и износ подобных деталей, которые показывают стойкость материалов в различных условиях [12].

Сплавы на основе меди и никеля широко используются в сфере электрических проводников, корабле-, машино-, приборостроении и др. Никель и его сплавы являются хорошими конструкционными материалами, поэтому износостойкие покрытия на их основе представляют практический интерес. Чаще всего сплавы никеля содержат кобальт, который позволяет упрочнить поверхность изделий и повысить износостойкость, уменьшая износ сопряженных пар [13, 14]. Медные композиционные материалы обязательно легируются или армируются другими составляющими, так как медь в чистом виде имеет пониженные значения механических и триботехнических свойств. Например, МКМ Cu–Al₂O₃ обладает сочетанием высоких значений электропроводимости и механических свойств при высоких температурах [15].

Немаловажным при разработке и внедрении МКМ в производство является исследование их структуры. Структура предопределяет комплекс физико-механических свойств материала. Само же ее формирование зависит от физико-химических процессов между задействованными компонентами и их обработки. При обработке исходной порошковой смеси при механическом легировании происходят такие процессы, как пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение частиц, сварка осколков по ювенильным поверхностям, диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающие образование новых, как правило, наноразмерных фаз [16]. В связи с множеством процессов, которые влияют на исходное состояние порошков, конечная структура может отличаться от ожидаемого результата. Однако анализ структурных составляющих, в данном случае нитридов, помогает оценить не только их геометрические параметры (форму, размер), но и равномерность распределения. Для полноценной характеристики структуры получаемого композиционного материала необходимо определить следующие параметры [17]:

- связаны ли компоненты фаз между собой химически (для выявления двух разнородных фаз);
- частицами какого размера представлены элементы фаз;
- насколько прочно связаны между собой фазы.

В данной статье рассмотрены триботехнические особенности процесса трения МКМ на основе меди и никеля с нитридным армированием в условиях варьирования скоростей скольжения и нагрузок в паре трения с разными типами сталей, а также получены изображения структуры некоторых образцов с нитридным армированием. Цель работы – определение возможных областей применения в узлах трения МКМ, армированных нитридами металлов, по результатам исследования процесса трения при различной нагрузке и скорости скольжения.

Материалы и методы

В качестве матричной основы выбраны медь и никель как наиболее распространенные и технологичные металлы для МКМ. В качестве армирующих компонентов использовали доступные нитридные соединения: нитрид циркония (ZrN), нитрид алюминия (AlN), нитрид хрома (CrN) и нитрид титана (TiN). Образцы МКМ изготавливали методом порошковой технологии. Исходные порошки меди и никеля смешивали с порошками нитридов на валковой мельнице с использованием мелющих тел из стали до однородного состояния. Дальнейшее компактирование образцов осуществляли методом горячего прессования в вакууме. Полученные заготовки обрабатывали механически для устранения облоя, загрязнений и выравнивания поверхности. Из подготовленной заготовки получали образцы для испытаний в форме плоского диска Ø60 мм.

Трибологические испытания проводили по схеме «палец–диск» («торец стержня–поверхность диска») в условиях сухого трения скольжения. Коэффициент трения определяли при различном нагружении (нормальная нагрузка изменялась от 1 до 5 Н) и скорости скольжения (от 0,2 до 0,5 м/с). На рис. 1 приведены схема трения, внешний вид образца и трибомашина.

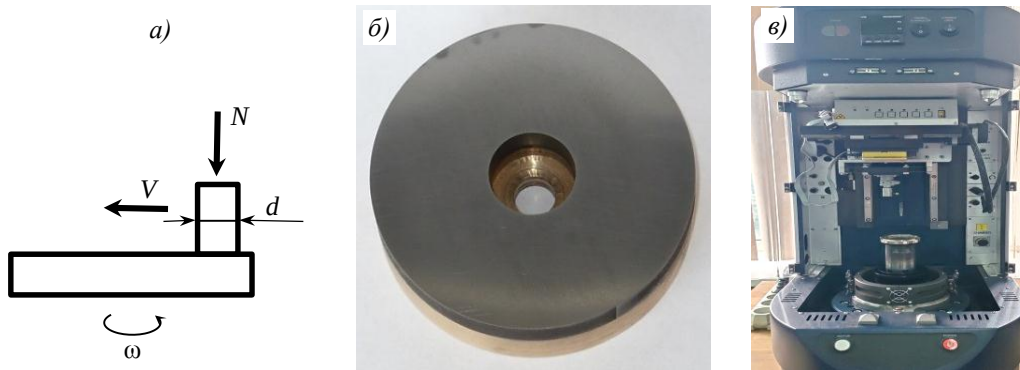


Рис. 1. Схема трения «палец–диск» (а), внешний вид образца металлического композиционного материала для испытаний на трение (б) и исследовательское оборудование (в). ω – угловая скорость вращения диска, d – диаметр стержня, N – нормальная сила нагрузки, V – радиальная скорость перемещения стержня

Контртело представляет собой стержень (палец) $\varnothing 6,35$ мм и высотой 20 мм. В качестве материалов контртел использовали стали, применяемые в подшипниках: 95Х18, ВНС-65Ш и ШХ15. Дисковые образцы устанавливали на вращающийся привод. Палец закрепляли к датчику силы, регистрирующему нормальную силу нагрузки и горизонтальную силу трения, возникающую при движении образца. Каждый цикл испытаний проводили по одной дорожке трения без радиального перемещения пальца [18]. Показателями процесса фрикционного взаимодействия в измерительной системе прибора являются коэффициент трения и накопленный за время испытания суммарный износ пары трения.

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

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний МКМ с армированием фазами нитридов в паре трения со сталями приведены в табл. 1. Независимо от металла матрицы и состава армирующей фазы композиционные материалы в паре трения со сталями обладают высоким коэффициентом трения. Такие значения коэффициента трения указывают на высокое сродство железных сплавов к нитридам, что вызвано сильным адгезионным взаимодействием трущихся поверхностей. После испытаний на дорожках трения наблюдали задиры в результате возникновения процессов микрорезания. Высокие значения коэффициента трения и образование задилов свидетельствуют о смешанном адгезионно-абразивном механизме трения.

Исследовано влияние различных нагрузок на контакт трения при разной скорости скольжения. При небольших нагрузках и скоростях скольжения процессы трения протекают в основном по адгезионному механизму, в результате чего наблюдаются высокие значения коэффициентов трения. С увеличением нагрузки и скорости скольжения повышается доля абразивного механизма трения, что является причиной снижения коэффициента трения.

**Коэффициент трения металлических композиционных материалов (МКМ)
в паре трения со сталями**

Материал	Нагрузка, Н	Коэффициенты трения МКМ в паре трения со сталью					
		95X18		ШХ15		ВНЧ-65Ш	
		при скорости скольжения, м/с					
		0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Cu–AlN	1	0,92	0,96	0,43	0,91	0,65	0,80
	2	0,94	0,93	0,42	0,92	0,61	0,63
	3	0,88	0,61	0,48	0,75	0,47	0,67
	4	0,69	0,61	0,43	0,76	0,42	0,67
	5	0,51	0,65	0,40	0,79	0,44	0,46
Cu–ZrN	1	0,91	0,75	0,48	0,56	0,96	0,95
	2	0,70	0,76	0,52	0,53	0,85	0,49
	3	0,67	0,78	0,46	0,70	0,63	0,47
Cu–CrN	1	0,61	0,67	0,55	0,65	0,62	0,68
	2	0,68	0,75	0,56	0,95	0,76	0,75
	3	0,69	0,84	0,53	0,92	0,93	0,91
Cu–TiN	1	0,90	0,95	0,96	0,98	0,80	0,93
	2	0,80	0,83	0,90	0,90	0,84	0,97
	3	0,60	0,57	0,61	0,56	0,86	0,75
Ni–TiN	1	0,91	0,94	0,84	0,97	0,92	0,90
	2	0,95	0,97	0,92	0,89	0,85	0,89
	3	0,94	0,92	0,91	0,87	0,87	0,74
Ni–ZrN	1	0,94	0,95	0,78	0,71	0,92	0,84
	2	0,65	0,86	0,60	0,67	0,84	0,84
	3	0,79	0,56	0,66	0,61	0,86	0,85
	5	0,75	0,54	0,76	0,63	0,83	0,69
Ni–CrN	2	0,60	0,83	0,90	0,98	0,83	0,88
	3	0,52	0,80	0,83	0,93	0,70	0,90
	4	0,62	0,86	0,74	0,89	0,72	0,86
	5	0,66	0,63	0,63	0,76	0,80	0,77

В табл. 2 приведены результаты суммарного износа пары трения МКМ со сталями. Самый большой износ зафиксирован для пар трения с МКМ, армированными TiN, независимо от металла матрицы. Можно отметить, что износ МКМ, армированных TiN, с увеличением нагрузки и скорости скольжения уменьшается.

Износ в парах трения с МКМ, армированными нитридом циркония, являющегося своего рода аналогом нитрида титана, был меньше по сравнению с TiN, но оставался высоким. Аналогично с увеличением нагрузки и скорости скольжения износ уменьшался. При определенных нагрузках, например 4 Н, наблюдался критический характер трения, что приводило к высоким значениям коэффициента трения и появлению сильных борозд на дорожке трения. По этой причине исследования при таких нагрузках прекращали в самом начале.

Таблица 2

**Суммарный износ металлических композиционных материалов (МКМ)
в паре трения со сталями**

Материал	Нагрузка, Н	Суммарный износ, мм, МКМ в паре трения со сталью					
		95X18		ШХ15		ВНЧ-65Ш	
		при скорости скольжения, м/с					
		0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Cu–AlN	1	0,005	0,014	0,017	0,017	0,004	0,015
	2	0,004	0,013	0,016	0,011	0,006	0,014
	3	0,005	0,012	0,018	0,013	0,014	0,035
	4	0,006	0,017	0,016	0,013	0,018	0,035
	5	0,007	0,019	0,023	0,016	0,020	0,035
Cu–ZrN	1	0,026	0,036	0,033	0,040	0,023	0,022
	2	0,014	0,018	0,040	0,008	0,025	0,020
	3	0,012	0,009	0,012	0,005	0,017	0,015
Cu–CrN	1	0,005	0,010	0,003	0,010	0,014	0,011
	2	0,009	0,013	0,005	0,010	0,010	0,008
	3	0,012	0,016	0,011	0,009	0,008	0,006
Cu–TiN	1	0,036	0,038	0,038	0,020	0,049	0,029
	2	0,010	0,019	0,011	0,020	0,028	0,029
	3	0,007	0,013	0,008	0,005	0,017	0,031
Ni–TiN	1	0,042	0,027	0,029	0,031	0,029	0,026
	2	0,017	0,015	0,016	0,014	0,014	0,010
	3	0,005	0,005	0,010	0,008	0,009	0,010
Ni–ZrN	1	0,010	0,007	0,021	0,011	0,022	0,012
	2	0,012	0,004	0,005	0,008	0,003	0,008
	3	0,008	0,003	0,004	0,007	0,004	0,008
	5	0,006	0,008	0,003	0,004	0,003	0,009
Ni–CrN	2	0,009	0,005	0,003	0,007	0,003	0,007
	3	0,005	0,003	0,004	0,004	0,004	0,005
	4	0,006	0,009	0,005	0,005	0,005	0,006
	5	0,004	0,012	0,003	0,004	0,007	0,011

Пары трения МКМ с AlN показали средние значения износа, что может быть результатом некорректных испытаний. Скольжение пар трения протекало нестабильно, рывками. Испытания на износ МКМ, армированных AlN, проведены только для медной матрицы. Для никелевой матрицы получены очень высокие значения коэффициентов трения, движение происходило рывками с проскальзыванием, в связи с чем проведение испытаний было затруднено.

Пары трения сталей с МКМ, армированных CrN, продемонстрировали наименьший износ среди исследованных материалов. При этом образцы с медной матрицей имеют больший износ по сравнению с никелевой, что можно объяснить более высокими уровнями механических свойств никеля.

Таким образом, все исследованные пары трения МКМ со сталями показали высокие значения коэффициента трения, не отвечающие требованиям для применения в узлах скольжения машин.

На рис. 2 приведен типичный график изменения коэффициента трения МКМ, армированного нитридами, в паре со сталями. Среднее значение коэффициента трения стабильно в течение всего процесса испытания. Однако дребезг имеет значительную амплитуду (до 0,4). Снижение среднего коэффициента трения при повышении скорости скольжения и нагрузки можно связать с увеличением продолжительности фазы проскальзывания в момент дребезга.

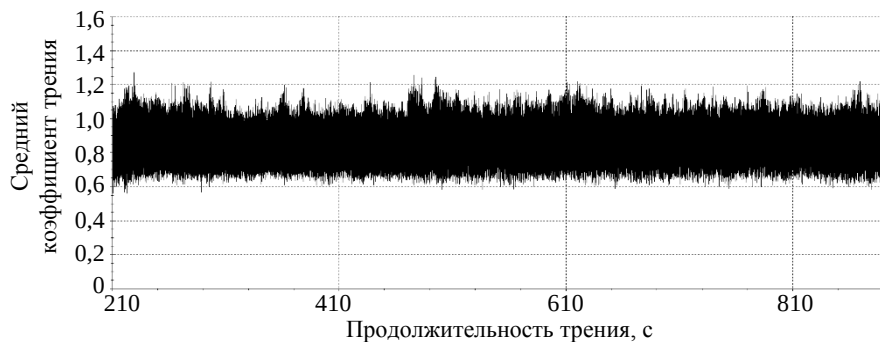


Рис. 2. Изменение среднего коэффициента трения металлических композиционных материалов на никелевой основе, армированных нитридами

Характер дорожек после испытаний неоднородный, иногда появляются задиры. Такой результат можно объяснить смешанным (адгезионно-абразивным) механизмом износа поверхностного слоя при трении, вследствие которого зарождаются, образуются и отделяются частицы исследуемого материала в зоне контакта [19–21]. Многочисленные экспериментальные сведения подтверждают протекание интенсивных химических превращений на поверхности контакта. Эти превращения инициируются значительными напряжениями сдвига, развиваемыми в верхних слоях на поверхностях при относительном скольжении твердых тел [22]. Однако в МКМ на основе меди и никеля с нитридным армированием не наблюдали резкого снижения коэффициента трения (табл. 1), что свидетельствует об отсутствии протекания химических реакций с образованием поверхностных пленок.

Кроме того, изменения коэффициента трения и износа МКМ на основе никеля и меди можно обосновать с помощью ранее полученных результатов исследования структур никелевых и медных сплавов после испытаний на трение. Рассчитаны остаточные напряжения в поверхностных слоях материалов, которые превышали предел прочности при растяжении [23]. Напряжения, возникающие в процессе трения, могут быть больше напряжений в условиях статического или динамического деформирования.

Исследованы структуры МКМ на основе никелевой матрицы с нитридным армированием. На рис. 3 приведены исходные оптические изображения структур. Цветовая гамма никелевой металлической матрицы и нитридов искажена из-за применения фильтров и поляризаторов, предназначенных для контрастирования фаз и устранения блеска. Следует отметить, что использованы порошки с исходной дисперсностью F1200, однако в процессе механического легирования дисперсность менялась под действием размольных тел. В процессе спекания также могут наблюдаться рекристаллизация и коагуляция, приводящая к увеличению частиц армирующей фазы.

В структуре МКМ системы Ni–TiN присутствуют крупные конгломераты нитридной фазы, равномерно распределенные на поверхности. Общее соотношение доли матрицы и нитридной фазы не соответствует составу. Заниженная доля нитридной фазы на поверхности является результатом выкрашивания армирующего компонента в процессе подготовки, имеющего слабую связь с матрицей. По данным работы [24],

нитрид титана имеет низкую смачиваемость никелем (угол смачивания составляет 113 градусов), в результате чего он удерживается в никелевой матрице в основном механически. Слабое взаимодействие TiN с Ni также приводит к коагуляции нитридной фазы в процессе спекания.

Угол смачивания никелем нитрида циркония составляет 90 градусов (средняя величина) [24]. Нитридная фаза равномерно распределяется на поверхности МКМ, присутствуют мелкие конгломераты. Площадь нитридной фазы значительно меньше объемной концентрации, что свидетельствует о выкрашивании в процессе подготовки поверхности из-за слабого взаимодействия с никелевой матрицей. В связи с лучшим взаимодействием ZrN с никелевой матрицей по сравнению с TiN частицы нитрида менее склонны к коагуляции и образуют гораздо более мелкие конгломераты. Однако общая площадь нитридной фазы ZrN на поверхности меньше, чем площадь фазы TiN. Это объясняется тем, что одинарные частицы и мелкие конгломераты гораздо легче и быстрее выкрашиваются, чем крупные образования.

Нитрид хрома равномерно распределяется на поверхности МКМ системы Ni–CrN (рис. 3, в). Конгломераты отсутствуют, доля нитридной фазы соответствует объемному составу. По данным работы [24], угол смачивания никелем нитрида хрома составляет 0 градусов, т. е. происходит абсолютное смачивание. При таком угле смачивания между матрицей и армирующей фазой устанавливается прочная связь.

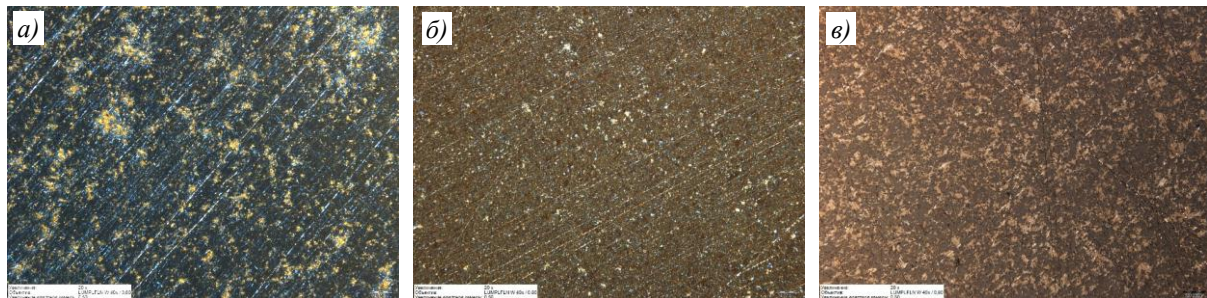


Рис. 3. Структуры металлических композиционных материалов на никелевой основе, армированных TiN (а), ZrN (б) и CrN (в)

Полученные изображения структур обработаны с помощью компьютерной бинаризирующей программы. Бинаризацию проводили по полю яркости по выделенным ключевым структурным элементам с определением порога яркости. Бинаризированные изображения структур приведены на рис. 4.

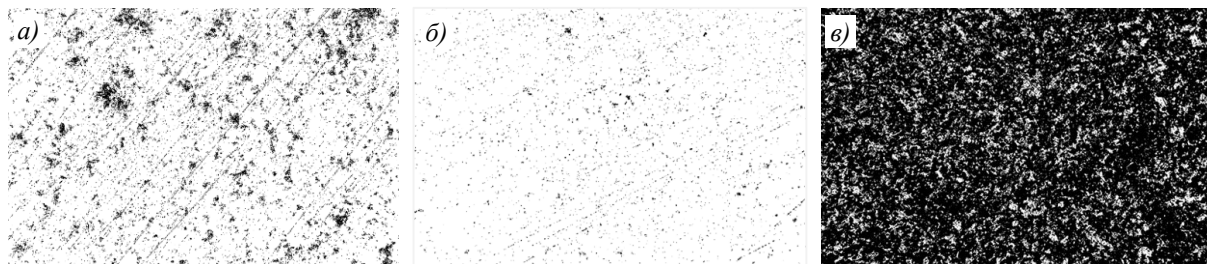


Рис. 4. Бинаризированные изображения структур металлических композиционных материалов на никелевой основе, армированных TiN (а), ZrN (б) и CrN (в)

При статистическом анализе структурных составляющих применен фильтр по площади объектов для воспроизводимости выборки и избавления от шумов, возникших при съемке. По полученным геометрическим данным объектов на изображениях построены гистограммы распределения нитридов в структуре МКМ (рис. 5).

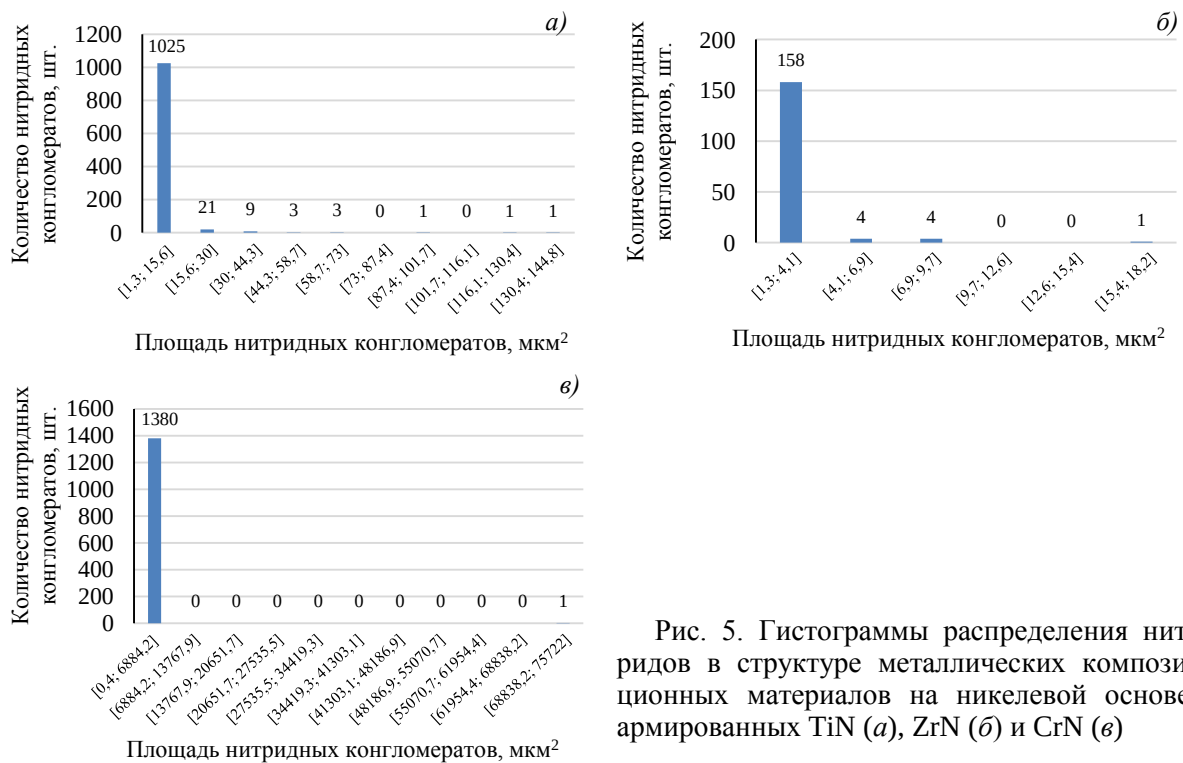


Рис. 5. Гистограммы распределения нитридов в структуре металлических композиционных материалов на никелевой основе, армированных TiN (а), ZrN (б) и CrN (в)

Все гистограммы имеют асимметричный вид, смещены влево. Коэффициенты асимметрии варьируются в пределах [3,43; 37,16]. Гистограмма МКМ системы Ni–CrN малоинформативна, так как нитриды хрома занимают большую часть площади поверхности. На бинаризованном изображении CrN представляет собой единый кластер и распознаются как один массивный объект. Мелкие объекты являются либо посторонним шумом, возникшим при съемке шлифа, либо представляют собой отдельные частицы нитридов хрома, расположенные отдельно от основного массива. Распределение нитридов в порошковых МКМ аналогично классическому распределению неметаллических включений в сталях и твердых сплавах на никелевой основе [25].

Заключения

Трибологические испытания МКМ на основе меди и никеля с нитридным армированием в паре трения со сталями показали высокие значения среднего коэффициента трения, что приводит к скольжению рывками. Данный параметр имеет высокую амплитуду колебания значений.

Исследования с варьированием скорости скольжения и нагрузки показали, что трение протекает по смешанному механизму. При низких скоростях скольжения и нагрузках преимущественно преобладает адгезионный характер трения. С увеличением нагрузки и скорости скольжения повышается доля абразивного механизма, что приводит к снижению коэффициента трения за счет скольжения при механическом разрушении контакта сопряженных поверхностей. Снижению среднего коэффициента трения также может способствовать увеличение продолжительности фазы проскальзывания.

Структуры МКМ с нитридным армированием визуально однородны. Однако анализ геометрических параметров подтвердил асимметричное распределение структурных составляющих. При этом коэффициент асимметрии варьируется в диапазоне [3,43; 37,16]. На некоторых изображениях обнаружены крупные конгломераты нитридов, образование которых можно объяснить отсутствием достаточного смачивания матрицы металлом.

Таким образом, композиционные материалы на основе меди и никеля с нитридным наполнением перспективны для разработки материалов различных фрикционных узлов, работающих при высоких температурах и нагрузках в условиях низких скоростей.

Список источников

1. Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. Металлокерамические композиционные материалы для подшипников скольжения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник РАН. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Нитриды: методические указания для студентов механических специальностей / Сост.: А.Е. Иванцов, Г.А. Рожкова. Казань: КГТУ, 2006. 20 с.
4. Манегин Ю.В., Гуляев И.А., Колесникова О.Ю., Омельченко А.В. Порошковые стали и сплавы с нитридным упрочнением // Технология металлов. 2002. № 12. С. 5–12.
5. Кардонина Н.И., Колпакова А.С. Исследование фазового и структурного состава высокоазотистых порошков на основе железа // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 15–18.
6. Комарова А.И., Витязь П.А., Комарова В.И. Повышение трибомеханических свойств МДО-покрытий путем их модифицирования нитридом титана // Сб. науч. тр. VIII Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие технологии на современном этапе развития машиностроения». М., 2016. С. 89–92.
7. Харина Г.В., Анахов С.В. Химические свойства конструкционных металлов и сплавов: учеб. пособие. Екатеринбург: РГПУ, 2019. 152 с.
8. Михайленко Я.И. Курс общей и неорганической химии. М.: Высшая школа, 1966. 664 с.
9. Артемьев А.А. Формирование структуры абразивостойких сплавов под влиянием ультрадисперсных частиц нитрида титана // Сб. тр. XIV Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2017. С. 7–9.
10. Севостьянов Н.В., Бурковская Н.П. Современные аспекты развития триботехнического материаловедения тяжело нагруженных узлов сухого трения (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-76-89.
11. Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В., Болсуновская Т.А., Ефимочкин И.Ю. Совершенствование материалов для подшипников скольжения двигателей внутреннего сгорания (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91.
12. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Чуманов И.Р., Лещев Н.Е. Новый износостойкий сплав на кобальтовой основе: влияние кремния и углерода на структуру и триботехнические характеристики. Часть 1 // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-59-69.
13. Старунов А.В., Астахова М.Н., Балакай В.И. Новый композиционный материал на основе сплава никель-кобальт, содержащий в качестве легирующего компонента оксид кремния // Сб. науч. тр. XII Междунар. науч.-практ. конф. «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации»: в 4 т. Курск, 2015. Т. 4. С. 88–90.
14. 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.
15. Смирнов В.М., Шалунов Е.П. Свойства и структура композиционных металломатричных материалов на основе порошковой меди, получаемых реакционным механическим легированием // Сб. мат. VII Междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». М.: ИМЕТ РАН, 2017. С. 437–439.
16. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Федосенко А.С. Закономерности формирования структуры и фазового состава механически легированных композиционных порошковых материалов для газотермических способов напыления // Вестник Белорусско-Российского университета. 2016. № 1 (50). С. 36–47.

17. Черниговская М.А., Позднякова В.Г. О способе определения структуры полимерных композиционных материалов // Современные технологии и научно-технический прогресс. 2022. № 9. С. 77–78.
18. Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Колмаков А.Г., Рыбакова Л.М. Методы испытания на трение и износ. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 152 с.
19. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. М.: Машиностроение, 1986. 359 с.
20. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1987. 526 с.
21. Литвинов В.Н., Михин Н.М., Мышкин Н.К. Физико-химическая механика избирательного переноса при трении. М.: Наука, 1979. 187 с.
22. Белый А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991. 208 с.
23. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 216 с.
24. Кислый П.С., Боднарчук Н.И., Боровикова М.С. и др. Керметы. Киев: Наукова думка, 1985. 272 с.
25. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Пережогин В.Ю., Ха Н.Н. Некоторые практические соображения, связанные с компьютерными процедурами обработки изображений в материаловедении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 4 (50). С. 35–44.

References

1. Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V. Cermets for plain bearings (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik RAN*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. *Nitrides: guidelines for students of mechanical specialties*. Comp. A.E. Ivantsov, G.A. Rozhkova. Kazan: KSTU, 2006, 20 p.
4. Manegin Yu.V., Gulyaev I.A., Kolesnikova O.Yu., Omelchenko A.V. Powder steels and alloys with nitride hardening. *Tekhnologiya metallov*, 2002, no. 12, pp. 5–12.
5. Kardonina N.I., Kolpakova A.S. Study of the phase and structural composition of high-nitrogen iron-based powders. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 2000, no. 2, pp. 15–18.
6. Komarova A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I. Improving the tribomechanical properties of MAO coatings by modifying them with titanium nitride. *VIII Int. scientific and technical. conf. «High technology at the current stage of mechanical engineering development»*. Moscow, 2016, pp. 89–92.
7. Kharina G.V., Anakhov S.V. *Chemical properties of structural metals and alloys: textbook*. Ekaterinburg: RSVPPU, 2019, 152 p.
8. Mikhailenko Ya.I. *Course of general and inorganic chemistry*. Moscow: Vysshaya shkola, 1966, 664 p.
9. Artemyev A.A. Formation of the structure of abrasion-resistant alloys under the influence of ultrafine titanium nitride particles. *XIV Rus. annual conference of young researchers and postgraduates «Physical chemistry and technology of inorganic materials»*. Moscow: IMET RAS, 2017, pp. 7–9.
10. Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The effect of high concentrations of cobalt on the properties of magnets Pr–Dy–Fe–Co–B and Nd–Dy–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 16, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-76-89.
11. Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V., Bolsunovskaya T.A., Efimochkin I.Yu. Improvement of materials for sliding bearings of internal combustion engines (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 1 (85), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 16, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91.

12. Evgenov A.G., Shurtakov S.V., Chumanov I.R., Leshchev N.E. New wear-resistant cobalt-based alloy: effect of silicon and carbon on structure and tribotechnical characteristics. Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 16, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-59-69.
13. Starunov A.V., Astakhova M.N., Balakai V.I. New composite material based on nickel-cobalt alloy containing silicon oxide as an alloying component. *XII Int. Sci.-prac. conf. «Modern instrumental systems, information technologies and innovations»*: in 4 vols. Kursk, 2015, vol. 4, pp. 88–90.
14. 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.
15. Smirnov V.M., Shalunov E.P. Properties and structure of composite metal matrix materials based on powder copper obtained by reactive mechanical alloying. *VII Int. Conf. «Deformation and destruction of materials and nanomaterials»*. Moscow: IMET RAS, 2017, pp. 437–439.
16. Lovshchenko F.G., Lovshchenko G.F., Fedosenko A.S. Regularities of formation of structure and phase composition of mechanically alloyed composite powder materials for gas-thermal spraying methods. *Vestnik Belorussko-Rossiyskogo universiteta*, 2016, no. 1 (50), pp. 36–47.
17. Chernigovskaya M.A., Pozdnyakova V.G. On the method for determining the structure of polymer composite materials. *Sovremennye tekhnologii i nauchno-tekhnicheskii progress*, 2022, no. 9, pp. 77–78.
18. Kuksenova L.I., Lapteva V.G., Kolmakov A.G., Rybakova L.M. *Friction and Wear Test Methods*. Moscow: Internet Inzhiniring, 2001, 152 p.
19. Buckley D. *Surface Phenomena in Adhesion and Frictional Interaction*. Moscow: Mashinostroenie, 1986, 359 p.
20. Kragelsky I.V., Dobychin M.N., Kombalov V.S. *Fundamentals of friction and wear calculations*. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 526 p.
21. Litvinov V.N., Mikhin N.M., Myshkin N.K. *Physicochemical Mechanics of Selective Transfer during Friction*. Moscow: Nauka, 1979, 187 p.
22. Bely A.V. *Structure and Methods of Formation of Wear-Resistant Surface Layers*. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 208 p.
23. Rybakova L.M., Kuksenova L.I. *Structure and Wear Resistance of Metal*. Moscow: Mashinostroenie, 1982, 216 p.
24. Kislyi P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S. et al. *Cermets*. Kyiv: Naukova Dumka, 1985, 272 p.
25. Kudrya A.V., Sokolovskaya E.A., Perezhogin V.Yu., Ha N.N. Some practical considerations related to computer procedures for image processing in materials science. *Vektor nauki Tolyatinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2019, no. 4 (50), pp. 35–44.

Информация об авторах

Севостьянов Николай Владимирович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Буданова Екатерина Сергеевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Хватов Виктор Дмитриевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Фомичев Александр Николаевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikolay V. Sevostyanov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ekaterina S. Budanova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Victor D. Khvatov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander N. Fomichev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.10.2024; получена после доработки 11.10.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.10.2024.
The article was submitted 04.10.2024; received in revised form 11.10.2024; approved and accepted for publication after reviewing 11.10.2024.

Научная статья

УДК 620.1:678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-112-120

ВЛИЯНИЕ ВЕТРА НА ТЕМПЕРАТУРУ И УВЛАЖНЕНИЕ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

А.Б. Лаптев¹, В.Р. Садков¹, Е.В. Николаев¹, Т.О. Зеленева¹

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

Аннотация. На основании известных термодинамических зависимостей выведены формулы для расчетов изменения температуры поверхности образца и времени испарения свободной влаги с поверхности материала при воздействии ветра. Расчеты позволяют с использованием метеоданных оценить реальное значение температуры образца и время до полного удаления свободной влаги с поверхности при низкой влажности воздуха или, наоборот, время увлажнения при высокой влажности при проведении климатических испытаний материалов. Использование выведенных теоретических зависимостей позволит учитывать влияние жидких осадков и ветра при прогнозировании климатической стойкости материалов.

Ключевые слова: ветер, влажность, влагонасыщение полимеров, климатические факторы, свободная влага, сорбированная влага, старение полимеров

Для цитирования: Лаптев А.Б., Садков В.Р., Николаев Е.В., Зеленева Т.О. Влияние ветра на температуру и увлажнение образцов материалов при климатических испытаниях // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-112-120.

Scientific article

EFFECT OF WIND ON TEMPERATURE AND MOISTURE CONTENT OF MATERIAL SAMPLES DURING CLIMATIC TESTS

A.B. Laptev¹, V.R. Sadkov¹, E.V. Nikolaev¹, T.O. Zeleneva¹

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

Abstract. Based on the known thermodynamic dependencies, formulas for calculating changes in the surface temperature of a sample and the evaporation time of free moisture from its surface under the influence of wind are derived. Calculations allow, using meteorological data, to estimate the actual value of the sample temperature and the time until complete removal of free moisture from the surface at low air humidity or, conversely, the humidification time at high humidity during climatic tests of materials. The use of the derived dependencies will allow us to take into account the influence of liquid precipitation and wind when predicting the climatic resistance of materials.

Keywords: wind, humidity, moisture saturation of polymers, climatic factors, free moisture, sorbed moisture, polymer aging

For citation: Laptev A.B., Sadkov V.R., Nikolaev E.V., Zeleneva T.O. Effect of wind on temperature and moisture content of material samples during climatic tests. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-112-120.

Введение

Создание новых материалов как инженерный процесс должно выполняться в соответствии с последними достижениями цифровых технологий. Так, проектирование технических изделий в настоящее время основано на использовании цифровых технологий (конструирование, прочностные расчеты, создание макетов и др.). При компьютерных расчетах для конструкционных материалов учитывается набор механических характеристик, для функциональных – служебные свойства. Наборы характеристик, как правило, представляют собой значения свойств для новых материалов без учета коррозии и старения под действием климатических факторов. Внешние воздействующие факторы в значительной степени изменяют свойства материалов. Без учета изменения расчетных характеристик в процессе эксплуатации могут возникнуть значительные ошибки при проектировании и определении ресурса эксплуатации материала.

Для корректировки расчетных значений характеристик проводятся климатические испытания материала как в свободном состоянии, так и с наложением периодических и постоянных механических нагрузок. В результате проведения испытаний можно получить значения характеристик материала после воздействия конкретного климата и сочетания факторов, характерных для данного региона. Учитывая, что эксплуатация транспортных средств, особенно воздушных судов, осуществляется в разных климатических зонах с переменной интенсивностью, сведений об изменении характеристик после климатических испытаний для расчетов недостаточно. Для расчетов изменения свойств материала под воздействием множества факторов в различных климатических зонах необходимо от дискретных значений климатической стойкости переходить к функциональным зависимостям варьирования служебных характеристик материала при воздействии климатических факторов и эксплуатационных нагрузок.

Авторами работ [1–4] и др. получены модели изменения характеристик материалов под действием влаги, температуры и солнечной радиации. С использованием разработанных подходов появляется возможность создания функциональных моделей изменения свойств материала при различных сочетаниях и уровнях действующих факторов. Тем не менее эти три фактора не отражают всего многообразия внешних воздействий.

Как правило, при оценке климатического воздействия из-за сложности и неоднозначности влияния в расчетах не учитываются ветер, осадки (дождь, град, снег, выпадающая роса), переход температуры через нулевое значение, совместное влияние увлажнения и низких температур, которые приводят к ускоренному разрушению пористых материалов во влажном климате. Ветер является наименее изученным фактором [5, 6]. Необходимо отметить, что движение воздушных масс над/под поверхностью материала вызывает значительное ускорение процессов сорбции/десорбции влаги и химически агрессивных ионов, приводит к абразивному износу, влияет на количество скапливающегося снега, его неравномерное распределение на открытой поверхности и в застойных зонах. Ветер воздействует на материал не индивидуально, а в совокупности с другими климатическими факторами. Сухой ветер высушивает поверхность, влажный – может увеличить увлажнение. Горячий поток ветра может вызвать интенсивное старение, холодный, наоборот, – замедляет этот процесс.

При наличии ветра значительно изменяется динамика процесса «влажнасыщение–сушка» материалов. При интенсивной сушке и испарении избыточной влаги под действием ветра изменяется температура поверхности материала: чем больше влаги и активнее испарение, тем значительно снижается температура поверхности.

Поскольку влагонасыщение обуславливает изменение прочности и старение полимерных композиционных материалов, ветер влияет на сохраняемость свойств. Следовательно, оценка воздушных потоков необходима для понимания процессов, происходящих в полимерном композиционном материале при эксплуатации под воздействием климатических факторов.

Направление, влажность и температура ветра (изменение этих параметров по отношению к стационарным условиям) не учитываются. Единственной областью инженерных исследований ветра является архитектура. Здания и сооружения возводятся с учетом розы ветров, изменений температуры и давления ветра между строениями для обеспечения, с одной стороны, проветривания междомового пространства, с другой – для снижения наносов снега, скорости ветра в промежутках между конструкциями и комфортного пребывания людей [7].

Цель данной работы – определить основные закономерности влияния ветра на влагонасыщение и температуру поверхности образца материала.

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

Материалы и методы

В данной работе использованы известные зависимости изменения энергетических характеристик системы «материал–окружающая среда» [8–10].

Важнейшим законом термодинамики является закон сохранения энергии, который гласит, что тепло Q , поступающее в систему извне, используется для увеличения ее внутренней энергии U и выполнения работы A против внешних воздействий. Этот закон в дифференциальной форме описывается уравнением

$$dU = dQ - dA. \quad (1)$$

Внутренняя энергия материала зависит от его энергетических характеристик, а также их изменения в результате химических и физических процессов. Изменение энтропии S определяет количество энергии, получаемой системой при данной температуре T , согласно уравнению

$$dQ = TdS. \quad (2)$$

Работа A выполняется под действием внешних сил, таких как механические, электрические, гравитационные или химические, и рассчитывается с использованием уравнения

$$\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (3)$$

где X_i – воздействие каждого фактора i из n ; x_i – координаты точки действия факторов X_i .

В качестве факторов учитываются давление P_i , внутренние и внешние напряжения, прилагаемые нагрузки σ_i и факторы климата: влажность φ_i , температура T_i , солнечная радиация R_i , ветер со скоростью v (ветер, кроме того, характеризуется направлением $\vec{B}$, температурой T_v , влажностью φ_v , содержанием твердых частиц C_T и др.) и т. д.; в качестве обобщенных координат – объем V_i , радиус r_i и т. д.:

$$dU = TdS - \sigma dV. \quad (4)$$

Процессы, происходящие на поверхности и в объеме полимерного материала, зависят от параметров, определяющих состояние системы «материал–окружающая среда» (энтропия или температура, давление или объем) [11].

Воздействие потока воздуха наиболее полно описывают при расчетах воздушных теплообменников. При этом поток воздуха (ветер) характеризуется скоростью, температурой и влажностью. Влияние влажности особенно важно, так как этот параметр постоянно изменяется и во многом определяет способность потока воздуха осушать или насыщать влагой полимерный композиционный материал [12, 13].

Теплосодержание материала (энтальпия H термодинамической системы) определяется по формуле [14]

$$H \equiv U + PV, \quad (5)$$

где P – давление, Па.

Формула расчета точки росы

Определение точки росы необходимо для оценки возможности увлажнения или высыхания поверхности. Температуру точки росы t_p в зависимости от температуры t_b и относительной влажности φ воздуха рассчитывают по формуле [15]

$$t_p = \frac{a\chi}{b - \chi}, \quad (6)$$

$$\chi = \frac{237,7t_b}{17,27 + t_b} + \ln\left(\frac{\varphi}{100}\right), \quad (7)$$

где $a = 17,27$; $b = 237,7$.

При $t_p < t_b$ происходит выпадение влаги воздуха на поверхности материала, при $t_p > t_b$ поверхность высыхает.

Расчет изменения температуры влажной поверхности при ветре

При штилевом ветре (скорость $< 0,5$ м/с) температура поверхности изменяется в зависимости от скорости конвективного испарения и теплопроводности материала. Далее не учитывается лучистое воздействие источников тепла и нагревания под действием солнечной радиации. Температура увлажненной поверхности как металлического, так и полимерного материала равна температуре увлажненного термометра. В соответствии с работой [16] можно определить разницу температур воздуха и увлажненной поверхности образца материала.

Для расчета температуры образца материала при охлаждении в результате испарения влаги необходимо иметь данные о значениях влажности и температуры воздуха. Водяной пар входит в состав сложной газовой смеси и равномерно распределен во всем объеме влажного газа. Доля водяного пара в газовой смеси, соответствующая 100%-ной влажности, равна доле плотности пара $\rho_{п.п}$ при температуре t_b и парциальном давлении $P_{п.п}$. Тогда относительная влажность φ составляет:

$$\frac{\rho_{п.п}}{\rho_{п.п}} \cdot 100 \% = \frac{P_{п.п}}{P_b} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где P_b – давление насыщенного водяного пара при t_b , Па; $\rho_{п.п}$ – плотность насыщенного пара.

Относительная влажность воздуха, движущегося со скоростью ω , рассчитывается с поправкой:

$$\frac{P_{п.п}}{P_b} = \frac{P_m - B(t_b - t_m)\Pi}{P_b}, \quad (9)$$

где t_m – температура увлажненного термометра, °C; $P_{п.п}$ – парциальное давление водяного пара в потоке воздуха, Па; P_m – давление насыщенного водяного пара при t_m , Па; Π – барометрическое давление, Па; B – коэффициент, зависящий от скорости ветра.

При $\omega > 0,5$ м/с коэффициент B рассчитывается по формуле

$$B = 0,00001 \cdot 65 \cdot \frac{6,75}{\omega} = \frac{0,00439}{\omega}. \quad (10)$$

Влагосодержание воздуха δ – количество водяного пара (кг) в 1 кг сухого воздуха:

$$\delta = 0,622 \frac{\varphi P_s}{\Pi - \varphi P_s}, \quad (11)$$

где P_s – давление сухого воздуха, Па.

Теплосодержание (энтальпия) паровоздушной смеси, отнесенное к 1 кг сухого воздуха [17]:

$$H_B = (C_{с.в} + C_{п})t_B + R_0\delta, \quad (12)$$

где H_B – энтальпия воздуха, Дж; $C_{с.в}$ – средняя удельная теплоемкость сухого воздуха, Дж/(кг·К); $C_{п}$ – удельная теплоемкость водяного пара, Дж/(кг·К); R_0 – удельная теплота парообразования воды при температуре t_B , Дж/кг.

Плотность влажного воздуха ρ_B при давлении P и температуре $T = 273 + t_B$ определяется по уравнению

$$\rho_B = \rho_s + \rho_{п}, \quad (13)$$

в котором плотность сухого воздуха ρ_s и плотность водяного пара $\rho_{п}$ указываются при своем парциальном давлении

$$\rho_B = \frac{3,48 \cdot 10^{-3}}{T} (P - 0,378 \phi P_s). \quad (14)$$

Основные характеристики влажного воздуха (H_B , δ , t_m) можно определить по диаграмме «энтальпия–влажность», разработанной Л.К. Рамзиным [18].

Минимальной температурой влажной поверхности материала является t_m – температура увлажненного термометра. Следовательно, по значению t_m можно однозначно определить энтальпию и влажностное содержание воздуха [19]. В этом случае температуру поверхности можно рассчитать по формуле, полученной из выражения (9):

$$t = t_m + \frac{P_m - P_B}{BP}. \quad (15)$$

Расчет времени высыхания влажной поверхности при ветре

Различные варианты расчета достаточно давно используются в гидрологии [20]. Однако они адаптированы для нужд данной области и несколько отличаются от первоначальной зависимости, выведенной Далтоном [21], которая преобразована в работах [22, 23]. В соответствии с ней масса воды, испаряющейся с поверхности образца за 1 ч, определяется по формуле

$$G' = \frac{Fc(p_n - p_B)760}{P}, \quad (16)$$

где F – площадь образца, м²; c – поправочный коэффициент, зависящий от давления потока и скорости движения воздуха над водяной поверхностью (при движении воздуха вдоль смоченной поверхности $c = 0,02 + 0,016\omega$, где ω – скорость движения воздуха, м/с); p_n – парциальное давление насыщенного водяного пара при температуре воды, мм рт. ст.; p_B – парциальное давление водяных паров в воздухе помещения, мм рт. ст.; P – барометрическое давление, мм рт. ст.

Для поверхности образца важно не только определить скорость испарения, но и оценить время высыхания путем интегрирования и преобразования формулы (16):

$$G = \frac{Fc(p_n - p_B)760}{P\tau}. \quad (17)$$

Время до высыхания образца можно вычислить по формуле

$$\tau = \frac{Fc(p_n - p_B)760}{PG}. \quad (18)$$

Высота слоя воды на плоской гладкой гидрофобной поверхности [24] будет определяться по формуле

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma(1 - \cos\theta)}{g\rho_{\text{ж}}}}, \quad (19)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; γ – поверхностное натяжение жидкости; θ – угол наклона образца, который находится в диапазоне от 0 до $\pi/2$.

Область применения предлагаемой формулы (19) ограничена начальным временным отрезком экспозиции гладких образцов – до значимого проявления эрозии полимерной матрицы или коррозии металла. Для шероховатых и неровных поверхностей высоту слоя воды можно определить экспериментально.

Максимальная масса воды на образце наблюдается после выпадения осадков или росы и может быть вычислена по формуле

$$G = F\rho_{\text{ж}}h. \quad (20)$$

В течение всего времени τ температура поверхности образца будет равна $t_p < t_{\text{в}}$. Температурное старение неметаллов и скорость электрохимической коррозии металлов будут замедленными.

Изменение энергии поверхности образца при высыхании свободной влаги можно оценить по потере тепла:

$$\Delta H_{\omega} = Q_{\omega} - Q_{\text{потерь}} = C_{\text{п}}(t - t_{\text{в.п}}) - Q_{\text{потерь}}, \quad (21)$$

где Q_{ω} – потери тепла с удаляемой влагой, Дж; $Q_{\text{потерь}}$ – поток тепла через стенки образца в окружающую среду, Дж; $C_{\text{п}}$ – теплоемкость материала, Дж/К; t и $t_{\text{в.п}}$ – температура на данный момент и полностью влажной поверхности.

Согласно уравнению теплоотдачи, поток тепла через стенки образца в окружающую среду (воздух) определяется по формуле

$$Q_{\text{потерь}} = \alpha_{\text{ст}}F_{\text{ст}}(T_{\text{ст}} - T_{\text{в}}), \quad (22)$$

где $\alpha_{\text{ст}}$ – суммарный коэффициент теплоотдачи в окружающую среду лучеиспусканием и конвекцией, Вт/(м²·К); $F_{\text{ст}}$ – площадь поверхности образца, через которую теряется тепло в окружающую среду, м²; $T_{\text{ст}}$ – средняя температура поверхности образца, К; $T_{\text{в}}$ – температура окружающего воздуха, К.

В инженерных расчетах коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\text{ст}}$ определяют по эмпирической зависимости

$$\alpha_{\text{ст}} = 9,3 + 0,058(T_{\text{ст}} - T_{\text{в}}). \quad (23)$$

Заключения

На основании проведенного анализа представлена формула расчета температуры точки росы для оценки возможности/невозможности выпадения влаги на поверхности материала. Выведены формулы для расчета изменения температуры поверхности образца и времени его высыхания (испарения свободной влаги). Получена формула для расчета количества (высоты слоя) влаги на поверхности образца после выпадения жидких осадков.

В соответствии с приведенными формулами на основании метеоданных можно определить в любой момент температуру и время до высыхания образца при низкой влажности воздуха или, наоборот, время увлажнения при высокой влажности. Можно определить граничные условия (т. е. параметры, при которых происходят увлажнение образца, диффузия влаги в объем образца или воздействие коррозионных процессов), время удаления свободной влаги в процессе сушки влажной поверхности и момент начала диффузии влаги из образца в атмосферу или перехода коррозионного процесса от электрохимического к химическому.

Определен вклад ветра в энергетический баланс образца материала в условиях испарения с его поверхности свободной влаги при климатическом воздействии, что позволит увеличить точность прогнозирования сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов и скорости коррозии металлов.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.05.2024). DOI: 10.18577-2713-0193-2021-0-4-70-80.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 520 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (104). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
5. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
6. Whiteside M., Herndon J.M. Unequivocal Detection of Solar Ultraviolet Radiation 250-300 nm (UV-C) at Earth's Surface // *European Journal of Applied Sciences*. 2023. Vol. 11. No. 2. P. 455–472. DOI: 10.14738/aivp.112.14429.
7. Мягков М.С. Климатический анализ в архитектурном проектировании: учеб.-метод. пособие. М.: МАРХИ, 2016. 118 с.
8. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влияние натурных и ускоренных климатических испытаний на прочность наномодифицированного углепластика // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-134-151.
9. Бабищ В.Ф., Брык М.Т., Веселовский Р.А. и др. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: в 2 т. / под общ. ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2: Полимерные смеси и сплавы. 376 с.
10. Лебедев Е.В., Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. и др. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: в 2 т. / под общ. ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1: Наполненные полимеры. 384 с.
11. Бертенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров / под ред. А.М. Ельяшевича. Л.: Химия, 1990. 432 с.
12. Энтальпия // *Большая российская энциклопедия*: в 35 т. М.: Большая российская энциклопедия, 2017. Т. 35. С. 348.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика: в 4 ч. 5-е изд. М.: Физматлит, 2002. Ч. 1. 616 с.
14. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. 3-е изд. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 408 с.
15. Steadman R.G. Norms of apparent temperature in Australia // *Meteorological Magazine*. 1994. Vol. 43. P. 1–16.
16. Лакомкин В.Ю., Смородин С.Н., Громова Е.Н. Тепломассообменное оборудование предприятий (сушильные установки): учеб. пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. 142 с.
17. Лаптев А.Г., Дремичева Е.С., Сафина Г.Г. Расчет процесса испарительного охлаждения воды в открытых оборотных циклах: практикум. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2018. 28 с.
18. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Математическое моделирование и расчет на ЭВМ химико-технологических процессов: примеры и задачи: в 2 т. Иркутск: Иркутск. гос. техн. ун-т, 2010. Т. 1. 215 с.

19. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов: в 2 ч. М.: Химия, 1995. Ч. 2: Массообменные процессы и аппараты. 635 с.
20. Методика расчета водохозяйственных балансов водных объектов // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. 2008. № 16. URL: <https://sudact.ru/law/prikaz-mpr-rf-ot-30112007-n-314/metodika-rascheta-vodokhoziaistvennykh-balansov-vodnykh/?ysclid=lw4sxyifv7662570439> (дата обращения: 13.05.2024).
21. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 450 с.
22. Полосин И.И., Новосельцев Б.П., Шершнев В.Н. Теоретические основы создания микроклимата в помещении. Воронеж, 2005. 143 с.
23. Строительная климатология: СНиП 23-01-99: утв. М-вом стр-ва и жилищно-коммунального хоз-ва Рос. Федерации 24.12.2020: ввод. в действие с 25.06.2021. М.: Стандартинформ, 2021. 146 с.
24. Gennes P.G., Wyart F.B., Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves // *Physics Today*. 2004. No. 57. P. 12–66. DOI: 10.1063/1.1878340.

References

1. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 10, 2024). DOI: 10.18577-2713-0193-2021-0-4-70-80.
2. Kablov E.N., Startsev V.O., Laptev A.B. *Aging of polymer composite materials*: textbook. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2023, 520 p.
3. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Kablov E.N., 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: November 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
5. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Current trends in the development of testing materials for resistance to climate factors (review). Part 1. Testing of new materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
6. Whiteside M., Herndon J.M. Unequivocal Detection of Solar Ultraviolet Radiation 250-300 nm (UV-C) at Earth's Surface. *European Journal of Applied Sciences*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 455–472. DOI: 10.14738/aivp.112.14429.
7. Myagkov M.S. *Climate analysis in architectural design*: textbook. Moscow: MARCHI, 2016, 118 p.
8. Startsev V.O., Nechaev A.A. The influence of natural and accelerated weathering on the nanomodified CFRP'S strength. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 10, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-134-151.
9. Babich V.F., Bryk M.T., Veselovsky R.A. et al. *Physicochemistry of multicomponent polymer systems*: in 2 vols. Ed. Yu.S. Lipatov. Kyiv: Naukova Dumka, 1986, vol. 2: Polymer mixtures and alloys, 376 p.
10. Lebedev E.V., Lipatov Yu.S., Rosovitsky V.F. et al. *Physicochemistry of multicomponent polymer systems*: in 2 vols. Ed. Yu.S. Lipatov. Kyiv: Naukova Dumka, 1986, vol. 1: Filled polymers, 384 p.
11. Bertenev G.M., Frenkel S.Ya. *Physics of polymers*. Ed. A.M. Elyashevich. Leningrad: Khimiya, 1990, 432 p.
12. Enthalpy. *The Great Russian Encyclopedia*: in 35 vol. Moscow: The Great Russian Encyclopedia, 2017, vol. 35, p. 348.
13. Landau L.D., Lifshits E.M. *Statistical Physics*: in 4 parts. 5th ed. Moscow: Fizmatlit, 2002, part 1, 616 p.

14. Gorshkov V.I., Kuznetsov I.A. *Fundamentals of Physical Chemistry*. 3rd ed. Moscow: Binom. Laboratoriya Znaniy, 2009, 408 p.
15. Steadman R.G. Norms of apparent temperature in Australia. *Meteorological Magazine*, 1994, vol. 43, pp. 1–16.
16. Lakomkin V.Yu., Smorodin S.N., Gromova E.N. *Heat and mass transfer equipment of enterprises (drying units): textbook*. St. Petesburg: VShTE SPbGUPTD, 2016, 142 p.
17. Laptev A.G., Dremicheva E.S., Safina G.G. *Calculation of the process of evaporative cooling of water in open circulation cycles: practical course*. Kazan: Kazan State Power Engineering Univ., 2018, 28 p.
18. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V. *Mathematical modeling and computer calculation of chemical-engineering processes: examples and problems: in 2 vols*. Irkutsk: Irkutsk State Tech. Univ., 2010, vol. 1, 215 p.
19. Dytnersky Yu.I. *Processes and apparatuses of chemical engineering: textbook for universities: in 2 parts*. Moscow: Khimiya, 1995, part 2: Mass transfer processes and apparatuses, 635 p.
20. *Methodology for calculating water management balances of water bodies*. Available at: <https://sudact.ru/law/prikaz-mpr-rf-ot-30112007-n-314/metodika-rascheta-vodokhoziaistvennykh-balansov-vodnykh/?ysclid=lw4sxyifv7662570439> (accessed: May 13, 2024).
21. *Physical quantities: handbook*. Ed. I.S. Grigorieva, E.Z. Meilikhova. M.: Energoatomizdat, 1991, 450 p.
22. Polosin I.I., Novoseltsev B.P., Shershnev V.N. *Theoretical foundations of creating a microclimate in a room*. Voronezh, 2005, 143 p.
23. *Construction climatology: Building codes and regulations 23-01-99: approved by the Ministry of Construction and Housing Communal Services of the Rus. Federation. 24.12.2020: comes into effect from 25.06.2021*. Moscow: Standartinform, 2021, 146 p.
24. Gennes P.G., Wyart F.B., Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. *Physics Today*, 2004, no. 57, pp. 12–66. DOI: 10.1063/1.1878340.

Информация об авторах

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Садков Вячеслав Романович, магистрант, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Николаев Евгений Владимирович, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Зеленева Татьяна Олеговна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vyacheslav R. Sadkov, Master`s Degree student, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Nikolaev, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Tatiana O. Zeleneva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.07.2024; получена после доработки 28.10.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.10.2024.
The article was submitted 11.07.2024; received in revised form 28.10.2024; approved and accepted for publication after reviewing 28.10.2024.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



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

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

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

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



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



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



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

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



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

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



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

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

на правах рекламы

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





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

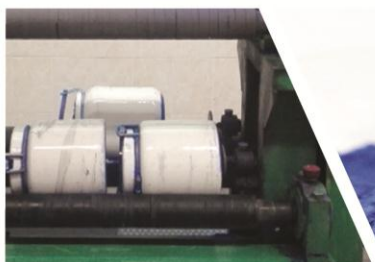
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ
МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

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

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

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



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

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

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

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

на правах рекламы

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



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

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

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

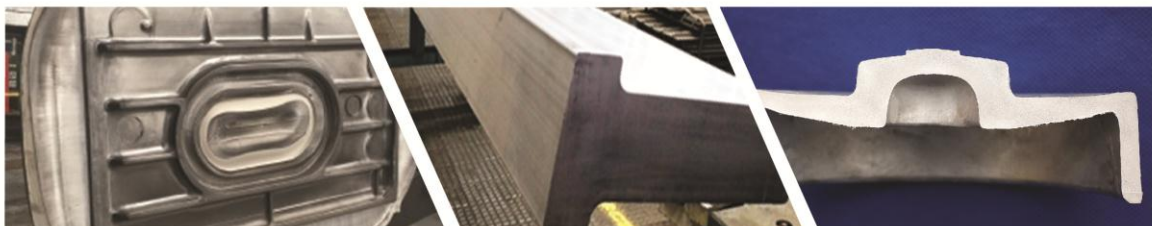
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

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

Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

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

на правах рекламы

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



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

60 000 м² углеродных тканей
в год

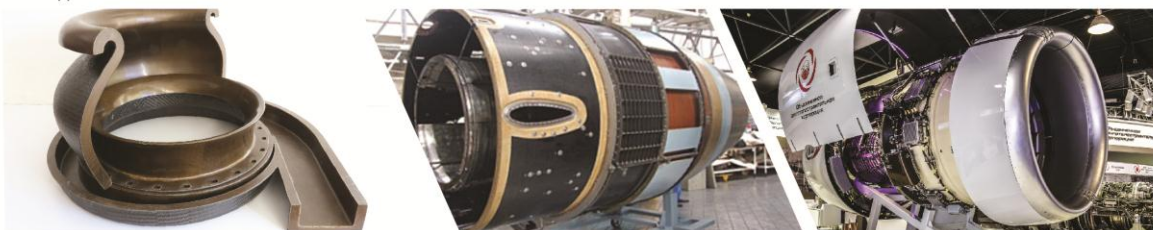
9 пропиточных линий

350 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



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



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

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

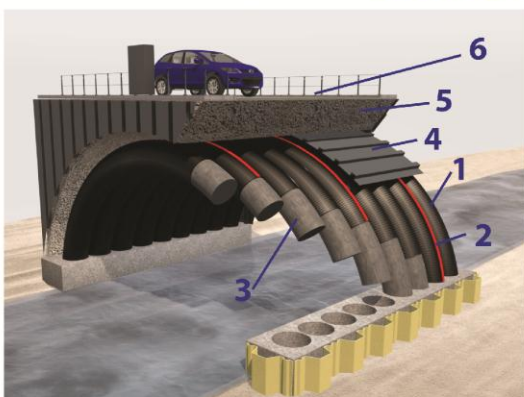
на правах рекламы

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

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



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



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



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

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

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

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

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

Производственные
мощности

5 000 кг
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.

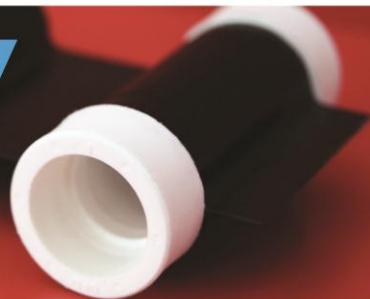
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

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

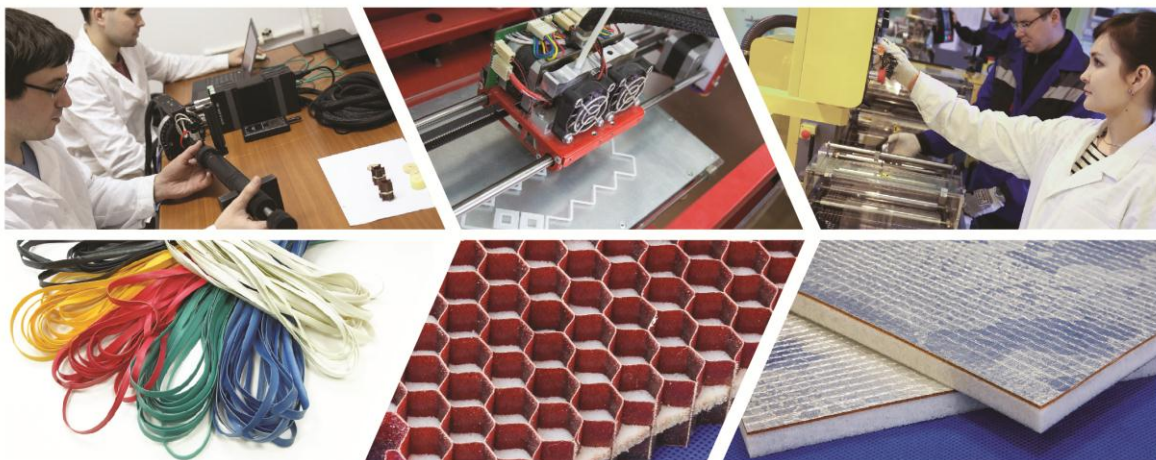
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**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.

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

на правах рекламы

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

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



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

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



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



Испытательный центр аккредитован в национальной системе
аккредитации (Росаккредитация)

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



Техническая компетенция Испытательного центра
признана Российским морским регистром судоходства

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

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

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

на правах рекламы

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



ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

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

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

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

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

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

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

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

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

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

9. Основные технические параметры рукописи:

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

10. Форма подачи рукописи:

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

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

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

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

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

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

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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