

№5
(147)
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

№ 5 (147) май 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

Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Епишин А.И., Елютин Е.С. Развитие метода направленной кристаллизации для решения задач физического металловедения никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов. Часть 1

3

Легкие сплавы

Павлова Т.В., Кашапов О.С., Чучман О.В., Гончарова Л.Ю. Сравнительный анализ механических свойств материала штамповок из сплава ВТ6, изготовленных различными методами, а также в различных производственных условиях

25

Композиционные материалы

Гвоздев С.С., Курбаткина Е.И., Щербаков Е.М., Богачев И.А. Особенности сфероидизации гранул различных фракций высокотемпературного композиционного материала на основе молибдена

38

Валеев Р.А., Серов М.М., Лещев Н.Е., Ярошенко А.С. Фиксация аморфного состояния в сплавах системы Co–Cr–W под действием высоких скоростей охлаждения

51

Дубровин И.М., Лопатина М.Ф., Исаев А.Ю., Старков А.И. Современные и перспективные способы подготовки поверхности металлов и полимерных композиционных материалов под склеивание клеями авиационного назначения

61

Heat-resistant alloys and steels

Petrushin N.V., Svetlov I.L., Epishin A.I., Elyutin E.S. Development of directional solidification method to solve the problems of physical metallurgy of nickel- and cobalt-based superalloys. Part 1

Light-metal alloys

Pavlova T.V., Kashapov O.S., Chuchman O.V., Goncharova L.Yu. Comparative analysis of mechanical properties of the material of VT6 alloy forgings, manufactured by various methods and production conditions

Composite materials

Gvozdev S.S., Kurbatkina E.I., Shcherbakov E.M., Bogachyov I.A. Features of granules spheroidization of different fractions of molybdenum-based high-temperature composite material

Valeev R.A., Serov M.M., Leshchev N.E., Yaroshenko A.S. Fixation of the amorphous state in alloys Co–Cr–W system under the influence of high cooling rates

Dubrovin I.M., Lopatina M.F., Isaev A.Yu., Starkov A.I. Modern and prospective methods for preparing metal and polymer composite surfaces for bonding with aviation-grade adhesives

**Защитные и функциональные
покрытия**

Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А.
Скорость химической реакции образования
1,2-диметилдисилена из метилсилилена

Севальнев Г.С., Красуля А.А. Исследова-
ние абразивного изнашивания высокоугле-
родистого сплава на железной основе с
повышенным содержанием никеля после
безэлектролизного борирования при пони-
женной температуре

Старцев В.О., Коган А.М., Зеленева Т.О.
Климатическое старение систем лакокрас-
очных покрытий. Часть 1. Влияние дли-
тельных сроков экспонирования на цвето-
вые показатели

**Protective and functional
coatings**

Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A.
Rate of chemical reaction of formation of 1,2-
dimethyldisilene from methylsilylene

Sevalnev G.S., Krasulya A.A. Study of abra-
sive wear of high-carbon iron-based alloy with
increased nickel content after electroless
boriding at low temperature

Startsev V.O., Kogan A.M., Zeleneva T.O.
Climate aging of paint coating systems. Part 1.
Effect of long-term exposure on color charac-
teristics

Испытания материалов

**Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Садков В.Р.,
Николаев Е.В., Коган А.М.** Влияние ветра
на содержание влаги в полимерных компо-
зиционных материалах в природных усло-
виях

Material tests

**Laptev A.B., Matishov G.G., Sadkov V.R.,
Nikolaev E.V., Kogan A.M.** The wind effect
on the humidity of polymer composite materi-
als in natural conditions

76

88

99

112

Научная статья

УДК 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24

РАЗВИТИЕ МЕТОДА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ. Часть 1

Н.В. Петрушин¹, И.Л. Светлов¹, А.И. Епишин², Е.С. Елютин¹

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 «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; isman@ism.ac.ru

Аннотация. Рассмотрены закономерности распределения компонентов по высоте отливки при направленной кристаллизации с плоским фронтом. Показано практическое применение этой технологии для решения задач физического материаловедения никелевых сплавов. К таким задачам относятся: уточнение температуры и состава продуктов перитектической и эвтектической реакций в никелевых сплавах двойной системы Ni–Al; определение растворимости W и Re в γ' - и β -фазах никелевых сплавов тройных систем Ni–Al–W и Ni–Al–Re, а также растворимости Re и Ru в γ' - и β -фазах четверной системы Ni–Al–Re–Ru; определение периодов кристаллической решетки и коэффициентов взаимной диффузии в γ -твердом растворе никеля в двойной системе Ni–Re.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, плоский фронт, макросегрегация легирующих элементов, никелевые сплавы, вольфрам, рений, рутений, фазы γ' и β , температуры γ' -солюсус, солидус и ликвидус, растворимость элементов, диффузия, период кристаллической решетки γ -фазы

Для цитирования: Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Епишин А.И., Елютин Е.С. Развитие метода направленной кристаллизации для решения задач физического материаловедения никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24.

Scientific article

DEVELOPMENT OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION METHOD TO SOLVE THE PROBLEMS OF PHYSICAL METALLURGY OF NICKEL- AND COBALT-BASED SUPERALLOYS. Part 1

N.V. Petrushin¹, I.L. Svetlov¹, A.I. Epishin², E.S. Elyutin¹

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

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; isman@ism.ac.ru

Abstract. The review considers behavior of components during segregation along the casting height when directional solidification is performed with a flat front and shows practical application of this technique to solve problems of physical metallurgy of nickel-based alloys. Such problems include precise determination of temperature and composition of peritectic and eutectic reactions in nickel-based alloys of the binary system Ni–Al; determination of the solubility of W and Re in the γ' - and β -phases of nickel-based alloys of the ternary systems Ni–Al–W and Ni–Al–Re; the solubility of Re and Ru in the γ' - and β -phases in the quaternary system Ni–Al–Re–Ru, determination of the lattice spacing and interdiffusion coefficients in the γ -solid solution of nickel in the binary system Ni–Re.

Keywords: *directional solidification, flat growth front, macrosegregation of alloying elements, nickel-based alloys, wolfram, rhenium, ruthenium, phases γ' and β , γ' -solvus temperature, solidus temperature and liquidus temperature, solubility of elements, diffusion, γ -lattice spacing*

For citation: Petrushin N.V., Svetlov I.L., Epishin A.I., Elyutin E.S. Development of directional solidification method to solve the problems of physical metallurgy of nickel- and cobalt-based superalloys. Part 1. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24.

Введение

Одним из наиболее эффективных технологических приемов достижения высокого уровня механических свойств изделий из никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов, например лопаток газотурбинных двигателей и установок, является направленная кристаллизация [1–4]. Ростовая структура сплавов в отливках, получаемых по технологиям направленной кристаллизации, во многом определяется температурным градиентом в расплаве на изотерме ликвидус G_L и скоростью кристаллизации сплава R . В зависимости от отношения этих величин G_L/R конфигурация формирующегося микроскопического фронта кристаллизации отливки может быть плоской, ячеистой, ячеисто-дендритной или дендритной. В России турбинные лопатки отливают в установках, в которых направленная кристаллизация реализована путем переноса керамической литейной формы с расплавом из зоны нагрева в жидкометаллический охладитель – алюминий (метод LMC – Liquid Metal Cooling) [1, 3]. В США и ЕС используют метод Бриджмена, в котором керамическая литейная форма с расплавом, стоящая на медном водоохлаждаемом холодильнике, вытягивается из горячей зоны установки [2]. Жаропрочные сплавы в отливках лопаток, полученных по этим промышленным технологиям, имеют ячеисто-дендритное строение, сформированное в результате разнонаправленной микросегрегации легирующих элементов сплава по дендритным ячейкам.

Однако имеются и другие важные варианты использования технологии направленной кристаллизации, когда реализуются режимы плоского либо ячеистого фронта (нормальная направленная кристаллизация (ННК)). В обоих случаях в процессе направленной кристаллизации в результате макросегрегации компонентов сплава формируются отливки с переменной по высоте (в зависимости от доли твердой фазы) концентрацией компонентов сплава (градиентные отливки с макросегрегацией) [5–7]. Так, например, ННК двухфазного никелевого эвтектического сплава γ/γ' -NbC при градиенте температуры на изотерме ликвидус $G_L = 15^\circ\text{C}/\text{мм}$ и скорости кристаллизации $R = 6\text{ мм/ч}$ приводит к формированию градиентной отливки с переменной по высоте концентрацией легирующих элементов (рис. 1) [7]. Направленная кристаллизация в режиме плоского фронта роста (ННК) оказалась полезной для решения некоторых задач физико-химического анализа металлических систем [8, 9].

Таким образом, из одной градиентной отливки можно изготовить значительное количество образцов сплавов различного состава. Выделив и проанализировав отдельные участки отливки вдоль ее продольной оси (высоты, длины), можно определить тип реакций кристаллизации, а также изучить концентрационную зависимость температур фазовых превращений и других свойств сплавов этой системы. При этом важно отметить, что по достижении в расплаве эвтектической (перитектической) концентрации компонентов сплава в отливке формируется однонаправленная структура эвтектического композита [10].

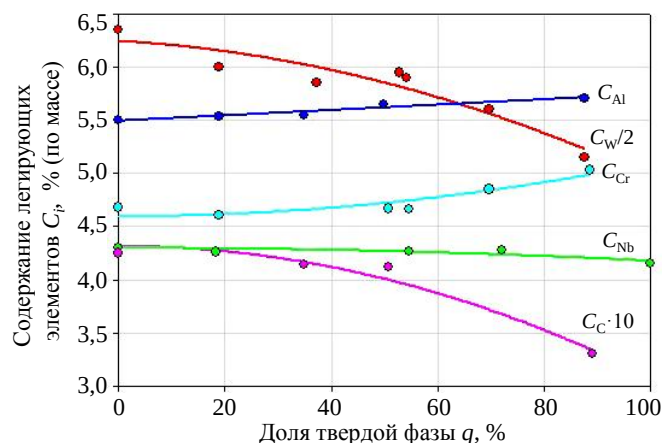


Рис. 1. Распределение концентраций i -х легирующих элементов (C_i) по высоте отливки в зависимости от доли твердой фазы q при нормальной направленной кристаллизации никелевого эвтектического сплава γ/γ' -NbC исходного состава (% (по массе)) Ni-5,9Al-4,9Cr-0,9Mo-12W-10Co-4,2Nb-0,43C

Существуют несколько технических способов ННК многокомпонентных сплавов. Один из них (метод Бриджмена [11]) реализован в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в экспериментальных установках УНК-1 [12] и УНК-2 [9], схемы тепловых узлов которых представлены на рис. 2 и 3.

Основная цель данной работы – продемонстрировать возможности технологии ННК с использованием установок УНК-1 и УНК-2 для подготовки образцов, необходимых для последующего изучения и решения некоторых актуальных задач физического металловедения высокотемпературных сплавов на основе никеля и кобальта. В первой части статьи проанализированы наиболее важные результаты исследований градиентных отливок, полученных методом ННК из никелевых сплавов двойных (Ni-Al, Ni-Re), тройных (Ni-Al-W, Ni-Al-Re) и четверной (Ni-Al-Re-Ru) систем.

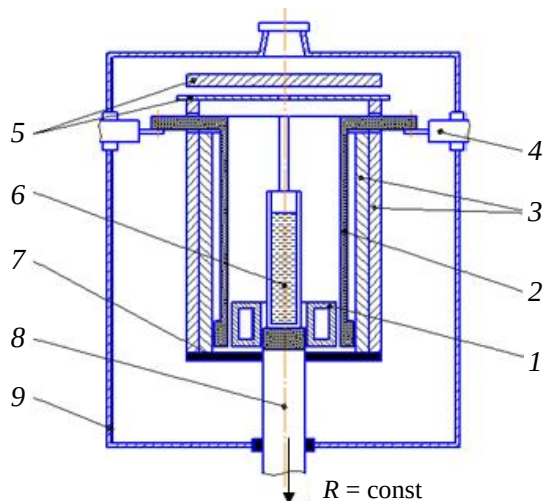


Рис. 2. Схема теплового узла установки УНК-1 для нормальной направленной кристаллизации: 1 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 2 – графитовый нагреватель сопротивления; 3 – боковые тепловые экраны; 4 – токоподводы; 5 – верхние тепловые экраны; 6 – керамическая форма с расплавом; 7 – нижний тепловой экран; 8 – водоохлаждаемый подвижный шток; 9 – корпус вакуумной камеры; R – скорость кристаллизации (стрелка показывает направление вытягивания керамической формы с расплавом из горячей зоны установки)

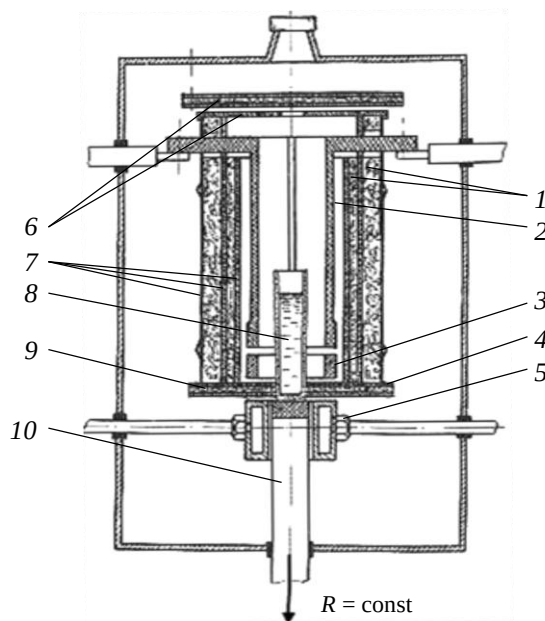


Рис. 3. Схема теплового узла установки УНК-2 для нормальной направленной кристаллизации: 1 – радиальные тепловые экраны; 2 – верхний графитовый нагреватель сопротивления; 3 – нижний графитовый нагреватель сопротивления; 4 – нижний торцевой тепловой экран; 5 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 6 – верхние торцевые тепловые экраны; 7 – корпус радиальных тепловых экранов; 8 – керамическая форма с расплавом; 9 – графитовая проставка; 10 – водоохлаждаемый подвижный шток; R – скорость кристаллизации (стрелка показывает направление вытягивания керамической формы с расплавом из горячей зоны установки)

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

Эволюция структуры и фазового состава при нормальной направленной кристаллизации никелевых сплавов двойных (Ni–Al, Ni–Re), тройных (Ni–Al–W, Ni–Al–Re) и четверной (Ni–Al–Re–Ru) систем Система Ni–Al

В бинарных никелевых сплавах системы Ni–Al, согласно работам [13, 14], интерметаллид Ni_3Al (γ' -фаза) образуется при кристаллизации расплава L по перитектической и эвтектической реакциям при температурах 1395 и 1385 °C соответственно (рис. 4, а):



Однако по Шраму [15] перитектическая и эвтектическая реакции кристаллизации интерметаллида Ni_3Al (γ' -фазы) протекают в иной последовательности взаимодействия фаз и при других температурах (рис. 4, б):



В работах [16–21] подтвержден вариант фазовой диаграммы двойной системы Ni–Al, предложенный в работе [15]. Уточненные значения температур перитектической и эвтектической реакций различаются незначительно и соответствуют интервалу 1369–1372 °C [17] или 1370–1374 °C [21].

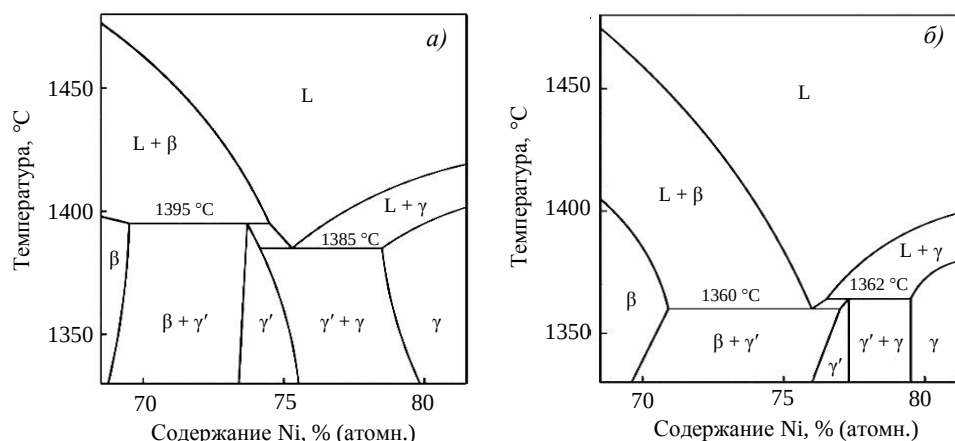


Рис. 4. Схема [16] фрагментов диаграммы состояния двойной системы Ni–Al согласно работам [13] (а) и [15] (б)

Рассмотрим подробнее результаты работы [21], поскольку они получены с помощью технологии ННК двух первичных бинарных никелевых сплавов составов (% (по массе)) Ni–9,67Al и Ni–13,04Al, или составов (% (атомн.)) Ni–18,9Al и Ni–24,6Al (рис. 5).

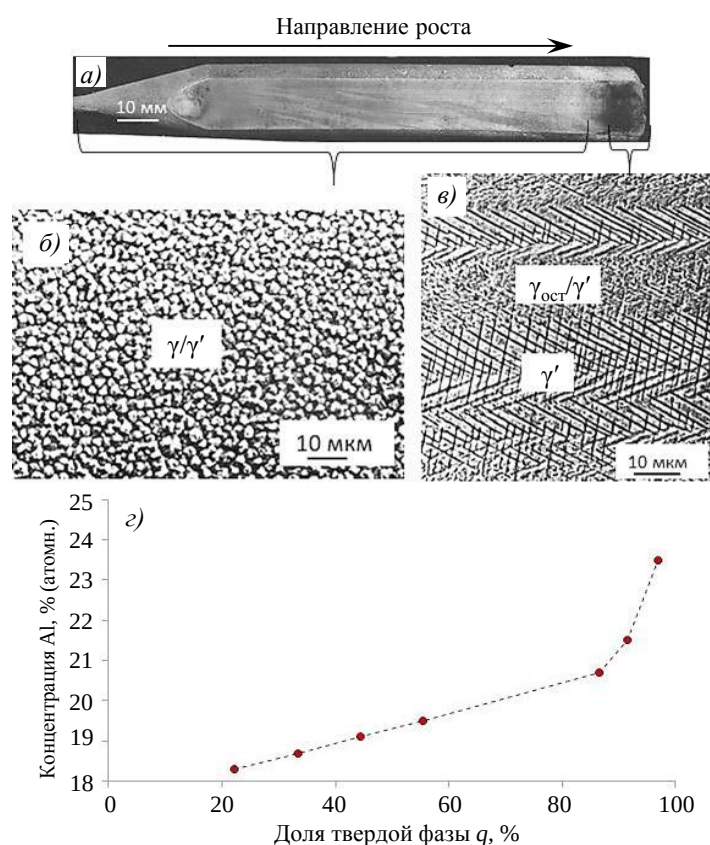


Рис. 5. Градиентная отливка из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al после нормальной направленной кристаллизации (ННК) (а); микроstructures (продольные сечения) сплавов в отливке (б, в): б – дисперсные выделения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе сплава после ННК ($q < 95\%$), в – ориентированная перитектическая микроstructure $\gamma' + \gamma_{ост}/\gamma'$ ($q > 95\%$) (закалка от температуры 1365 °C); распределение концентрации алюминия по высоте отливки после ННК в зависимости от доли твердой фазы q (г)

После ННК сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al содержание алюминия в полученной градиентной отливке (рис. 5, а) изменяется по высоте с ~18 % (атомн.) в нижней части до ~24 % (атомн.) в верхней части. Следовательно, в процессе ННК первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al алюминий оттесняется в расплав (коэффициент распределения алюминия $K_{Al} < 1$) и концентрируется в верхней части отливки ($q > 95$ %). При этом его концентрация увеличивается практически скачкообразно после достижения определенного значения в жидкой фазе (рис. 5, з). Наблюдаемый скачок в распределении алюминия по высоте отливки можно трактовать, согласно работе [8], как фазовый переход от кристаллизации никелевого γ -твердого раствора с концентрацией Al, отвечающей его максимальной растворимости в никеле при температуре солидус и равной ~21 % (атомн.), к кристаллизации γ' -фазы с концентрацией Al, равной ~24 % (атомн.) и отвечающей невариантному фазовому равновесию $L + \gamma \rightleftharpoons \gamma'$.

Материал большей части ($q < 95$ %) отливки представляет собой монокристалл сплава γ/γ' с дисперсными выделениями γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе (рис. 5, б). Верхняя (конечная) часть отливки ($q > 95$ %) состоит из многих ориентированных в осевом направлении и чередующихся между собой кристаллов γ' -фазы и двухфазного сплава γ/γ' (рис. 5, в). Эта часть отливки имела такое строение при подсолидусной температуре, которое зафиксировано закалкой от температуры 1365 °С, хотя после ННК она имела однофазную γ' -структуру со средней концентрацией алюминия 23,5 % (атомн.). При этом концентрация алюминия в γ' -фазе столбчатых кристаллов составила 23,4 % (атомн.).

Исходя из микроструктуры и химического состава верхнего участка градиентной отливки при подсолидусной температуре, можно заключить, что в этом случае расплав кристаллизуется по схеме перитектической реакции $L + \gamma \rightarrow \gamma' + \gamma_{ост}$. Перитектическая реакция, по которой кристаллизуется этот конечный участок отливки, в данных условиях протекает с остатком кристаллов γ -твердого раствора ($\gamma_{ост}$), который при последующем охлаждении распадается с образованием дисперсных γ' -частиц. Согласно данным микрозондового анализа, максимальная растворимость никеля в γ' -фазе составляет 76,6 % (атомн.), алюминия в γ -фазе: 20,8 % (атомн.).

В процессе ННК первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–24,6Al также наблюдается сегрегация алюминия и никеля по высоте отливки. Однако в этом случае алюминий концентрируется в нижней части отливки, т. е. оттесняется в процессе кристаллизации в твердую фазу ($K_{Al} > 1$), а никель – в жидкую фазу ($K_{Ni} < 1$), достигая концентраций 24,1 и 75,9 % (атомн.) соответственно. После ННК никелевый сплав в этой части отливки имел однофазную структуру интерметаллида Ni_3Al . Однако после закалки от температуры 1365 °С микроструктура сплава в продольном сечении (рис. 6) нижней части отливки имеет двухфазное строение $\gamma' + \beta$ такое же, как у эвтектических естественно-композиционных сплавов, полученных направленной кристаллизацией с плоским фронтом роста [22]. В этом интерметаллидном сплаве $\gamma' + \beta$ матрицей является γ' -фаза, а упрочнителем – фаза $\beta(NiAl)$ в виде пластин (черные образования на рис. 6), ориентированных вдоль оси цилиндрической отливки. Фазы γ' и β в сплаве содержали Al в количествах 23,7 и 33,1 % (атомн.) соответственно.

Для образцов, отобранных из разных по высоте зон градиентных отливок из первичных сплавов составов (% (атомн.)) Ni–18,9Al и Ni–24,6Al, методом дифференциального термического анализа (ДТА) при нагреве определены значения температур фазовых превращений (с погрешностью ± 3 °С), показанные на рис. 7 в сопоставлении с данными научно-технической литературы.

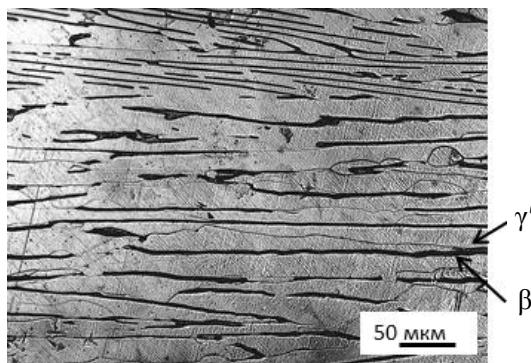


Рис. 6. Микроструктура нижней части градиентной отливки (продольное сечение) после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (атомн.)) Ni-24,6Al: ориентированная эвтектика $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al}) + \beta(\text{NiAl})$. Закалка от температуры 1365 °C

Согласно данным рис. 7, неинвариантные реакции с участием фаз γ , γ' и β на никелевой стороне диаграммы состояния бинарной системы Ni–Al протекают в интервале температур 1370–1374 °C, а фазовая граница $\gamma/(\gamma+\gamma')$, расположенная при подсолидусных температурах в интервале 1300–1374 °C, в отличие от диаграммы состояния, представленной в работе [14], имеет ретроградный характер.

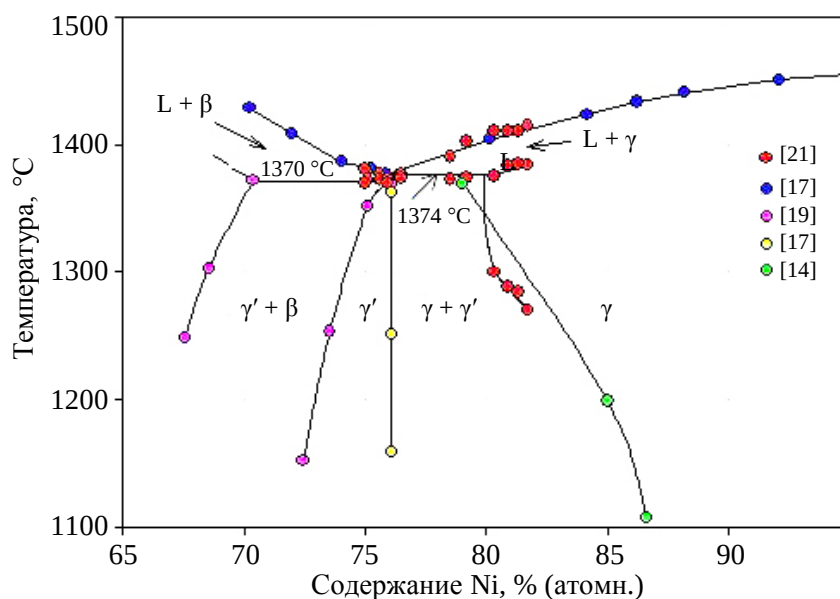


Рис. 7. Фрагмент диаграммы состояния сплавов системы Ni–Al по данным различных источников научно-технической литературы

Таким образом, авторы работы [21], сопоставляя данные рис. 5–7 с новыми версиями диаграммы состояния двойной системы Ni–Al в области состава γ' -фазы [16–20], сделали вывод, что никелевый сплав конечной части отливки из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni-24,6Al кристаллизуется по эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \gamma' + \beta$ при температуре 1370 °C, а концентрации компонентов в сплаве приближаются к эвтектическому составу (% (атомн.)) Ni-24,1Al. При дальнейшем охлаждении затвердевшей отливки в этом никелевом эвтектическом сплаве при температуре ~1365 °C протекает твердофазная реакция перехода сплава из двухфазной ($\gamma' + \beta$)-области в однофазную $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$.

Система Ni–Al–W [22]

После ННК первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W в отливке в осевом направлении сформировались столбчатые зерна сплава переменного химического состава, состоящего из матричных кристаллов фазы β (NiAl) и пластинчатых кристаллов γ' (Ni₃Al)-фазы (рис. 8). Методом ДТА измерены температуры солидус и ликвидус сплава $\beta + \gamma'$ в нижней ($q = 28\%$) и верхней ($q = 70\%$) частях отливки, составляющие соответственно 1382 и 1402 °С и 1388 и 1401 °С. Выявлено, что вдоль высоты отливки концентрация Al в γ' - и β -фазах сплава $\beta + \gamma'$ уменьшается. Следовательно, в процессе ННК алюминий оттесняется в твердую фазу ($K_{Al} > 1$). Напротив, концентрация W в этих фазах практически не изменяется, составляя в γ' -фазе $\sim 2,5\%$ (атомн.), что значительно превышает его содержание в β -фазе ($\sim 0,1\%$ (атомн.)).

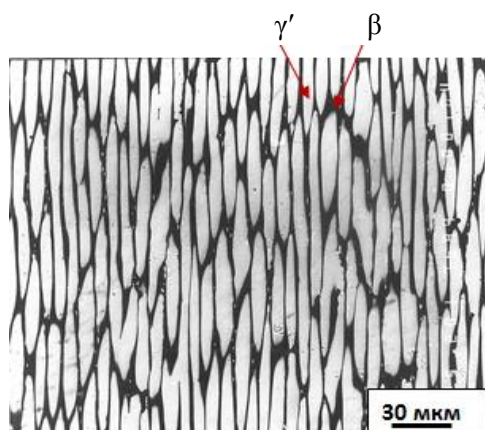


Рис. 8. Структура градиентной отливки (продольное сечение) после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W

Система Ni–Al–Re [21, 22]

После ННК первичных сплавов составов (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re и Ni–11,5Al–9Re в градиентных отливках сформировались столбчатые кристаллы (зерна) никелевого сплава с переменным по высоте химическим составом. Структура каждого зерна образована матричной γ' -фазой и дискретными выделениями фазы на основе рения δ (Re). Частицы фазы δ (Re) располагаются в γ' -матрице не хаотически, а в виде ориентированных рядов (рис. 9).

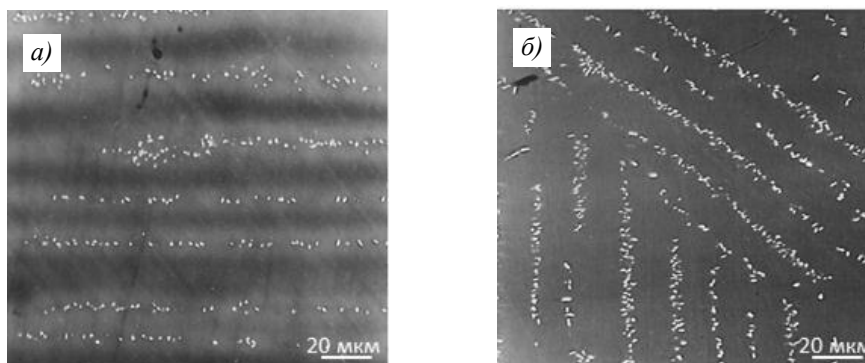


Рис. 9. Микроструктуры сплавов $\gamma' + \delta$ (Re) в градиентных отливках после нормальной направленной кристаллизации первичных никелевых сплавов составов (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re (a) и Ni–11,5Al–9Re (б) в продольном (a) и поперечном (б) сечениях (светлые частицы – кристаллы δ (Re)-фазы в темной γ' -матрице)

В табл. 1 приведены данные по распределению концентраций Al и Re вдоль высоты отливки (в зависимости от доли твердой фазы q) из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re. Содержание Re уменьшается с 14,8 % (по массе) в стартовой зоне отливки ($q = 10$ %) до 4,2–3,5 % (по массе) в зоне ориентированного двухфазного ($\gamma' + \delta(\text{Re})$) роста ($q = 24$ –50 %) и до 2,4–1,6 % (по массе) в зоне однофазного γ' -роста ($q = 55$ –81 %), а содержание Al соответственно возрастает с 10,5 до 13,3 % (по массе) ($q = 10$ –81 %). При приближении фронта кристаллизации к конечной зоне отливки, начиная с некоторого сечения ($q > 55$ %) (рис. 10), доля кристаллов $\delta(\text{Re})$ -фазы в γ' -матрице уменьшается настолько, что отливка далее кристаллизуется как однофазное трехкомпонентное соединение $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Re})$.

Таблица 1

Изменение химического и фазового состава и температуры солидус сплавов по высоте градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re

первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni-11,5Al-3,5Re								
Доля твердой фазы q, %	Концентрации элементов в сплаве, % (по массе)			Фазовый состав сплава	Температура солидус T _S , °C	Содержание элементов в γ'-фазе, % (по массе)/% (атомн.)		
	Ni	Al	Re			Ni	Al	Re
Стартовая зона								
10	74,7	10,5	14,8	γ' + δ(Re)	1384	84,9/76,07	11,8/23,0	3,3/0,93
Зона ориентированного роста								
24	84,4	11,4	4,2	γ' + δ(Re)	1384	84,9/75,81	12,0/23,32	3,1/0,87
50	84,9	11,6	3,5	γ' + δ(Re)	1386	84,8/75,52	12,2/23,64	3,0/0,84
55	85,5	12,1	2,4	γ'	1380	85,5/75,94	12,1/23,39	2,4/0,67
60	84,5	13,2	2,3	γ'	1386	84,5/74,15	13,2/25,21	2,3/0,64
71	85,4	13,1	1,5	γ'	1386	85,4/74,67	13,1/24,92	1,5/0,41
81	85,1	13,3	1,6	γ'	1380	85,1/74,29	13,3/25,27	1,6/0,44

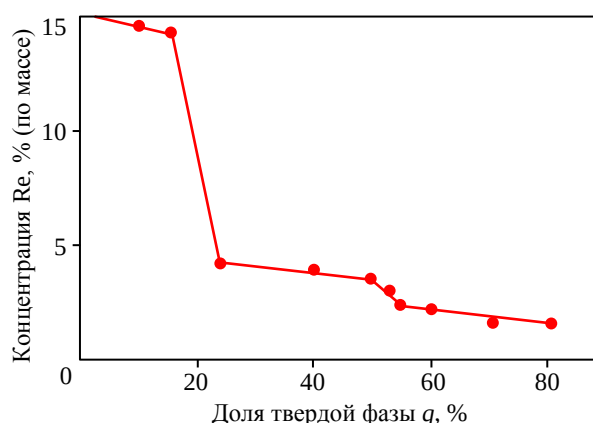


Рис. 10. Распределение концентрации рения в сплавах градиентной отливки вдоль продольной оси после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re в зависимости от доли твердой фазы

Как показано на рис. 10, кривая распределения Re по высоте отливки в сплавах зоны ориентированного роста характеризуется скачкообразным изломом при концентрации

$C_{\text{Re}} \approx 3 \%$ (по массе), который, по-видимому, обусловлен фазовым превращением перитектического типа $\gamma' + \delta(\text{Re}) \rightarrow \gamma'$. По результатам ДТА температура этого превращения составляет 1380–1386 °С. Из данных табл. 1 следует, что максимальная растворимость Re в γ' -фазе составляет $\sim 0,7 \%$ (атомн.), температура образования γ' -фазы в тройной системе Ni–Al–Re (~ 1385 °С) более высокая, чем в двухкомпонентной системе Ni–Al (1374 °С).

Градиентная отливка из никелевого сплава исходного состава (% (по массе)) Ni–25,7Al–10,5Re в зоне ориентированного роста состоит из столбчатых зерен двухфазного никелевого сплава $\beta + \delta(\text{Re})$ с микроструктурой композиционного типа (рис. 11) [22]. Она представлена матричной фазой $\beta(\text{Ni}(\text{Al}, \text{Re}))$ и стержнями фазы на основе рения $\delta(\text{Re})$. Стержни фазы $\delta(\text{Re})$ регулярно расположены в β -матрице, ориентированы вдоль оси отливки и имеют в поперечном направлении прямоугольное сечение. Объемная доля $\delta(\text{Re})$ -фазы составляет 3,2 %. Композит $\beta + \delta(\text{Re})$ имеет химический состав (% (по массе)) Ni–27,6Al–5,4Re, или состав (% (атомн.)) Ni–46,6Al–1,2Re, что соответствует данным работы [23]. Концентрация Al и Re в β -матрице составляет 28,5 % (по массе), или 46,8 % (атомн.), и 0,9 % (по массе), или 0,2 % (атомн.), соответственно. Таким образом, рений (подобно вольфраму) имеет низкую растворимость в $\beta(\text{NiAl})$ -фазе. Значения температур солидус и ликвидус сплава $\beta + \delta(\text{Re})$ составляют 1654 и 1665 °С соответственно, что больше, чем температура плавления β -фазы стехиометрического состава двухкомпонентной системы Ni–Al (1638 °С) [14].

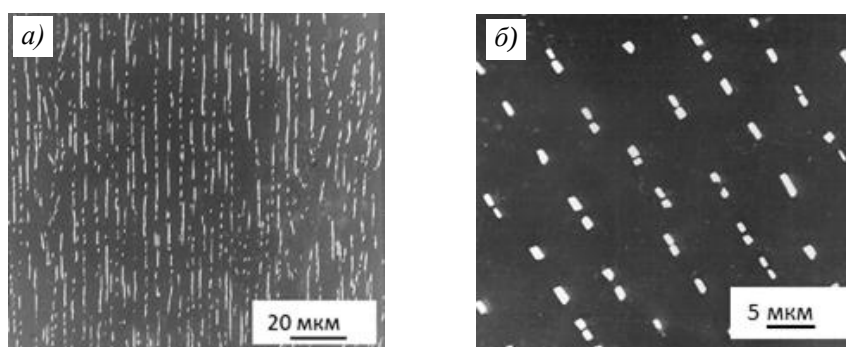


Рис. 11. Микроструктуры материала градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–25,7Al–10,5Re в продольном (а) и поперечном (б) сечениях (светлые стержневые кристаллы фазы $\delta(\text{Re})$ в темной β -матрице)

Система Ni–Al–Re–Ru

В работе [24] из первичного четырехкомпонентного сплава состава (% (по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru, или состава (% (атомн.)) Ni–21,8Al–0,9Re–1,6Ru, по технологии ННК получили градиентные отливки с макроскопической сегрегацией Al, Re и Ru (рис. 12). Вдоль высоты отливки концентрация алюминия (C_{Al}) возрастает с ~ 10 до $\sim 12 \%$ (по массе). На зависимости $C_{\text{Al}} = f(q)$ при значении $q \approx 50 \%$ (при $C_{\text{Al}} \approx 11 \%$ (по массе)) наблюдается практически скачкообразное увеличение C_{Al} , что, по-видимому, обусловлено изменением вида фазового превращения при кристаллизации расплава данного состава. В процессе ННК происходит оттеснение Re в твердую фазу, концентрация которого по высоте отливки уменьшается с 3,7 до 1,8 % (по массе), при этом Ru почти не сегрегирует, что хорошо согласуется с результатами работы [25], полученными для жаропрочных никелевых сплавов.

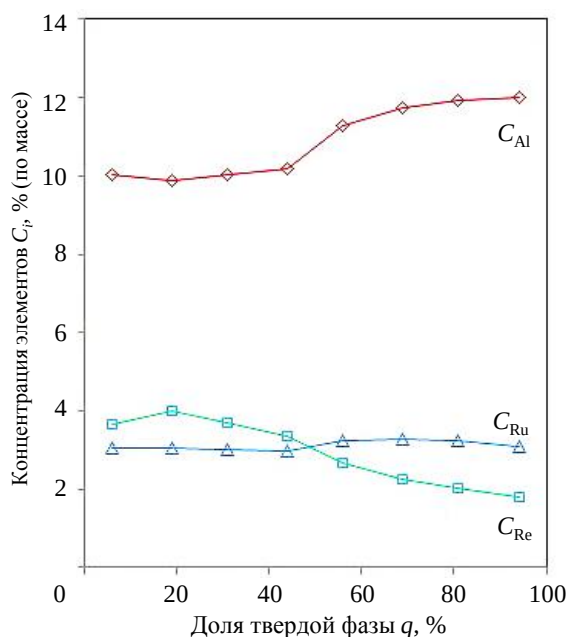


Рис. 12. Распределение концентраций рения, рутения и алюминия в сплавах по высоте градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni-11Al-3Re-3Ru в зависимости от доли твердой фазы q

На рис. 13 приведены характерные структуры сплавов градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni-11Al-3Re-3Ru. Нижняя часть отливки состоит из никелевого двухфазного γ/γ' -сплава с изменяющимся содержанием Al, Re и Ru (рис. 13, а; табл. 2). Коэффициенты распределения алюминия и рутения ($K_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma}$, где $C_i^{\gamma'}$ и C_i^{γ} – концентрации i -го элемента в фазах γ' - и γ соответственно, % (атомн.)) для γ/γ' -сплавов близки ($\sim 1,6$ и $0,4$ соответственно), а коэффициент распределения рения ($K_{Re} = 0,6$) значительно больше таковых в многокомпонентных жаропрочных сплавах на основе никеля [26, 27]. Из данных табл. 2 следует, что растворимость Re и Ru в γ' -фазе четырехкомпонентного сплава системы Ni-Al-Re-Ru составляет 1,1 и 1,5 % (атомн.) соответственно.

В сплавах средней части градиентной отливки ($q = 60\text{--}70\%$) выявлена лишь одна фаза (рис. 13, б) с концентрацией Al (табл. 2), близкой к его концентрации в γ' -фазе тройной системы Ni-Al-X (где X: Mo, W, Ta) [28–30]. Поэтому данную фазу авторы работы [24] отнесли к γ' -фазе, растворимость Re и Ru в которой составляет 0,5 и 1,9 % (атомн.) соответственно.

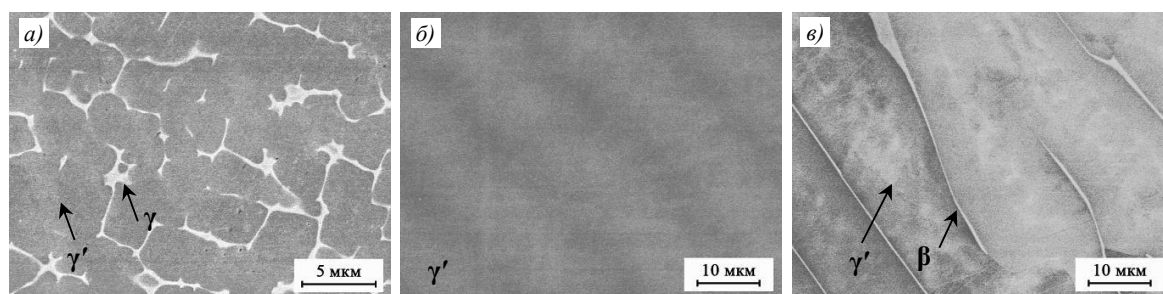


Рис. 13. Микроструктуры сплавов (поперечные сечения) градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni-11Al-3Re-3Ru: а – двухфазный γ/γ' -сплав ($q = 11\%$); б – однофазный γ' -сплав ($q = 60\%$); в – двухфазный сплав $\gamma' + \beta$ ($q = 98\%$)

Таблица 2

Химический состав сплавов и их фаз в различных сечениях градиентной отливки из первичного никелевого сплава состава (% (атомн.)) Ni–21,8Al–0,9Re–1,6Ru

Параметр	Доля твердой фазы q , %	Концентрация элемента, % (атомн.)		
		Al	Re	Ru
C_i	11	19,9	1,2	1,7
$C_i^{\gamma'}$		20,3	1,1	1,5
C_i^{γ}		12,0	1,7	3,5
C_i	48	20,6	1,0	1,6
$C_i^{\gamma'}$		21,1	0,9	1,5
C_i^{γ}		13,7	1,5	3,5
C_i	63	22,7	0,7	1,7
$C_i^{\gamma'}$		22,9	0,5	1,9
C_i	94	23,4	0,5	1,6
$C_i^{\gamma'}$		23,6	0,5	1,4
C_i^{β}		34,2	0	7,1

Примечание. C_i – состав сплава; $C_i^{\gamma'}$ – состав γ' -фазы; C_i^{γ} – состав никелевого твердого раствора; C_i^{β} – состав β -фазы.

Микроструктура сплава конечной части градиентной отливки ($q > 70$ %) (рис. 13, в) состоит из матричной γ' -фазы, содержащей 23,6 % (атомн.) Al, и ламеллярных выделений алюминида NiAl (β -фаза) состава (% (атомн.)) Ni–34,2Al–7,1Ru (табл. 2). При этом растворимость Re и Ru в γ' -фазе двухфазного сплава $\gamma' + \beta$ составляет 0,5 и 1,4 % (атомн.) соответственно. В β -фазе рений не обнаружен.

В γ/γ' -сплавах системы Ni–Al–Re–Ru температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -сольвус) увеличивается с 1327 °С при $C_{Al} = 19,8$ % (атомн.) до 1342 °С при $C_{Al} = 20,5$ % (атомн.), температура солидус составляет ~1383 °С (табл. 3).

Таблица 3

Температуры фазовых превращений в никелевых сплавах различных сечений градиентной отливки из первичного сплава состава (%(по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru

Доля твердой фазы q , %	Концентрация элемента в сплаве, % (атомн.)			Фазовый состав сплава	T_{solv}	T_s
	Al	Re	Ru		°С	
14	19,8	1,1	1,7	γ/γ'	1327	1387
26	20,1	1,1	1,6		1334	1383
40	20,5	0,9	1,6		1342	1380
63	22,7	0,7	1,7	γ'	–	1374
75	23,1	0,6	1,7	$\gamma' + \beta$	–	1372
88	23,3	0,5	1,6		–	1372

Примечание. T_{solv} – температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -сольвус); T_s – температура солидус.

Более низкое значение температуры солидус γ' -сплава в системе Ni–Al–Re–Ru (1374 °С, табл. 3) по сравнению с температурой солидус γ' -сплава в системе Ni–Al–Re (~1384 °С, табл. 1) можно объяснить противоположным влиянием Re и Ru на температуру солидус интерметаллида Ni₃Al.

Взаимная диффузия в γ -твердых растворах системы Ni–Re

В монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах II–V поколений ключевым легирующим элементом является Re, содержание которого может достигать до 9 % (по массе), или 3 % (атомн.) [31]. Легирование Re значительно повышает сопротивление ползучести сплавов и термическую стабильность их γ/γ' -микроструктуры [32]. Этот эффект связан с низкой диффузионной подвижностью атомов Re в γ -твердом растворе на основе никеля, и поэтому сведения о диффузионных параметрах для системы Ni–Re имеют фундаментальное значение для металловедения современных жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Имеющиеся в научно-технической литературе [33–38] данные о диффузии элементов в системе Ni–Re весьма противоречивы. Так, энергия активации Q диффузии рения изменяется с 196 [33] до 412 кДж/моль [38], т. е. более чем в 2 раза. На 6 порядков различается предэкспоненциальный множитель D_0 . Значения $D_0 \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ м²/с, полученные в работах [34, 35], на 2–3 порядка меньше типичных значений для элементов замещения в металлах с гранецентрированной кубической решеткой [39]. Наоборот, значение $D_0 \approx 10^{-1}$ м²/с, указанное в работе [38], представляется слишком большим.

Для уточнения диффузионной подвижности рения в никеле в работе [40] провели диффузионные эксперименты, при этом образцы с различным содержанием Re получили из различных частей градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–7Re, или состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re, методом ННК (рис. 14, а). Градиентная отливка имела монокристаллическую ячеистую структуру с поперечной микросегрегацией Re в пределах каждой ячейки и продольной макросегрегацией Re вдоль оси отливки (рис. 14, б). Содержание Re монотонно снижается вдоль оси отливки с ~3,4 % (атомн.) в нижней части до ~2,1 % (атомн.) в верхней части. Для снижения ячеистой микросегрегации Re отливку подвергали двухступенчатой гомогенизации. После гомогенизации на различных высотах градиентной отливки вырезали поперечные диски с разной концентрацией Re (~1,4, ~2,3 и ~3,0 % (атомн.)), которые затем методом вакуумной диффузионной сварки сваривали как с дисками из чистого никеля, так и между собой. В итоге приготовлены четыре типа диффузионных пар: Ni/Ni–1,4Re, Ni/Ni–2,3Re, Ni/Ni–3Re и Ni–1,4Re/Ni–3Re. Диффузионные пары отжигали в вакууме по следующим режимам: при 1050 °С в течение 3072 ч, при 1150 °С в течение 728 ч, при 1250 °С в течение 192 ч и при 1350 °С в течение 48 ч.

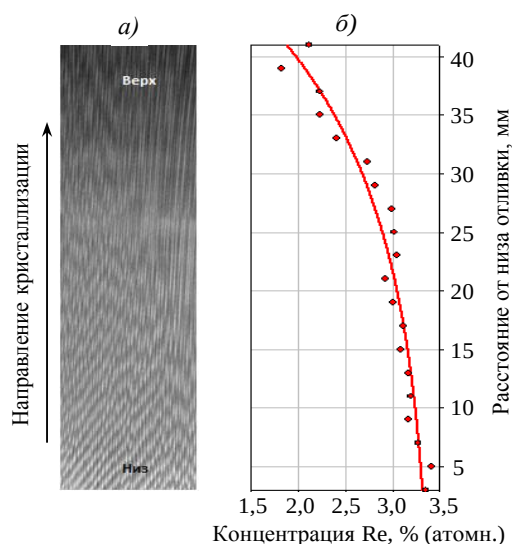


Рис. 14. Макроструктура материала градиентной отливки (продольное сечение) из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re в линии ReL характеристического рентгеновского излучения (а) и распределение концентрации Re вдоль оси отливки (б) после нормальной направленной кристаллизации

Пример концентрационного профиля, измеренного после отжига в течение 192 ч при температуре 1250 °С, в диффузионной паре Ni/Ni–3Re представлен на рис. 15.

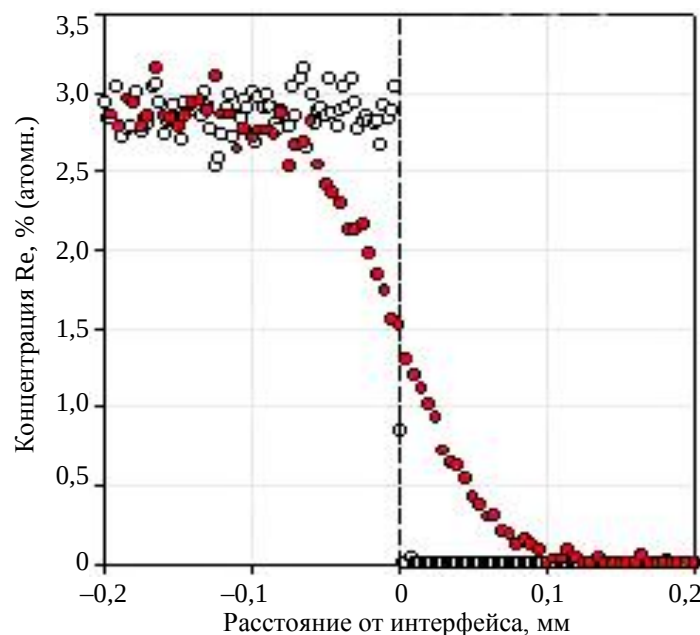


Рис. 15. Профиль распределения концентраций Re в диффузионной паре Ni/Ni–3Re после диффузионной сварки (○) и последующего отжига при температуре 1250 °С в течение 192 ч (●)

В результате аппроксимации измеренных концентрационных профилей по Больцману получены значения коэффициентов взаимной диффузии $\tilde{D}$ при температурах от 1050 до 1350 °С (табл. 4).

Таблица 4

**Коэффициенты взаимной диффузии для диффузионных пар
при различных температурах**

Температура, °С	Коэффициенты взаимной диффузии $\tilde{D}$, м ² /с, для диффузионных пар			
	Ni/Ni–1,4Re	Ni/Ni–2,3Re	Ni/Ni–3Re	Ni–1,4Re/Ni–3Re
1050	$2,77 \cdot 10^{-17}$	$3,33 \cdot 10^{-17}$	$3,55 \cdot 10^{-17}$	$4,42 \cdot 10^{-17}$
1150	$3,27 \cdot 10^{-16}$	$2,65 \cdot 10^{-16}$	$2,60 \cdot 10^{-16}$	$2,25 \cdot 10^{-16}$
1250	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$1,43 \cdot 10^{-15}$	$1,77 \cdot 10^{-15}$	$1,29 \cdot 10^{-15}$
1350	$0,53 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-14}$

Авторы работы [40] предположили, что $\tilde{D}$ не зависит от концентрации рения в никеле (в исследуемом интервале 1,4–3,0 % (атомн.)). Значения $\tilde{D}$ для всех диффузионных пар объединены в один массив. Температурная зависимость $\tilde{D} = f(T)$ аппроксимирована уравнением Аррениуса $\tilde{D} = D_0 \exp(-Q/RT)$, R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К) [39] (сплошная прямая линия на рис. 16).

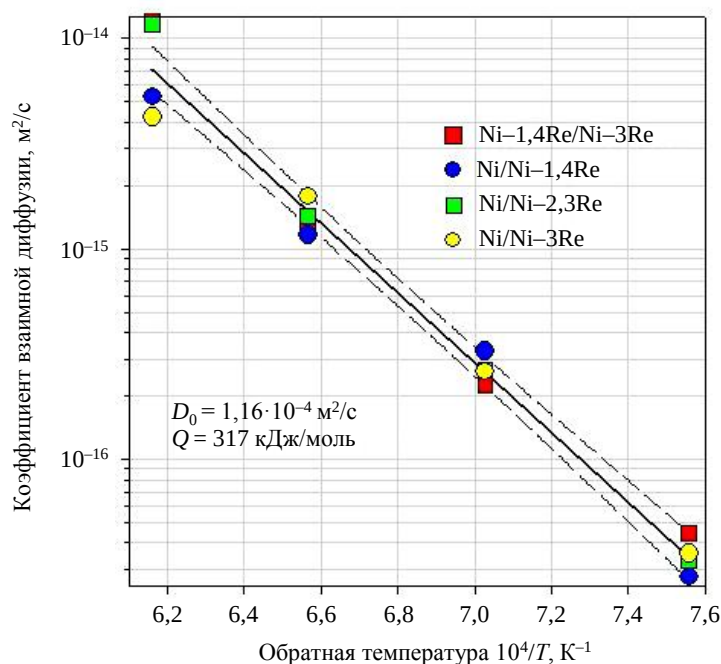


Рис. 16. Общая температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для исследованных диффузионных пар: регрессия по уравнению Аррениуса (—) и 95%-ный доверительный интервал (---)

Полученные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации взаимной диффузии составили $D_0 = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и $Q = 317 \text{ кДж/моль}$. Данные значения D_0 и Q представляются обоснованными по последующим причинам. Значение предэкспоненциального множителя $D_0 \approx 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ является типичным для диффузии атомов замещения в металлах с гранецентрированной кубической решеткой [39], а энергия активации $Q = 317 \text{ кДж/моль}$ близка к энергии активации W (312 кДж/моль) [41], который подобен Re по физическим свойствам и занимает соседнее место в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Полученный результат является ожидаемым, исходя из результатов теоретического расчета из первых принципов [42].

Период кристаллической решетки никелевого твердого раствора двойной системы Ni–Re

Важным параметром, который влияет на эффективность дисперсионного упрочнения и термическую стабильность микроструктуры жаропрочных сплавов на никелевой основе, является γ/γ' -мисфит, определяемый по формуле

$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (5)$$

либо

$$\delta = \frac{a_{\gamma} - a_{\gamma'}}{a_{\gamma}}, \quad (6)$$

где $a_{\gamma'}$ и a_{γ} – периоды кристаллических решеток γ' -фазы и γ -твердого раствора соответственно.

В дальнейшем для определения мисфита использовали формулу (5).

Рений – легирующий элемент, который, повышая период решетки γ -твердого раствора и смещая величину γ/γ' -мисфита в отрицательную сторону, значительно

увеличивает его абсолютное значение $|\delta|$. Связано это с тем, что атом Re имеет большой размер и элемент практически полностью концентрируется в никелевой γ -матрице [31]. Для численной оценки влияния рения на δ требуются коэффициенты Вегарда da_γ/dC_{Re} , где da_γ – изменение периода кристаллической решетки γ -твердого раствора Ni при повышении в нем концентрации Re на величину dC_{Re} (% (атомн.)).

Авторы работы [43], используя градиентную отливку состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re (рис. 14), методом локального рентгеноструктурного анализа определили коэффициент Вегарда da_γ/dC_{Re} для γ -раствора системы Ni–Re с концентрацией Re до 3 % (атомн.). На рис. 17 (красные точки) представлен график зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$.

В результате аппроксимации экспериментальных точек линейной зависимостью (красная линия на рис. 17) получена величина коэффициента Вегарда $da_\gamma/dC_{Re} = (3,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.), хорошо согласующаяся с рассчитанными в работах [44] и [45] значениями коэффициента Вегарда для γ -твердого раствора жаропрочных никелевых сплавов, равными $4,44 \cdot 10^{-4}$ и $3,82 \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.) соответственно.

В результате линейной экстраполяции зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$ (рис. 17) на ось a_γ при $C_{Re} = 0$ получено значение периода кристаллической решетки чистого никеля $a_{Ni} = 0,35234$ нм, что соответствует справочным данным: 0,352387 нм [46] или 0,35236 нм [47]. Линейный наклон зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$ для рения (красная линия) близок к таковому для вольфрама $a_0 = f(C_w)$ (черные линии по данным работ [48–50]).

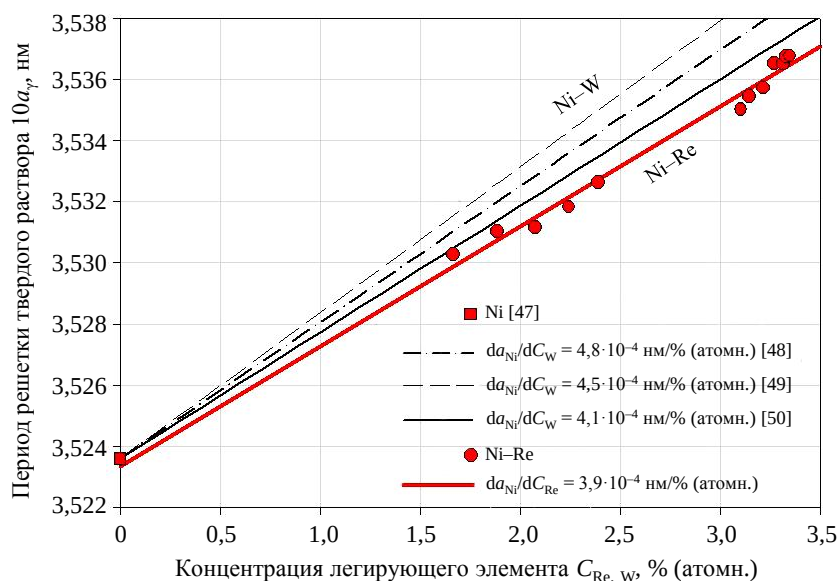


Рис. 17. Влияние концентраций рения C_{Re} (● и —) и вольфрама C_W (—, - - - и —) на период кристаллической решетки твердого раствора никеля (■ – период кристаллической решетки чистого никеля)

Заключения

Метод направленной кристаллизации с плоским фронтом (ННК) применяется для получения отливок с переменным по высоте химическим составом (градиентные отливки с макросегрегацией компонентов) из высокотемпературных никелевых сплавов систем Ni–Al, Ni–Re, Ni–Al–W, Ni–Al–Re и Ni–Al–Re–Ru. Полученные в результате исследований данные важны для физического металловедения жаропрочных сплавов на основе никеля.

Подтверждено существование в двойной никелевой системе Ni–Al эвтектической ($L \rightleftharpoons \gamma' + \beta$ при температуре 1370 °C) и перитектической ($L + \gamma \rightleftharpoons \gamma'$ при температуре 1374 °C) реакций.

Показано, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W формируется однонаправленная эвтектика $\beta + \gamma'$ с температурой плавления 1382–1388 °C. Эвтектика состоит из матрицы – столбчатых кристаллов β -фазы и пластинчатых кристаллов γ' -фазы. Растворимость W в γ' -фазе (~2,5 % (атомн.)) существенно больше, чем в β -фазе (~0,1 % (атомн.)).

Установлено, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re формируется отливка из γ' -матрицы Ni₃(Al, Re) и распределенных в ней дискретных кристаллов рениевой фазы δ (Re). Доля фазы δ (Re) и содержание Re в материале уменьшаются по высоте отливки. По достижении концентрации Re < 3 % (по массе) она состоит из γ' -фазы Ni₃(Al, Re). Растворимость Re в γ' -фазе составляет ~0,7 % (атомн.), температура ее образования больше (~1385 °C), чем γ' -фазы в системе Ni–Al (1374 °C).

В градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–27,6Al–5,4Re формируется β -матрица Ni(Al, Re), армированная стержнями рениевой фазы δ (Re) с объемной долей 3,2 %, с температурой солидус 1654 °C. Растворимость Re в β -фазе такая же небольшая (~0,2 % (атомн.)), как и W (~0,1 % (атомн.)).

Установлено, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–11Al–3Re–3Ru последовательно формируются структуры γ/γ' , γ' и $\gamma' + \beta$. Растворимость Re и Ru в γ' -фазе составляет 0,5–1,1 и 1,4–1,9 % (атомн.) соответственно. В β -фазе растворимость Ru достигает 7,1 % (атомн.), Re в β -фазе не обнаружен.

Для образцов, вырезанных из градиентной отливки из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re с переменным по высоте содержанием Re, измерены коэффициенты взаимной диффузии в γ -твердых растворах Ni–(1,4–3,0)Re в интервале температур 1050–1350 °C. Определены предэкспоненциальный множитель ($1,16 \cdot 10^{-4}$ м²/с) в уравнении Аррениуса и энергия активации (317 кДж/моль) взаимной диффузии. Вычислен коэффициент Вегарда ($da_\gamma/dc_{Re} = (3,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.)) для γ -твердых растворов системы Ni–Re.

Продemonстрировано, что метод направленной кристаллизации с плоским фронтом роста может эффективно применяться для исследования фазовых превращений, структурно-фазовых характеристик и физических свойств никелевых сплавов.

Список источников

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия / под ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press, 2006. 372 p. DOI: 10.1017/CBO9780511541285.
3. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
4. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Флемингс М. Процессы затвердевания. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 423 с.
6. Gigliotte M.F.X., Henry M.F. Segregation in a plane front solidified γ/γ' -TaC alloy // Proceedings of Conference on in Situ Composites II. Lexington, 1976. P. 253–265.

7. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Федоров В.А., Абалакин Н.П. Сегрегация легирующих элементов в процессе направленной кристаллизации эвтектических сплавов // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 52. Вып. 2. С. 342–348.
8. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
9. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // Материаловедение. 1998. № 5. С. 2–10.
10. Сомов А.И., Тихоновский М.А. Эвтектические композиции. М.: Металлургия, 1975. 304 с.
11. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1925. Vol. 60. P. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
12. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Джигоева Е.С., Назаркин Р.М. Структурно-фазовые характеристики жаропрочных эвтектических композитов γ/γ' -NbC, содержащих рений и рутений // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 22–33.
13. Alexander W.O., Vaughan N.B. Investigation of phase equilibria in Al–Ni system // Journal Institute Metals. 1937. Vol. 61. P. 247–263.
14. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: в 2 т. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608 с.
15. Schramm J. Das binäre Teilssystem Nickel–NiAl // Zeitschrift Metallkunde. 1941. B. 33. Nu. 10. S. 347–355.
16. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram // Journal Crystal Growth. 1988. Vol. 87. No. 2–3. P. 185–192. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90163-7.
17. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system // Zeitschrift Naturforschung. 1987. Vol. 42a. P. 1327–1332. DOI: 10.1515/zna-1987-1117.
18. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment // Journal Phase Equilibria. 1991. Vol. 12. No. 1. P. 15–23. DOI: 10.1007/BF02663666.
19. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. О ревизии диаграммы состояния системы никель–алюминий // Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 1. С. 161–165.
20. Акшенцев Ю.Н., Степанова Н.Н., Сазонова В.А., Родионов Д.П. Ростовая структура монокристаллов Ni₃Al, легированных третьим элементом // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. Вып. 3. С. 130–137.
21. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Чабина Е.Б., Дьячкова Л.А. Фазовые превращения и структура направленно закристаллизованных интерметаллидных сплавов Ni–Al–Re // Металлы. 1994. № 3. С. 85–93.
22. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б. Фазовые и структурные превращения при направленной кристаллизации с плоским фронтом интерметаллидных эвтектических сплавов на основе никеля // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
23. Webber J.G., Van Aken D.C. Studies of a quasi-binary β -NiAl and α -Re eutectic // Scripta Metallurgica. 1989. Vol. 23. No. 2. P. 193–196. DOI: 10.1016/0036-9748(89)90409-2.
24. Елютин Е.С., Петрушин Н.В., Карачевцев Ф.Н., Чабина Е.Б. Растворимость рения и рутения в γ' -фазе и физико-химические свойства никелевых сплавов системы Ni–Al–Re–Ru // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.
25. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Висик Е.М., Голынец С.А. Разработка монокристаллического жаропрочного никелевого сплава V поколения // Металлы. 2017. № 6. С. 38–51.
26. Sluytman J.V., Fontaine A.L., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental partitioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. P. 1952–1962. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2009.11.038.

27. Reed R.C., Yeh A.C., Tin S. et al. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography // *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51. P. 327–333. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.04.019.
28. Miracle D.B., Lark K.A., Srinivasan V., Lipsitt H.A. Nickel-Aluminium-Molybdenum phase equilibria // *Metallurgical Transactions A*. 1984. Vol. 15A. No. 3. P. 481–486. DOI: 10.1007/BF02644971.
29. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых равновесий системы Ni–NiAl–W в интервале 900–1500 °C // *Металлы*. 1991. № 4. С. 112–123.
30. Willemin P., Duque O., Durand-Charre M., Davidson J.H. Experimental determination of nickel-rich corner of Ni–Al–Ta phase diagram // *Materials Science and Technology*. 1986. Vol. 2. No. 4. P. 344–348. DOI: 10.1179/mst.1986.2.4.344.
31. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
32. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys // *Rare Metals*. 2016. Vol. 35. No. 2. P. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
33. Neubauer C.M., Mari D., Dunand D.C. Diffusion in nickel-rhenium system // *Scripta Metallurgica at Materialia*. 1994. Vol. 31. No. 1. P. 99–104. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90102-3.
34. Karunaratne M.S.A., Carter P., Reed R.C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300 °C // *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. A281. P. 229–233. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00705-4.
35. Campbell C.E., Boettinger W., Kattner U.R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 775–792. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00383-4.
36. Murata Y., Sakurai S., Mabururi E., Koyama T. Cross interdiffusion coefficients in Nickel- and Iron-based ternary alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vol. 273–276. P. 419–424. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.419.
37. Sakurai S., Mabururi E., Murata Y., Koyama T. Diffusion of refractory elements in Ni–X–Y (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vol. 273–276. P. 572–576. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.572.
38. Zeng Q., Ma S.W., Zheng Y.R., Liu S.Z. A study of Re and Al diffusion in Ni // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 480. P. 987–990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02115.
39. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
40. Епишин А.И., Родин А.О., Бокштейн Б.С., Светлов И.Л. Взаимная диффузия в бинарных сплавах системы Ni–Re // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 2. С. 184–190. DOI: 10.7868/S0015323015020138.
41. Karunaratne M.S.A., Cox D.C., Carter P., Reed R.C. Modelling of the microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment // *Superalloys 2000*. TMS, 2000. P. 263–272.
42. Janotti A., Krčmar M., Fu C.L., Reed R.C. Solute diffusion in metals: larger atoms can move faster // *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 92. No. 8. P. 085901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.085901.
43. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. No. 4. P. 455–459. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00436-0.
44. Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications // *Superalloys 2000*. TMS, 2000. P. 737–746.
45. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samoylov A.I., Morozova G.N. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium // *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift Metallkunde)*. 2010. Vol. 101. No. 5. P. 594–600. DOI: 10.3139/146.110313.

46. Свойства элементов: справочник в 2 ч. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1: Физические свойства. 600 с.
47. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Ohio: ASM International, 1991. Vol. 4. 5366 p.
48. Epremian E., Harker D. The crystal structure of Ni₄W // Journal of Metals. 1949. Vol. 1. No. 4. P. 267–273.
49. Ochiai S., Mishima Y., Suzuki T. Lattice parameter data of Ni (γ), Ni₃Al (γ') and Ni₃Ga (γ') solid solutions // Bulletin of Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics. 1984. Vol. 53. P. 15–28.
50. Корнилов Н.И., Снетков А.Я. Периоды решеток ограниченных твердых растворов некоторых элементов в никеле // Исследования по жаропрочным сплавам: в 10 т. М.: АН СССР, 1961. Т. 7. С.106–111.

References

1. *Cast blades of gas turbine engines. Alloys, technologies, coatings*. Ed. E.N. Kablov. 2nd ed. Moscow: Nauka, 2006, 632 p.
2. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p. DOI: 10.1017/CBO9780511541285.
3. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B. et al. *Single crystals of nickel heat-resistant alloys*. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 336 p.
4. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Flemings M. *Solidification processes*. Trans. from Engl. Moscow: Mir, 1977, 423 p.
6. Gigliotte M.F.X., Henry M.F. Segregation in a plane front solidified γ/γ' -TaC alloy. *Proceedings of Conference on in Situ Composites II*. Lexington, 1976, pp. 253–265.
7. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Fedorov V.A., Abalakin N.P. Segregation of alloying elements in the process of directional solidification of eutectic alloys. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1984, vol. 52, is. 2, pp. 342–348.
8. Vigdorovich V.N., Volpyan A.E., Kurdyumov G.M. *Directional crystallization and physicochemical analysis*. Moscow: Khimiya, 1976, 200 p.
9. Petrushin N.V., Monastyrskaya E.V. Application of directional solidification to solving problems of development and optimization of heat-resistant materials. *Materialovedenie*, 1998, no. 5, pp. 2–10.
10. Somov A.I., Tikhonovsky M.A. *Eutectic compositions*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 304 p.
11. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1925, vol. 60, pp. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
12. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Dzhioeva E.S., Nazarkin R.M. Structural and phase characteristics of heat-resistant eutectic composites γ/γ' -NbC containing rhenium and ruthenium. *Perspektivnye materialy*, 2015, no. 03, pp. 22–33.
13. Alexander W.O., Vaughan N.B. Investigation of phase equilibria in Al–Ni system. *Journal Institute Metals*, 1937, vol. 61, pp. 247–263.
14. Hansen M., Anderko K. *Structure of binary alloys*: in 2 vols. Trans. from Engl. Moscow: Metallurgizdat, 1962, vol. 1, 608 p.
15. Schramm J. Das binare Teilssystem Nickel–NiAl. *Zeitschrift Metallkunde*, 1941, b. 33, nu. 10, s. 347–355.
16. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram. *Journal Crystal Growth*, 1988, vol. 87, no. 2–3, pp. 185–192. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90163-7.
17. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system. *Zeitschrift Naturforschung*, 1987, vol. 42a, pp. 1327–1332. DOI: 10.1515/zna-1987-1117.

18. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment. *Journal Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 1, pp. 15–23. DOI: 10.1007/BF02663666.
19. Udovsky A.L., Oldakovskii I.V., Moldavskii V.G. On the revision of the phase diagram of the nickel-aluminum system. *Doklady AN SSSR*, 1991, vol. 317, no. 1, pp. 161–165.
20. Akshentsev Yu.N., Stepanova N.N., Sazonova V.A., Rodionov D.P. Growth structure of Ni₃Al single crystals alloyed with a third element. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1997, vol. 84, is. 3, pp. 130–137.
21. Petrushin N.V., Bronfin M.B., Chabina E.B., Dyachkova L.A. Phase transformations and structure of directionally crystallized intermetallic alloys Ni–Al–Re. *Metally*, 1994, no. 3, pp. 85–93.
22. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Chabina E.B. Phase and structural transformations in directionally solidified with plant front intermetallic eutectic Ni-based alloys. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
23. Webber J.G., Van Aken D.C. Studies of a quasi-binary β -NiAl and α -Re eutectic. *Scripta Metallurgica*, 1989, vol. 23, no. 2, pp. 193–196. DOI: 10.1016/0036-9748(89)90409-2.
24. Elyutin E.S., Petrushin N.V., Karachevtsev F.N., Chabina E.B. Solubility of rhenium and ruthenium in the γ' -phase and physicochemical properties of nickel alloys of the Ni–Al–Re–Ru system. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.
25. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Visik E.M., Golynets S.A. Development of a single-crystal heat-resistant nickel alloy of the 5th generation. *Metally*, 2017, no. 6, pp. 38–51.
26. Sluytman J.V., Fontaine A.L., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental portioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 1952–1962. DOI: 10.1016/j.ACTAMAT.2009.11.038.
27. Reed R.C., Yeh A.C., Tin S. et al. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 2004, vol. 51, pp. 327–333. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.04.019.
28. Miracle D.B., Lark K.A., Srinivasan V., Lipsitt H.A. Nickel-Aluminium-Molybdenum phase equilibria. *Metallurgical Transactions A*, 1984, vol. 15A, no. 3, pp. 481–486. DOI: 10.1007/BF02644971.
29. Udovsky A.L., Oldakovskiy I.V., Moldavskiy V.G. Theoretical and experimental studies of phase equilibria of the Ni–NiAl–W system in the range of 900–1500 °C. *Metally*, 1991, no. 4, pp. 112–123.
30. Willemin P., Duque O., Durand-Charre M., Davidson J.H. Experimental determination of nickel-rich corner of Ni–Al–Ta phase diagram. *Materials Science and Technology*, 1986, vol. 2, no. 4, pp. 344–348. DOI: 10.1179/mst.1986.2.4.344.
31. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaew M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 2. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
32. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys. *Rare Metals*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
33. Neubauer C.M., Mari D., Dunand D.C. Diffusion in nickel-rhenium system. *Scripta Metallurgica at Materialia*, 1994, vol. 31, no. 1, pp. 99–104. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90102-3.
34. Karunaratne M.S.A., Carter P., Reed R.C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300 °C. *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol. A281, pp. 229–233. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00705-4.
35. Campbell C.E., Boettinger W., Kattner U.R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 775–792. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00383-4.
36. Murata Y., Sakurai S., Mabruri E., Koyama T. Cross interdiffusion coefficients in Nickel- and Iron-based ternary alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, vol. 273–276, pp. 419–424. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.419.

37. Sakurai S., Maburri E., Murata Y., Koyama T. Diffusion of refractory elements in Ni–X–Y (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, vol. 273–276, pp. 572–576. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.572.
38. Zeng Q., Ma S.W., Zheng Y.R., Liu S.Z. A study of Re and Al diffusion in Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 480, pp. 987–990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02115.
39. Bokshiteyn B.S. *Diffusion in metals*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 248 p.
40. Epishin A.I., Rodin A.O., Bokshiteyn B.S., Svetlov I.L. Mutual diffusion in binary alloys of the Ni–Re system. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2015, vol. 116, no. 2, pp. 184–190. DOI: 10.7868/S0015323015020138.
41. Karunaratne M.S.A., Cox D.C., Carter P., Reed R.C. Modelling of the microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment. *Superalloys 2000*. TMS, 2000, pp. 263–272.
42. Janotti A., Krčmar M., Fu C.L., Reed R.C. Solute diffusion in metals: larger atoms can move faster. *Physical Review Letters*, 2004, vol. 92, no. 8, p. 085901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.085901.
43. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 455–459. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00436-0.
44. Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications. *Superalloys 2000*, TMS, 2000, pp. 737–746.
45. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samoylov A.I., Morozova G.N. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium. *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift Metallkunde)*, 2010, vol. 101, no. 5, pp. 594–600. DOI: 10.3139/146.110313.
46. *Properties of elements: a reference book in 2 parts*. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, part 1: Physical properties, 600 p.
47. Villars P., Calvert L.D. *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Ohio: ASM International, 1991, vol. 4, 5366 p.
48. Epremian E., Harker D. The crystal structure of Ni₄W. *Journal of Metals*, 1949, vol. 1, no. 4, pp. 267–273.
49. Ochiai S., Mishima Y., Suzuki T. Lattice parameter data of Ni (γ), Ni₃Al (γ') and Ni₃Ga (γ') solid solutions. *Bulletin of Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics*, 1984, vol. 53, pp. 15–28.
50. Kornilov N.I., Snetkov A.Ya. Lattice periods of limited solid solutions of some elements in nickel. *Research on heat-resistant alloys: in 10 vols*. Moscow: USSR Academy of Sciences, 1961, vol. 7, pp. 106–111.

Информация об авторах

Петрушин Николай Васильевич, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Светлов Игорь Леонидович, главный научный сотрудник, д.т.н., профессор, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Епишин Александр Игоревич, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, isman@ism.ac.ru

Елютин Евгений Сергеевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikolay V. Petrushin, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor L. Svetlov, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), Professor, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Epishin, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, isman@ism.ac.ru

Evgeniy S. Elyutin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.01.2025.
The article was submitted 26.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 16.01.2025.

Научная статья

УДК 669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-25-37

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ШТАМПОВОК ИЗ СПЛАВА ВТ6, ИЗГОТОВЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, А ТАКЖЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Т.В. Павлова¹, О.С. Кашапов¹, О.В. Чучман¹, Л.Ю. Гончарова¹

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

Аннотация. Приведены механические свойства штамповок лопаток из сплава ВТ6, изготовленных тремя методами – объемной штамповкой с последующим одноступенчатым отжигом; совмещением высокотемпературной ступени отжига с нагревом под калибровку и последующим старением, а также методом высокотемпературной термомеханической обработки, заключающимся в нагреве под штамповку, проведении штамповки-калибровки с последующими закалкой в воде и старением. Особое внимание уделено характеристикам пластичности и ударной вязкости, а также усталостной долговечности с учетом актуальных вопросов обеспечения показателей надежности работы материала лопаток первых ступеней компрессора авиационных двигателей.

Ключевые слова: титановые сплавы ВТ6 и Ti6-4, микроструктура, механические свойства, метод термомеханической обработки, лопатки и диски компрессора

Для цитирования: Павлова Т.В., Кашапов О.С., Чучман О.В., Гончарова Л.Ю. Сравнительный анализ механических свойств материала штамповок из сплава ВТ6, изготовленных различными методами, а также в различных производственных условиях // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-25-37.

Scientific article

COMPARATIVE ANALYSIS OF MECHANICAL PROPERTIES OF THE MATERIAL OF VT6 ALLOY FORGINGS, MANUFACTURED BY VARIOUS METHODS AND PRODUCTION CONDITIONS

T.V. Pavlova¹, O.S. Kashapov¹, O.V. Chuchman¹, L.Yu. Goncharova¹

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 mechanical properties of blades forgings from VT6 alloy, manufactured using three methods – a bulk stamping followed by single-stage annealing; a combination of a high-temperature annealing stage with heating for calibration and subsequent aging, as well as the high-temperature thermomechanical treatment method, which consists of heating for stamping, stamping calibration followed by quenching in water and aging. Particular attention in the article is paid to the characteristics of plasticity and impact toughness, as well as fatigue strength, taking into account the current issues of ensuring the reliability of the material of the first stages of compressor blades of aircraft engines.

Keywords: titanium alloys VT6 and Ti6-4, microstructure, mechanical properties, thermomechanical treatment method, compressor blades and disks

For citation: Pavlova T.V., Kashapov O.S., Chuchman O.V., Goncharova L.Yu. Comparative analysis of mechanical properties of the material of VT6 alloy forgings, manufactured by various methods and production conditions. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-25-37.

Введение

Двухфазный титановый сплав марки ВТ6 применяется при изготовлении ответственных деталей компрессора авиационных двигателей [1–6], прежде всего взамен сплава ВТЗ-1 [7]. К преимуществам сплава ВТ6, помимо высокой технологичности в условиях металлургического производства, относятся такие характеристики, как высокая ударная вязкость, вязкость разрушения, пластичность и низкая чувствительность к концентраторам напряжений при различных видах испытаний. При этом сплав ВТЗ-1 в отожженном состоянии обеспечивал более высокий уровень прочностных характеристик по сравнению со сплавом ВТ6. Для того чтобы повысить уровень прочностных характеристик материала штамповок из сплава ВТ6, разработаны и внедрены технологические методы термомеханической обработки и режимы термической обработки штамповок дисков и прутков, заключающиеся в переходе от одноступенчатого отжига к двойному отжигу с охлаждением в воде после высокотемпературной ступени; для изготовления штамповок лопаток разработаны технологические процессы термомеханической и высокотемпературной термомеханической обработок. В настоящее время, с учетом потребностей авиационной промышленности в освоении производства поковок из сплава ВТ6 со значительно возросшими массами и габаритными размерами изделий, на фоне изменений в металлургическом производстве основного предприятия – поставщика металлургической продукции [8], отмечается тенденция к нивелированию вышеуказанных преимуществ сплава ВТ6 вплоть до трудностей с обеспечением норм по ударной вязкости, имеющих в действующей отраслевой нормативной документации. При этом авторами А.В. Волковым, М.О. Ледером, М.В. Антоновой, Е.А. Шушаковой и др. в докладах «Назревшие вопросы регламентации системы управляемого использования титановых сплавов в конструкциях. К вопросу интеграции мирового опыта для пересмотра отечественной нормативной базы» на Международной конференции Ti-2024 в СНГ (г. Суздаль, май 2024 г.) и «Увеличение глубины параметризации материала, как залог обеспечения конкурентоспособности конструкции двигателя: проблемы и потенциал развития» на Международном форуме по двигателестроению МФД-2024 (г. Москва, октябрь 2024 г.) высказано мнение о нецелесообразности контроля характеристик ударной вязкости (на образцах типа KCU) и работы разрушения образцов с усталостной трещиной (КСТ) для наиболее ответственных деталей двигателя из титановых сплавов. Ставятся также под сомнение те или иные технические требования действующей нормативной документации. Такое положение не может не беспокоить специалистов НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ как организацию-разработчика материала. В этой связи в ряде статей необходимо ознакомить широкий круг специалистов с результатами отдельных работ по сплаву ВТ6, отражающих фактический уровень механических свойств штамповок из сплава ВТ6 в зависимости от метода изготовления, содержания железа в сплаве и термической обработки. Ранее эти результаты не публиковались. Необходимо аргументированно показать возможные причины снижения значений отдельных характеристик механических свойств по результатам исследований серийного материала промышленной поковки из сплава ВТ6, изготовленной в настоящее время. Отметим, что основной объем работ по первичному освоению сплава ВТ6 для деталей двигателя пришелся на период с 1983 по 1992 г. Тогда обозначенные ранее преимущества сплава ВТ6 представлялись одинаково ценными для

разработчиков новых изделий авиационной техники, специалистов отраслевых институтов и производителей металлургической продукции. Проблема достижения максимальных показателей прочностных характеристик (особенно для крупных полуфабрикатов) стала очевидной после получения первых результатов исследований опытно-промышленных особокрупногабаритных штамповок лопаток из сплава ВТ6 в отожженном состоянии в сравнении с серийными штамповками из сплава ВТ3-1 (обобщенные данные по результатам приемо-сдаточных испытаний, всесторонних и специальных исследований). Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В табл. 1 приведено сравнение механических свойств штамповок лопаток в отожженном состоянии.

Таблица 1

**Механические свойства материала особокрупногабаритных штамповок
из сплавов ВТ3-1 и ВТ6 в отожженном состоянии**

Сплав (термическая обработка)	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²	$\sigma_{0,1}^H$, МПа, при $N = 10^4$ цикл ($\alpha_\sigma = 3,35$)	$\sigma_{0,1}^{гп}$, МПа, при $N = 10^4$ цикл
ВТ3-1 (изотермический отжиг)	1060–1165	12–20	26–52	34–69	355	1000
ВТ6 (одноступенчатый отжиг)	930–960	10–16	35–50	44–74	400	900

Видно, что штамповки из сплава ВТ6 в отожженном состоянии существенно уступают по прочностным характеристикам штамповкам из сплава ВТ3-1, но превосходят по ударной вязкости. Материал сплава ВТ6 обладает меньшей чувствительностью к концентраторам напряжений при усталостных испытаниях. Из-за существенно более низких показателей усталостной долговечности гладких образцов, особокрупногабаритные лопатки из сплава ВТ6 не нашли широкого применения, однако в виду очевидных преимуществ по характеристикам надежности, технологичности и себестоимости изготовления штамповок лопаток из сплава ВТ6 потребовалось решать задачу повышения уровня прочностных характеристик материала за счет изменения технологии термомеханической и термической обработок. Типовыми методами изготовления штамповок лопаток из двухфазных титановых сплавов, обеспечивающими повышение прочностных характеристик, являются методы ТМО (термомеханическая обработка с совмещением операции калибровки с высокотемпературной ступенью отжига и последующим старением) и ВТМО (высокотемпературная термомеханическая обработка, заключающаяся в проведении операций окончательной штамповки и калибровки за один нагрев с последующими закалкой в воде и старением). Для средне- и крупногабаритных штамповок лопаток первоначально ставилась задача по достижению гарантированного уровня прочности: $\sigma_b \geq 1080$ МПа при уровне KCU ≥ 40 Дж/см² и КСТ ≥ 20 Дж/см², но по результатам выполненных работ уровень характеристик для включения в нормативную документацию пришлось скорректировать.

Об актуальности вопросов, связанных с повышением характеристик механических свойств сплавов типа ВТ6 и Ti6-4 и с технологией изготовления полуфабрикатов, заготовок и деталей, свидетельствуют многочисленные публикации как в отечественных, так и в зарубежных изданиях [9–15].

Материалы и методы

В качестве исходной заготовки при проведении исследований по влиянию метода изготовления штамповок лопаток из сплава ВТ6 на механические свойства использовали горячекатаные прутки диаметром 50–60 мм промышленного производства. В расчетном составе сплава содержание железа составляло 0,3 % (по массе). Макроструктура прутков в поперечном сечении – однородная, матовая, соответствует 2–3 баллу по 10-балльной шкале ГОСТ 26492–85. Микроструктура прутков после одноступенчатого отжига: 4–5 типов по 9-типной шкале ГОСТ 26492–85. Химический состав материала соответствует техническим условиям и отраслевому стандарту. Уровень легирования плавок сплава ВТ6, использованных в данной работе, выраженный в алюминиевом и молибденовом структурных эквивалентах, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Уровень легирования плавок штамповок лопаток и дисков сплава ВТ6, исследованных в данной работе

Полуфабрикат	Уровень легирования	
	[Al] ^{eq} , %	[Mo] ^{eq} , %
Штамповки дисков	7,2–7,3	3,91–4,37
Штамповки лопаток	7,0–7,7	3,36–4,34

Механические свойства прутков после одноступенчатого отжига по результатам контрольных испытаний нескольких партий приведены в табл. 3 (общее количество испытаний 50).

Определение механических свойств проводили по стандартным методикам ГОСТ 94545–78, ГОСТ 9651–84, ГОСТ 10145–84, ГОСТ 1497–84, ГОСТ 25.502–79, принятым для испытания металлов. Испытания на малоцикловую усталость проводили по схеме «растяжение», на многоцикловую усталость – по схеме «чистый изгиб при вращении». Значения долговечности для малоциклового усталости определены на базе 10^4 циклов, для многоциклового – на базе $2 \cdot 10^7$ циклов.

Таблица 3

Механические свойства прутков в отожженном состоянии в формате «минимальное–максимальное» значения

Свойства	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
Диапазон значений	910–950	13–16	35–40	52–68
Технические требования, действовавшие до 1986 г.	900	≥ 10	≥ 30	≥ 40

Штамповки лопаток двух шифров изготавливали на молоте в условиях серийного металлургического производства с применением типовой для титановых сплавов схемы изготовления, включающей высадку (набор «головы» под замковую часть), предварительную и окончательную штамповку с последующей калибровкой и закалкой в воде за один нагрев при температурах двухфазной области (ВТМО). Готовые штамповки по площади проекции относятся к средне- и крупногабаритным. При проведении исследований образцы вырезали из пера лопатки в продольном и поперечном направлениях, а также из замков – в поперечном направлении.

Результаты

На рис. 1 приведены зависимости изменения средних значений характеристик механических свойств штамповок лопаток после ВТМО в зависимости от температуры

старения в интервале от 450 до 700 °С, продолжительность старения не изменяли. Средние значения получены по результатам испытаний 5–8 образцов, вырезанных из замка и пера среднегабаритных штамповок лопаток.

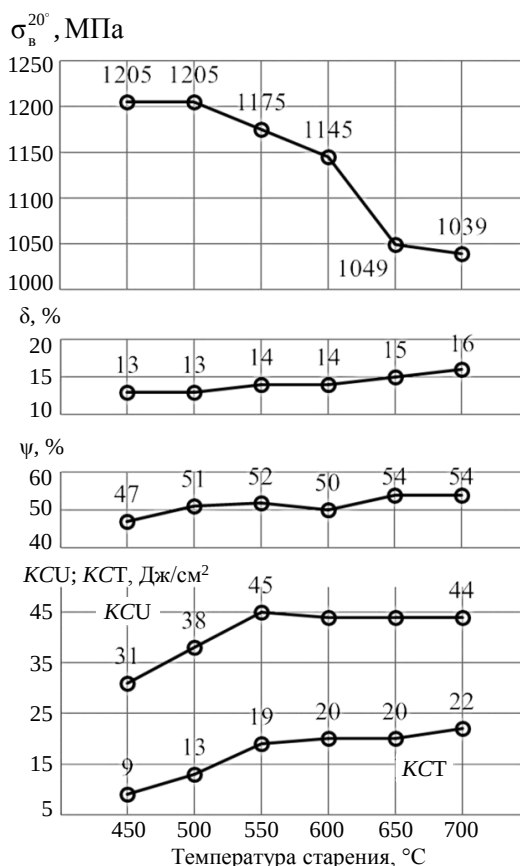


Рис. 1. Влияние температуры старения на свойства материала штамповок лопаток из сплава ВТ6 после ВТМО

Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований для метода ВТМО выбрана температура старения 600 °С. Механические свойства крупногабаритной штамповки лопатки после ВТМО и выбранной температуры старения с учетом места вырезки образцов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства крупногабаритной штамповки лопатки из сплава ВТ6 (ВТМО) в формате «минимальное–максимальное» значения

Место вырезки образцов (направление)	σ_B , МПа	δ	ψ	KCU	KCT
		%		Дж/см²	
Перо (продольное и поперечное)	1030–1130	12–15	40–50	44–54	21,5–34,3
Замок (поперечное)	960–1020	12–15	39–50	44–53	21,5–24,5

На одном из выбранных шифров среднегабаритных штамповок с массой ~10 кг и длиной ~500 мм провели сравнительное исследование свойств материала штамповок лопаток, изготовленных методами объемной штамповки, ТМО и ВТМО из исходного материала одной плавки. В табл. 5 приведены минимальные значения механических свойств материала в зависимости от метода изготовления и места вырезки образцов (перо или замок).

Таблица 5

**Механические свойства материала штамповки лопатки
в зависимости от метода изготовления
(минимальное значение по результатам трех-пяти испытаний)**

Метод изготовления	Место вырезки образцов (направление)	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	ψ	KCU	KCT
		МПа		%		Дж/см ²	
Объемная штамповка	Перо (продольное)	960	1020	16,0	51,7	44	28,5
	Перо (поперечное)	915	980	15,0	45,0	63	30,4
	Замок (поперечное)	885	960	14,6	41,0	41	29,4
ТМО	Перо (продольное)	970	1020	14,0	50,0	43	24,5
	Перо (поперечное)	920	1000	14,0	38,0	52	29,4
	Замок (поперечное)	905	980	16,6	50,0	51	30,4
ВТМО	Перо (продольное)	1040	1100	13,8	49,0	45	23,5
	Перо (поперечное)	1000	1050	12,3	43,0	60	–
	Замок (поперечное)	980	1040	13,6	46,0	48	24,5

Для определения механических свойств материала штамповок из сплава ВТ6, изготовленных методом ВТМО при повышенных температурах, изготовлена дополнительная партия. Одновременно для объективного сравнения характеристик сплавов ВТ3-1 и ВТ6 в этих же производственных условиях с применением той же оснастки из серийных катаных прутков сплава ВТ3-1 методом ТМО изготовлена партия штамповок по серийным режимам. Результаты испытаний механических свойств материала пера штамповок лопаток одного шифра из сплавов ВТ3-1 (ТМО) и ВТ6 (ВТМО) приведены в табл. 6 (данные в формате «минимальное–максимальное» значения).

Таблица 6

**Сравнение механических свойств среднегабаритных штамповок пера лопаток
из сплавов ВТ3-1 (ТМО) и ВТ6 (ВТМО), изготовленных в одних и тех же штампах**

Сплав (метод)	Направление вырезки образцов	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ	ψ	KCU, Дж/см ²	$\sigma_{\text{в}}^{\text{H}}/\sigma_{\text{в}}^{\text{гл}}$
			%			
BT3-1 (TMO)	Продольное	1125–1150	12–16	35–48	29–45	1,3*
BT6 (BTMO)	Поперечное	1030–1120	11–16	45–50	43–56	1,5

* Значение получено на штамповках лопаток других шифров, изготовленных по аналогичной технологии.

В табл. 7 приведены прочностные и усталостные характеристики материала штамповок ВТМО из сплава ВТ6 при комнатной и повышенной температурах, на рис. 2 – результаты испытаний на ползучесть при температуре 300 °С за 100 ч.

Таблица 7

**Усталостные характеристики и длительная прочность среднегабаритных штамповок
из сплава ВТ6 (ВТМО)**

Сплав (метод)	Место вырезки образцов (направление)	$\sigma_{-1}^{гЛ}$	σ_{-1}^H	$\sigma_{0,1}^{гЛ}$	$\sigma_{0,1}^H$	σ_B^{350}	σ_{100}^{300}
		МПа					
ВТ3-1 (ТМО)	Перо (продольное)	530	–	–	340	960	825
ВТ6 (ВТМО)	Перо (поперечное)	510	235	1000	470	805	725

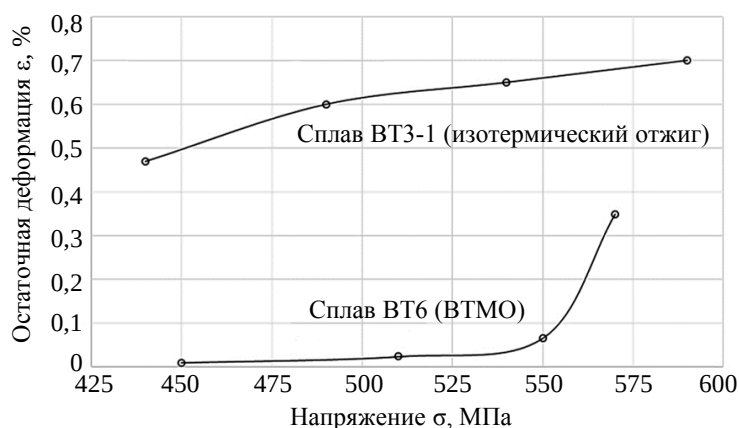


Рис. 2. Ползучесть сплава ВТ6 в состоянии ВТМО в сравнении с ползучестью сплава ВТЗ-1 при температуре 300 °С в течение 100 ч

Обсуждение и заключения

Вначале сопоставим характеристики механических свойств исходных прутков и штамповок лопаток (табл. 3 и 5) в отожженном состоянии, полученных методом объемной штамповки. С учетом того, что при контроле прутков образцы вырезают в продольном направлении, для сравнения правильно использовать значения характеристик, полученные для образцов, вырезанных из пера лопатки в том же направлении. Объемная штамповка с последующим одноступенчатым отжигом приводит к существенному увеличению прочностных характеристик пера лопатки – не менее чем на 70 МПа при одновременном повышении характеристик пластичности. При этом величина ударной вязкости снижается на 11 Дж/см². Такие изменения объясняются значительной «проработкой» микроструктуры пера лопатки при горячей деформации (накопленная суммарная деформация по перу составляет не менее 90 %). Помимо этого, особенностью термической обработки сплава ВТ6 по режиму одноступенчатого отжига является относительно низкая температура его проведения (рис. 3).

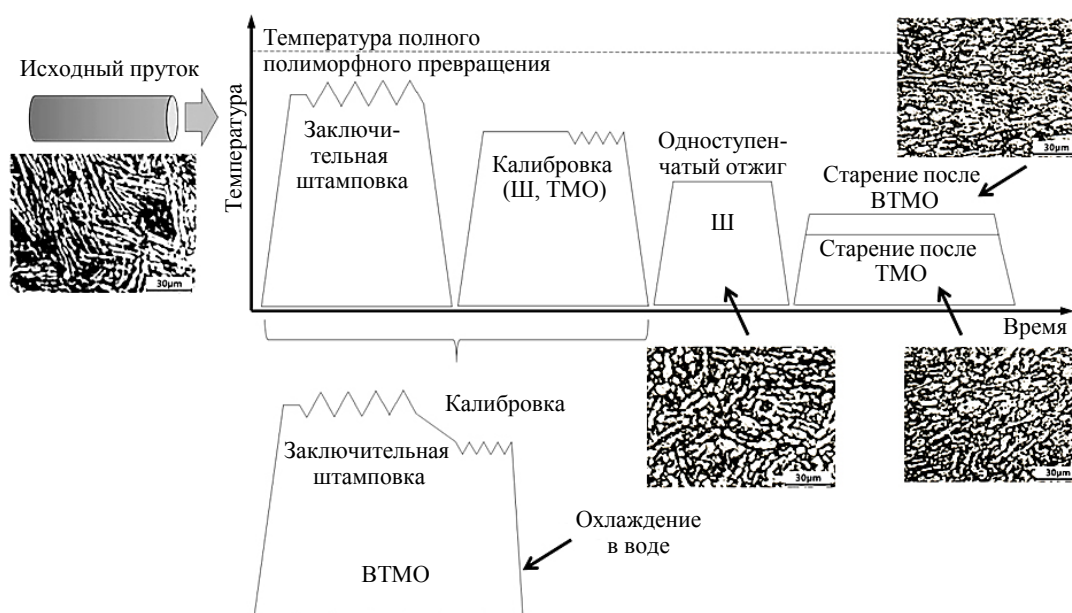


Рис. 3. Температурные области изготовления штамповок лопаток методами объемной штамповки (Ш), ТМО и ВТМО

При такой температуре прохождение процессов рекристаллизации и роста частиц α -фазы ограничено [16]. Поэтому наблюдаемые изменения являются следствием дисперсионного упрочнения. В то же время реализация подобных условий термомеханической и термической обработок приводит к анизотропии механических свойств по перу лопатки в зависимости от направления вырезки образцов. В замковой части из-за меньшей накопленной деформации и проявления анизотропии фиксируются наименьшие характеристики механических свойств, за исключением работы разрушения образцов с усталостной трещиной. Большая анизотропия по перу лопатки имеет место только для метода ВТМО.

Сравнивая результаты исследования материала штамповок средне- и крупногабаритных лопаток, изготовленных методом ВТМО (табл. 4 и 5), следует отметить, что по всем исследованным характеристикам (за исключением минимальных значений отностительного сужения) они близки с учетом места вырезки образцов.

Данные, приведенные в табл. 5, позволяют оценить анизотропию свойств материала пера штамповок лопаток в зависимости от направления вырезки – продольного или поперечного. Для всех методов изготовления наибольший уровень условного предела текучести, кратковременной прочности, относительных удлинения и сужения приходится на продольное направление. Ударная вязкость КСУ выше у образцов, вырезанных в поперечном направлении из пера или замка лопатки. Работа разрушения образцов с усталостной трещиной КСТ несколько ниже у продольных образцов из пера лопатки. Материал замка лопатки для всех методов изготовления имеет наименьшие показатели прочностных характеристик. Обобщая результаты по всем методам изготовления, получаем, что снижение прочностных характеристик по перу лопатки в зависимости от направления вырезки более существенное и составляет 20–49 МПа, в то время как при вырезке образцов в поперечном направлении из пера и замка лопатки величина снижения прочности составляет 10–35 МПа. Суммарное снижение уровня прочности от наибольших значений по перу лопатки в продольном направлении к замку лопатки в поперечном направлении – существенное, разница составляет от 39–78 МПа. Характер проявления анизотропии механических свойств одинаков для средне- и крупногабаритных штамповок лопаток, изготовленных методом ВТМО (табл. 4 и 5).

Представление о влиянии метода изготовления (состояния материала) на характеристики механических свойств можно получить, обобщив результаты, приведенные в табл. 5, подсчитав среднее из минимальных значений для трех различных мест отбора образцов для каждого из методов изготовления. Диаграммы изменения механических свойств приведены на рис. 4.

Видно, что уровень характеристик ударной вязкости и относительного сужения для штамповок из сплава ВТ6 практически не зависит от метода изготовления. Работа разрушения образцов с усталостной трещиной и относительное удлинение несколько снижаются при переходе от объемной штамповки к методам ТМО и ВТМО. Прочностные характеристики несколько возрастают при переходе от объемной штамповки к методу ТМО, значимый рост прочности материала обеспечивает только метод ВТМО. Несмотря на выраженную анизотропию механических свойств, метод ВТМО сохраняет преимущества сплава ВТ6 перед сплавом ВТ3-1 по характеристикам ударной вязкости и пластичности, чувствительности к концентраторам напряжений при статических и усталостных испытаниях (табл. 6 и 7). Из-за существенно более низких прочностных характеристик штамповок лопаток из сплава ВТ6 по сравнению с штамповками лопаток из сплава ВТ3-1 (табл. 7), изготовленными методом ТМО, рост действующих напряжений, характерных для новых изделий авиационной техники, будет являться существенным препятствием, ограничивающим применение сплава ВТ6 для изготовления

первых ступеней вентилятора и компрессора. Это касается и основной характеристики материала применительно к лопаткам компрессора. Для средне- и крупногабаритных штамповок лопаток из сплава ВТ6 достигнутый уровень долговечности σ_{-1} при ВТМО на базе $2 \cdot 10^7$ циклов можно считать близким к предельному. Для последующих ступеней компрессора при использовании метода ВТМО дополнительными ограничениями будут более низкие характеристики жаропрочности при рабочих температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ (табл. 7). Уже при температуре 300°C при достижении напряжений ~ 550 МПа и более, в состоянии ВТМО резко возрастает деформация ползучести (рис. 2).

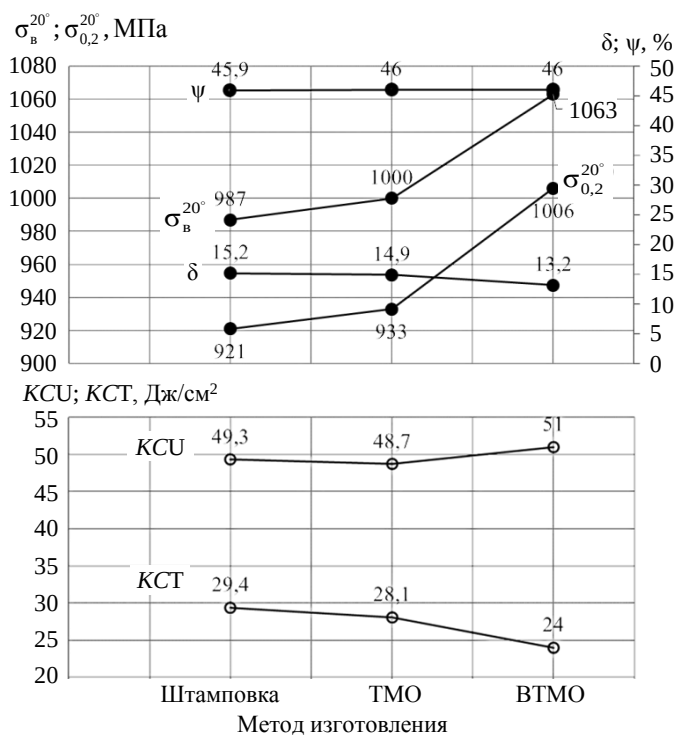


Рис. 4. Уровень характеристик механических свойств материала штамповок лопаток из сплава ВТ6 по перу и замку в зависимости от метода изготовления

Для сплава ВТ6, как и для его зарубежных аналогов – сплавов Ti6-4 и TA6V [17, 18], для повышения уровня прочностных характеристик после объемной штамповки может применяться термическая обработка, заключающаяся в обработке на твердый раствор с охлаждением в воде с температур верхней части двухфазной области с последующим отжигом или старением (рис. 3). В работе [19] показано, что при такой термической обработке (закалка в воде с температуры полного полиморфного превращения $T_{п.п} - 28^\circ\text{C} +$ старение при 730°C) долговечность материала существенно зависит от фактических условий охлаждения, а именно от времени задержки при переносе заготовок из печи в закалочную емкость. Результаты этого исследования можно сопоставить с исследованием на штамповках лопаток, так как в качестве исходного материала применялся горячекатаный прут $\varnothing 85$ мм, а штампованная заготовка представляла собой пластину размером $202 \times 189 \times 31$ мм, т. е. сопоставима со среднегабаритными штамповками лопаток. Обобщенные результаты приведены на рис. 5.

При максимальной задержке по времени переноса в закалочный бак в течение 70 с, кратковременная прочность и выносливость материала штамповок снижаются на 7–8 %. Различие в величине упрочнения твердых растворов в результате такой задержки, определяемое по твердости, составляет 14 %.

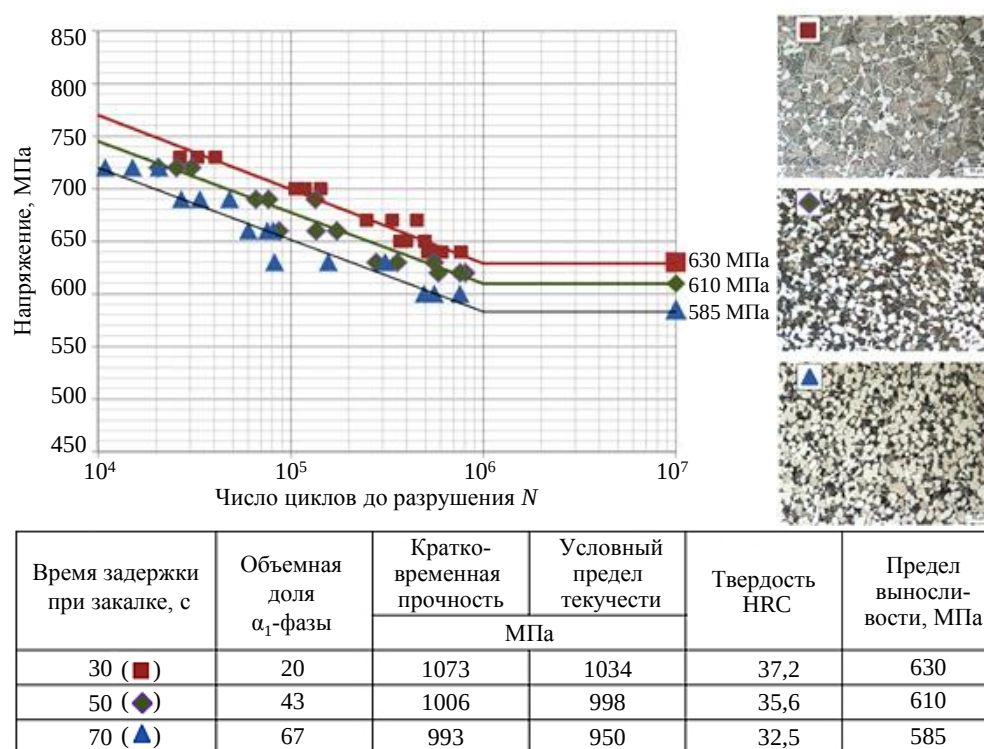


Рис. 5. Прочность и долговечность материала штампованных заготовок из сплава Ti6-4 после обработки на твердый раствор и старения в зависимости от времени задержки при закалке в воде

При приблизительно одинаковом уровне кратковременной прочности штамповок лопаток ВТМО из сплава ВТ6 и штамповок из сплава Ti6-4 после обработки на твердый раствор и старения, имеет место различие в характеристиках долговечности материалов. Это может быть обусловлено не только различием сплавов и состоянием материала, но и разницей в методиках испытаний (в случае сплава Ti6-4 испытания проводили по схеме «изгиб при вращении», но на образцах с другими геометрическими размерами) и условиях изготовления материала (в данном случае для сплава ВТ6 – это промышленные условия, в случае сплава Ti6-4 термическая обработка проведена в лабораторных условиях). Для сплава ВТ6 применение аналогичной термической обработки на промышленных штамповках для изделий авиационной техники, сопоставимых с особокрупногабаритными штамповками лопаток, средний уровень прочности составляет $\sigma_B = 1045$ МПа и долговечности $\sigma_{-1} = 550$ МПа на базе $2 \cdot 10^7$ циклов [20]. С учетом больших габаритов и сечений, а также увеличенной базы испытаний можно видеть, что эти характеристики сплавов вполне сопоставимы. Однако охлаждение в воде с температур, близких к температуре полного полиморфного превращения, для штамповок лопаток приводит к существенному их короблению, поэтому для авиационных штамповок лопаток из сплава ВТ6 этот режим не применяют. Штамповки лопаток, изготовленные по предложенной технологии ВТМО, обладают заданной чертежом точностью, не требуют правки после охлаждения в воде.

Отметим, что при необходимости дальнейшего повышения характеристик долговечности материала штамповок лопаток при сохранении высоких значений ударной вязкости и пластичности, следует рассматривать более совершенный титановый сплав ВТ8М-1, который в состоянии ТМО показал преимущества по основным служебным характеристикам перед другими отечественными и зарубежными сплавами вплоть до температуры 540 °С [21].

Список источников

1. Дуюнова В.А., Павлова Т.В., Кашапов О.С., Чучман О.В. Долговечность поковок и штамповок из сплава ВТ6 для деталей газотурбинных двигателей и авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
2. Калашников В.С., Решетило Л.П., Чучман О.В., Наприенко С.А. Характеристики прочности и выносливости прутков и штамповок лопаток из серийных жаропрочных титановых сплавов и нового титанового сплава псевдо- α -класса // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-13-31.
3. Свиридов А.В., Грибков М.С. Особенности ремонта сварных конструкций больших толщин из титанового сплава ВТ6ч. // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-34-43.
4. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели. 2014. № 31. С. 43–47.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. № 4. С. 28–29.
7. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях. М.: Металлургия, 1974. 448 с.
8. Ежов А.О. Периодизация становления и развития титановой промышленности России: историография проблемы // Вестник ТГУ. 2015. № 11 (151). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/periodizatsiya-stanovleniya-i-razvitiya-titanovoy-promyshlennosti-rossii-istoriografiya-problemy> (дата обращения: 06.12.2024).
9. Федоров А.А., Беспалов А.В., Комаров Р.С., Хайрутдинова Р.Р. Сверхпластическая деформация титанового сплава ВТ6с в составе композиционного материала ВТ6с-1201 при высоких гидростатических давлениях // Технология легких сплавов. 2023. № 1. С. 70–79.
10. Гадалов В.Н., Петренко В.Р., Кутепов С.Н., Филонович А.В., Губанов О.М., Калинин А.А. Биметаллические пустотелые титано-алюминиевые панели, изготовленные диффузионной сваркой в вакууме // Известия ТулГУ. Технические науки. 2023. № 9. С. 640–645.
11. Добрынин Д.А. Электролитно-плазменное полирование титановых сплавов ВТ6 и ВТ8М-1 // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.12.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-2-2.
12. Лекарев А.В., Юрчук Л.И., Меркулова Г.А. Исследование влияния альфирования на структуру и свойства сплава ВТ6 // Сибирский аэрокосмический журнал. 2023. № 3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vliyaniya-alfirovaniya-na-strukturu-i-svoystva-splava-vt6> (дата обращения: 07.12.2024).
13. Золотов А.М., Чижик Т.А., Смирнов М.О. Построение диаграмм рекристаллизации третьего рода титанового сплава ВТ6 // Глобальная энергия. 2017. № 4. С. 118–126.
14. Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В., Чибисова Е.В., Челпанов А.В., Каратаева Е.С. Прогнозирование механических свойств прутков из титанового сплава ВТ6 с разным типом структуры // Технология легких сплавов. 2022. № 3. С. 30–40.
15. Панин П.В., Дзунович Д.А. Влияние скорости охлаждения на фазовый состав и структуру титанового сплава ВТ6 после наводороживающего отжига // Труды ВИАМ. 2017. № 10 (58). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.12.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-4-4.
16. Ji H., Zhanshuo P., Xiaomin H. et al. Dynamic recrystallization of Ti–6Al–4V titanium alloy based on cellular automata // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering. 2023. Vol. 237. P. 1–18. DOI: 10.1177/09544089221125575.
17. Zhang J., Li H., Zhan M. Review on globularization of titanium alloy with lamellar colony // Manufacturing Review. 2020. Vol. 7 (18). URL: <https://mfr.edp-open.org> (дата обращения: 17.03.2024). DOI: 10.1051/mfreview/2020015.

18. Du S., Song Y., He Y. et al. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Ti–6Al–4V Alloy under Heat Treatment and Multi-Axial Forging // *Materials*. 2024. Vol. 17. P. 1060. DOI: 10.3390/ma17051060.
19. Seo S., Jung M., Park J. Microstructure Control for Enhancing the Combination of Strength and Elongation in Ti–6Al–4V through Heat Treatment // *Metals*. 2024. Vol. 14. P. 985. DOI: 10.3390/met14090985.
20. Jadhav S., Powar A., Patil S. et al. Effect of volume fraction of alpha and transformed beta on the high cycle fatigue properties of bimodal Ti6Al4V alloy // 7th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2017). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 201. P. 1–6. DOI: 10.1088/1757-899X/201/1/012035.
21. Оглодков М.С., Кашапов О.С., Калашников В.С., Кондратьева А.Р. Сравнительный анализ характеристик отечественных сплавов марок ВТ8, ВТ8М, ВТ8М-1, ВТ9 и сплава Ti6242S (США) применительно к лопаткам компрессора высокого давления авиационных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 3 (76). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.12.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-3-35-50.

References

1. Duyunova V.A., Pavlova T.V., Kashapov O.S., Chuchman O.V. Fatigue strength of forgings from VT6 alloy for parts of gas turbine engines and aircrafts. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 29, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
2. Kalashnikov V.S., Reshetilo L.P., Chuchman O.V., Naprienko S.A. Strength and reliability of rods and rotor blade stamps made of heat-resistant industrial titanium alloys and modern pseudo- α -titanium alloy. *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-13-31.
3. Sviridov A.V., Gribkov M.S. Features of repair of welded structures of large thicknesses from titanium alloy VT6ch. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-34-43.
4. Kablov E.N. Materials and technologies of VIAM for «Aviadvigatel». *Permskie aviatsionnye dvigateli*, 2014, no. 31, pp. 43–47.
5. 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.
6. Kablov E.N. New generation materials. *Zashchita i bezopasnost*, 2014, no. 4, pp. 28–29.
7. Solonina O.P., Glazunov S.G. *Modern heat-resistant titanium alloys and prospects for their application in engines*. Moscow: Metallurgiya, 1974, 448 p.
8. Ezhov A.O. Periodization of the formation and development of the titanium industry in Russia: historiography of the problem. *Vestnik TGU*, 2015, no. 11 (151). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/periodizatsiya-stanovleniya-i-razvitiya-titanovoy-promyshlennosti-rossii-istoriografiya-problemy> (accessed: December 06, 2024).
9. Fedorov A.A., Bupalov A.V., Komarov R.S., Khairutdinova R.R. Superplastic deformation of titanium alloy VT6s as part of composite material VT6s-1201 under high hydrostatic pressures. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2023, no. 1, pp. 70–79.
10. Gadalov V.N., Petrenko V.R., Kutepov S.N., Filonovich A.V., Gubanov O.M., Kalinin A.A. Bimetallic hollow titanium-aluminum panels manufactured by diffusion welding in vacuum. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskije nauki*, 2023, no. 9, pp. 640–645.
11. Dobrynin D.A. Electrolytic-plasma polishing of titanium alloys VT6 and VT8M-1. *Trudy VIAM*, 2017, no. 7 (55), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-2-2.
12. Lekarev A.V., Yurchuk L.I., Merkulova G.A. Study of the influence of alpha-forming on the structure and properties of VT6 alloy. *Sibirskiy aerokosmicheskiy zhurnal*, 2023, no. 3. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vliyanija-alfirovaniya-na-strukturu-i-svoystva-splava-vt6> (accessed: December 07, 2024).

13. Zolotov A.M., Chizhik T.A., Smirnov M.O. Construction of third-order recrystallization diagrams of VT6 titanium alloy. *Globalnaya energiya*, 2017, no. 4, pp. 118–126.
14. Egorova Yu.B., Davydenko L.V., Chibisova E.V., Chelpanov A.V., Karataeva E.S. Prediction of mechanical properties of rods made of titanium alloy VT6 with different types of structure. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2022, no. 3, pp. 30–40.
15. Panin P.V., Dzunovich D.A. Effect of cooling rate on phase composition and structure of VT6 titanium alloy after hydrogenating annealing. *Trudy VIAM*, 2017, no. 10 (58), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-4-4.
16. Ji H., Zhanshuo P., Xiaomin H. et al. Dynamic recrystallization of Ti–6Al–4V titanium alloy based on cellular automata. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*, 2023, vol. 237, pp. 1–18. DOI: 10.1177/09544089221125575.
17. Zhang J., Li H., Zhan M. Review on globularization of titanium alloy with lamellar colony. *Manufacturing Review*, 2020, vol. 7 (18). Available at: <https://mfr.edp-open.org> (accessed: March 17, 2024). DOI: 10.1051/mfreview/2020015.
18. Du S., Song Y., He Y. et al. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Ti–6Al–4V Alloy under Heat Treatment and Multi-Axial Forging. *Materials*, 2024, vol. 17, p. 1060. DOI: 10.3390/ma17051060.
19. Seo S., Jung M., Park J. Microstructure Control for Enhancing the Combination of Strength and Elongation in Ti–6Al–4V through Heat Treatment. *Metals*, 2024, vol. 14, p. 985. DOI: 10.3390/met14090985.
20. Jadhav S., Powar A., Patil S. et al. Effect of volume fraction of alpha and transformed beta on the high cycle fatigue properties of bimodal Ti6Al4V alloy. *7th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2017)*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, vol. 201, pp. 1–6. DOI: 10.1088/1757-899X/201/1/012035.
21. Oglodkov M.S., Kashapov O.S., Kalashnikov V.S., Kondratieva A.R. Comparative analysis of the characteristics of domestic alloys VT8, VT8M, VT8M-1, VT9 and Ti6242S alloy (USA) as applied to high-pressure compressor blades of aircraft gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 1 (74), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-3-35-50.

Информация об авторах

Павлова Тамара Васильевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Чучман Олег Викторович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гончарова Любовь Юрьевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Lyubov Yu. Goncharova, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 14.01.2025.
The article was submitted 24.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 14.01.2025.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-38-50

ОСОБЕННОСТИ СФЕРОИДИЗАЦИИ ГРАНУЛ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

С.С. Гвоздев¹, Е.И. Курбаткина¹, Е.М. Щербаков¹, И.А. Богачев¹

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

Аннотация. Представлены исследования и разработки по базовым технологическим параметрам синтеза металлического композиционного материала (МКМ) системы Mo–Si–B методами селективного электронно-лучевого сплавления и селективного лазерного спекания (СЭЛС и СЛС). Исследованы механизмы формирования границ раздела и протекания диффузионных процессов на интерфейсе «матрица–упрочнитель» в процессе синтеза заготовок методами СЭЛС и СЛС. Анализ порошков проводили методом съемки на сканирующем электронном микроскопе, изображения с которого показали, что гранулы порошка имеют осколочную форму.

Ключевые слова: агломерация порошков, жаропрочность, материал молибден-кремний-бор, металлический композиционный материал, селективное лазерное спекание, селективное электронно-лучевое сплавление, сфероидизация порошков, турбина ГТД

Для цитирования: Гвоздев С.С., Курбаткина Е.И., Щербаков Е.М., Богачев И.А. Особенности сфероидизации гранул различных фракций высокотемпературного композиционного материала на основе молибдена // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-38-50.

Scientific article

FEATURES OF GRANULES SPHEROIDIZATION OF DIFFERENT FRACTIONS OF MOLYBDENUM-BASED HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE MATERIAL

S.S. Gvozdev¹, E.I. Kurbatkina¹, E.M. Shcherbakov¹, I.A. Bogachyov¹

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

Abstract. The article presents the results of research and development on basic technological synthesis parameters of Mo–Si–B system metal composite material (MCM) by EBM and SLS methods. Additionally, the paper provides the investigation of the mechanisms of interface formation and diffusion processes at the interface «matrix–strengthening agent» in the process of synthesis of blanks by EBM and SLS. The powders have been analyzed by scanning electron microscope imaging, the images from which show that the powder granules have a splinter shape.

Keywords: powder sintering, heat resistance, molybdenum-silicon-boron material, metal composite material, selective laser sintering, selective electron-beam melting, powder spheroidization, GTE turbine

For citation: Gvozdev S.S., Kurbatkina E.I., Shcherbakov E.M., Bogachyov I.A. Features of granules spheroidization of different fractions of molybdenum-based high-temperature composite material. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-38-50.

Введение

Создание современных конкурентоспособных авиационных двигателей невозможно без создания новых материалов с характеристиками, требуемыми конструкторами воздушных судов. Одним из самых нагруженных узлов двигателя является турбина, которая обеспечивает вращение привода компрессора, агрегатов двигателя и летательного аппарата в целом.

Параметр, характеризующий эффективность работы газотурбинного двигателя (ГТД), – коэффициент полезного действия, который теоретически в данном случае может достигать уровня 0,9–0,94. Такие значения можно обеспечить повышением температуры газов перед турбиной ~1900 К.

В настоящее время самыми теплонагруженными являются лопатки турбины, которые работают практически при температуре плавления материала лопаток, что обеспечено созданием жаропрочных металлических сплавов и специализированных теплозащитных покрытий, совершенствованием аэрогазодинамических расчетов трехмерных течений и систем охлаждения, переходом на компьютерные программы конечно-элементного моделирования и проектирования, а также повышением качества конструирования и доводкой двигателей [1].

Направление совершенствования турбин заключается в увеличении теплоперепада, приводящего к увеличению скорости газового потока и повышению температуры газа на входе до 2000 К. Сократить массу и габариты ГТД можно, применяя одноступенчатые турбины с высоким перепадом температур и давления.

Высокая эксплуатационная надежность всех узлов и агрегатов ГТД определяется расчетами при конструировании на основании паспортных характеристик материалов, поддерживается в эксплуатации своевременной диагностикой и проведением ремонта. Кроме ремонтпригодности надежность определяется безотказностью, долговечностью и прочностными показателями материала. Эти показатели обеспечиваются: полным учетом условий работы всех элементов; правильным выбором материалов, покрытий, специальных технологических операций и технологий изготовления.

Снижение весовых характеристик ГТД можно обеспечить легкими алюминиевыми и титановыми сплавами α - и $(\alpha + \beta)$ -модификаций. Титановые сплавы чаще используются для изготовления деталей в аэрокосмической отрасли из-за их малой плотности. Однако у них низкие прочность и жаростойкость, что требует тестирования значительного количества металлических композиционных материалов, в которых алюминиевую или титановую и даже медную и ниобиевую матрицы армируют оксидными, кремниевыми, углеродными или комбинированными волокнами.

Для деталей горячего тракта ГТД современных авиационных судов необходимо одновременно повышать температуру и снижать массу двигателя. Жаропрочные металлические сплавы на основе никеля (даже с монокристаллической структурой) не могут обеспечить растущие требования конструкторов, поскольку в современных двигателях эксплуатируются на пределе своих возможностей. Жаростойкие сплавы подвержены воздействию атмосферы, содержащихся в воздухе ионов хлора и сульфат-ионов. Наличие данных соединений приводит к сульфидно-оксидной коррозии сплавов и быстрому выходу их из строя.

В настоящее время ультрасовременные жаропрочные сплавы на основе никеля, используемые в качестве материалов для турбин, достигли пределов своего применения при температуре гомологии ~1200 °С. Для дальнейшего повышения температуры газа на входе в стационарный газовый котел или авиационную турбину в целях снижения потерь при термодинамической неэффективности разрабатывают и исследуют новые высокотемпературные сплавы [2–6].

Одна из категорий таких высокотемпературных материалов разработана на основе Мо, который обладает большим потенциалом благодаря высокой температуре плавления, превышающей 2273 К (2000 °С), превосходной прочностью при высоких температурах, а также отличными свойствами при ползучести [7]. Поведение сплавов на основе Мо при окислении изучено различными исследовательскими группами [2, 8–12]. Чистый Мо обладает низкой стойкостью к окислению из-за образования и испарения MoO_3 при температурах от 673 до 1073 К (от 400 до 800 °С). При легировании сплава Si и В можно повысить его стойкость к окислению. Например, добавление некоторого количества Si и В приводит к получению трехфазного материала, который состоит из твердого раствора Мо и двух интерметаллидных фаз Mo_3Si и Mo_5SiB_2 . В данной работе этот трехфазный материал используется в качестве основы для экспериментов с нанесением покрытий. Интерметаллические фазы, содержащие Si и В, при высоких температурах окисляются до $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, образуя стеклообразный слой, защищающий моносплавы от дальнейшего окисления [13]. Высокое содержание оксида SiO_2 на поверхности обуславливает повышенную устойчивость материала к окислению при температурах ~1273 К (1000 °С). Однако сплавы системы Мо–Si–В без покрытия демонстрируют заметную потерю массы при первом нагревании, т. е. пока не образуется сплошной слой стекла, защищающий поверхность материала. При более низких температурах – между 973 и 1173 К (700 и 900 °С) – испарение MoO_3 приводит к разрушению материалов, что сравнимо с так называемым явлением разложения, которое хорошо известно для соединения MoSi_2 [10].

Сплавы системы Мо–Si–В являются потенциально устойчивыми к ползучести и могут использоваться в жестких условиях нагружения, помимо еще и жаропрочных никелевых сплавов на их основе, которые отличаются превосходными механическими характеристиками при высоких температурах (>1200 °С) [14]. С помощью лазерного аддитивного производства можно получить дендритный α -Мо с высоким содержанием сплава Мо–Мо(Si–В). Междендритные области содержат смесь фаз $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$, а не ожидаемую равновесную фазу $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$. Показано, что такое сочетание фаз обеспечивает повышенное сопротивление ползучести при высоких температурах, но оно доступно только при добавлении Nb, W или Ti, которые заменяют Мо в интерметаллидных фазах. В данном случае это объясняется значительным переохлаждением в небольшой ванне расплава, образующейся при лазерной обработке. Показано, что эта фазовая смесь после отжига остается стабильной при температуре 1200 °С в течение 200 ч. Продемонстрировано также успешное диспергирование оксидных частиц – главным образом в междендритных областях, что приводит при комнатной температуре к высокой вязкости разрушения при нагружении, приблизительно равной $18 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$. Упрочнение происходит в результате образования трещин в пластичном α -Мо и образования микротрещин и прогибов трещин вблизи частиц оксида.

Армирование молибденовых металлических композиционных материалов (МКМ) тугоплавкими соединениями обеспечивает высокую твердость, что затрудняет их механическую обработку. Это увеличивает время производства деталей и повышает стоимость материалов из-за необходимости использования дорогого инструмента и его интенсивного износа. Перспективным решением этой проблемы является использование аддитивных технологий для создания деталей из молибденовых МКМ с минимальным припуском на механическую обработку.

Среди многочисленных технологий аддитивного производства для изготовления металлических деталей часто используются технологии селективного лазерного спекания (СЛС) и селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС), которые обеспечивают

полное уплотнение материала изделия и высокую точность размеров. В данной статье рассматриваются свойства и проблемы, связанные со сплавами на основе титана, изготовленными с использованием добавок. Результаты этого исследования показывают, что сплавы на основе титана, напечатанные на 3D-принтере, имеют огромные перспективы для различных применений в медицинской и аэрокосмической отраслях. Кроме того, установлено, что 3D-технологии с использованием лазера являются наиболее эффективным методом для достижения повышенного или почти полного уплотнения структуры детали [15].

Применение технологий послойного синтеза позволяет сократить время на производство и повысить экономическую эффективность, это связано с тем, что заготовки после 3D-печати очень схожи по форме с готовыми изделиями, поэтому уменьшается потребность в дорогом обрабатывающем инструменте. Послойный синтез существенно снижает возможность образования поверхностных трещин и дефектов, так как последующая обработка включает газостатирование и шлифование.

Селективное электронно-лучевое сплавление относится к методам синтеза на подложке и представляет собой процесс, заключающийся в послойном сплавлении порошка электронным лучом в вакууме. Движением электронного луча управляют с помощью электромагнитных катушек. Из-за отсутствия движущихся механических частей системы движения и фокусировки луча скорость его перемещения может достигать нескольких километров в секунду, а шаг перемещения имеет минимальное значение, что обеспечивает высокую скорость печати и точность позиционирования луча [16–18].

Основной отличительной особенностью данного метода является наличие предварительного подогрева платформы построения и каждого слоя порошка до температур порядка 700–1100 °С в зависимости от используемого материала [16]. Эта особенность определяет несколько преимуществ данного метода перед другими аддитивными технологиями, в частности СЛС.

При отсутствии подогрева платформы построения для высокотемпературных (тугоплавких) материалов во время сплавления слоя порошка может возникать ситуация, когда верхний слой переходит в жидкую фазу, в то время как нижние слои синтезированного материала остаются в твердом состоянии. Это может приводить к возникновению кристаллизационных трещин при затвердевании расплава, что усугубляется большим градиентом температур между слоями материала в целом. Для того чтобы использовать порошок в аддитивных технологиях, гранулы должны быть сферическими и иметь определенные технологические характеристики.

В связи с этим проведена разработка технологий получения сферических гранул металлокерамических композиционных материалов на основе молибдена и технологических параметров изготовления заготовок с применением технологии послойного синтеза. Кроме того, проанализированы свойства и структура полученных гранул для выявления закономерностей их формирования.

Материалы и методы

Исследуемые гранулы представляли собой дисперсно-упрочненные частицы на основе системы Mo–Si–B. Следует отметить, что тема исследования освещена ранее в другом научно-техническом литературном источнике [19]. Алгоритм получения гранул состоял из следующих этапов:

- навеска порошков, входящих в состав;
- смешивание шихты;
- механохимический синтез;
- просушивание полученного состава в вакууме;

- агломерация полученных гранул в вакуумной печи;
- размол полученного спека с последующим рассевом гранул и отбором нужной фракции;
- сфероидизация гранул.

Размер гранул исходных порошков – менее 50 мкм. Содержание молибдена в общей массе составляло >90 % (по массе). Получение композиционных гранул осуществляли путем механохимического синтеза с добавлением спирта. Объем спирта и цель его применения более подробно описаны также в ранее опубликованной статье [19].

В качестве оборудования для проведения процесса механохимического синтеза выбрана шестикамерная лабораторная система, обеспечивающая достаточно большой объем загрузки порошка и высокий коэффициент полезного действия. Скорость вращения вала выбирали достаточной для получения композиционных гранул и гомогенизации смеси. Агломерация проходила в высокотемпературной вакуумной печи. Дробление спеков после агломерации проводили на дисковой мельнице. После дробления осуществляли отсев мелкой фракции на воздушно-центробежном классификаторе. Для последующего разделения на фракции использовали просеивающую машину и сита с ячейками разных размеров. Сфероидизацию гранул производили на установке плазменной сфероидизации металлического порошка. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон.

Результаты и обсуждение

Для разработки технологии изготовления сфероидизированных композиционных гранул выбран порошок МКМ на основе молибдена.

На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны режимы получения композиционных гранул МКМ, обеспечивающие равномерное распределение упрочняющих компонентов в объеме матричного материала. По выбранным режимам наработана партия композиционных гранул МКМ с целью дальнейшего проведения исследований.

В результате исследований установлено, что гранулы представляют собой композиционный материал системы Mo–Si–B с содержанием молибдена >90 % (по массе).

Для детального анализа проведены исследования по определению морфологии композиционных гранул МКМ. Результаты исследования морфологии гранул после механохимического синтеза представлены на рис. 1.

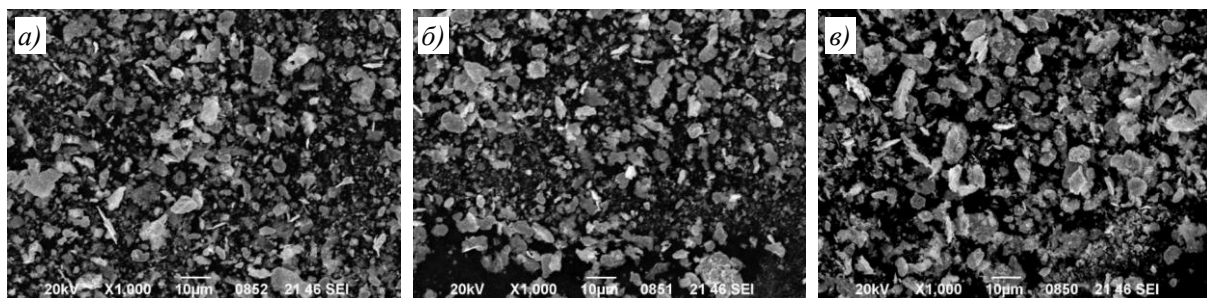


Рис. 1. Микроструктуры ($\times 1000$) композиционных гранул металлического композиционного материала после механохимического синтеза

В результате исследования морфологии композиционных гранул МКМ установлено, что все гранулы имеют осколочную форму, характерную для частиц, полученных методом механохимического синтеза.

Немаловажными для металлических порошков являются текучесть и размеры композиционных гранул. В результате определения текучести образцов после механохимического синтеза установлено, что гранулы порошка МКМ не обладают текучестью, требуемой для аддитивной технологии. Результаты определения размера гранул после механохимического синтеза представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Гранулометрический состав композиционных гранул МКМ
после механохимического синтеза**

Средний размер частиц (параметр $D_{[4,3]}$, мкм)	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Содержание частиц, %, по размеру, мкм					
	мкм			<1	<5	<10	<15	<20	>20
6,95	1,67	4,97	12,6	0,15	50,33	82,93	93,50	96,73	3,27

На основании проведенных исследований установлено, что композиционные гранулы МКМ после механохимического синтеза представляют собой частицы системы Mo–Si–B осколочной формы со средним размером 7 мкм, что обуславливает отсутствие текучести порошка. Применение подобного порошка в аддитивном производстве невозможно. Для обеспечения возможности дальнейшего использования порошка в аддитивном производстве необходимо провести его агломерацию с целью получения частиц, обладающих удовлетворительными для аддитивного производства характеристиками. С целью выбора способа агломерации композиционных гранул МКМ проведен анализ научно-технических литературных источников и результатов, полученных в предыдущих работах.

При анализе этих данных в качестве способа агломерации композиционных гранул МКМ выбран метод высокотемпературной диффузии, заключающийся в нагреве порошка в защитной среде для образования диффузионных связей между частицами.

Параметры технологического режима агломерации подбирали эмпирическим путем. Проведена агломерация нескольких партий гранул при различных температурах в вакууме во избежание окисления гранул в процессе высокотемпературного воздействия. Оценку качества полученной спеченной заготовки проводили тактильно и визуально, ориентируясь на ее твердость и целостность. Полученные заготовки подвергали дроблению с последующим рассевом на вибропросеивающей машине через сита с размерами ячеек: 20, 40, 63, 80, 100 мкм. После дробления проводили оценку степени достигнутой диффузии гранул на основании распределения массовых долей частиц каждого размера.

В соответствии с технической документацией на лазерный принтер, для дальнейшей обработки использовали узкие фракционные диапазоны, а именно: 20–40; 40–63; 63–80 мкм, а также проведены исследования технологических свойств агломерированных композиционных гранул МКМ (насыпная плотность, плотность после утряски, текучесть) и других фракций.

В результате определения текучести агломерированных гранул с фракцией 20–40 мкм установлено, что гранулы порошка не обладают текучестью, соответствующей аддитивной технологии. Для гранул с фракцией 40–63 мкм установлено, что среднее значение текучести равно 29,6 с.

Далее проведены исследования морфологии агломерированных композиционных гранул МКМ различных фракций, изображения которых представлены на рис. 2.

В результате исследования морфологии композиционных гранул МКМ установлено, что гранулы с фракцией 20–40 мкм имеют средний диаметр, равный $29,0 \pm 1,7$ мкм, гранулы с фракцией 40–63 мкм: $40,4 \pm 1,5$ мкм, гранулы с фракцией 63–80 мкм:

94,1±0,9 мкм. Ввиду агломерации состава в вакуумной печи после механохимического синтеза с последующим дроблением, гранулы обладают неправильной формой с различающимися поперечными размерами в различных направлениях. В связи с этим через сито могут проходить частицы с несколько большей средней фракцией.

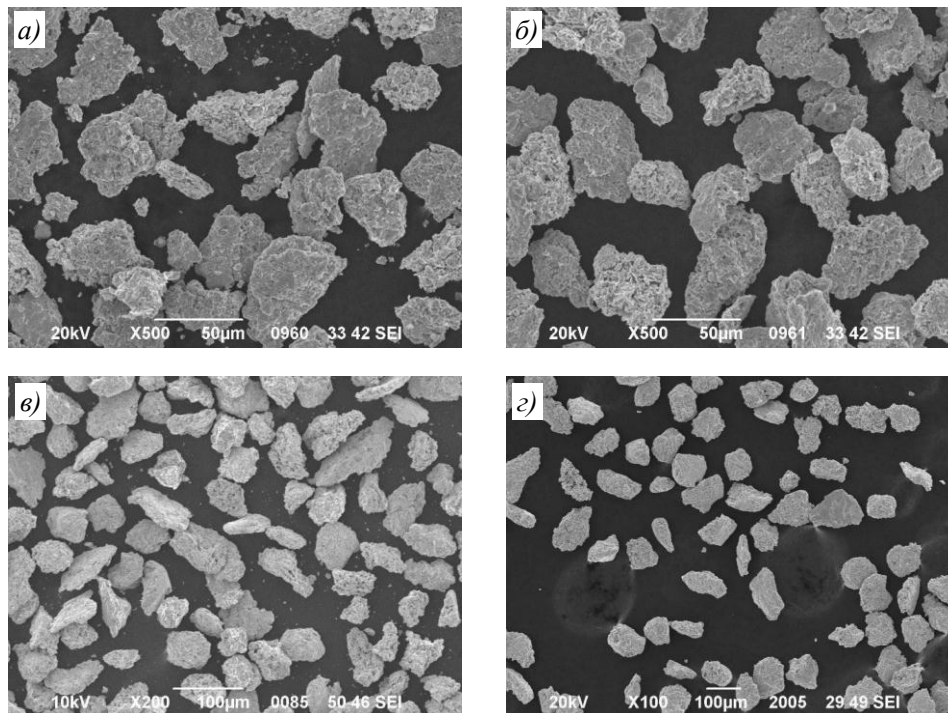


Рис. 2. Структуры композиционных гранул МКМ после агломерации для фракций 20–40 (а, б), 40–63 (в) и 63–80 мкм (з)

Несмотря на значительные улучшения технологических свойств по сравнению с гранулами после механохимического синтеза, установлено, что композиционные гранулы МКМ после агломерации представляют собой частицы угловатой и осколочной форм. За счет увеличения размера гранул удалось добиться появления их текучести, однако гранулы с фракцией 20–40 мкм текучестью все еще не обладают. Применение подобного порошка в аддитивном производстве невозможно по причине очень низких показателей данного свойства. Для обеспечения возможности дальнейшего использования порошка в аддитивном производстве необходимо провести его сфероидизацию с целью получения частиц, обладающих подходящими для этого характеристиками.

Сфероидизацию агломерированных композиционных гранул МКМ проводили в потоке термической плазмы электродугового разряда. При сфероидизации отработаны технологические параметры данного процесса.

Процесс сфероидизации порошков (порошковых композиций) в установке сфероидизации в плазме электродугового разряда основан на интенсивном нагреве исходных частиц, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом, их плавлении и приобретении каплями расплава сферической формы за счет сил поверхностного натяжения [20]. В качестве рабочего (плазмообразующего) и транспортирующего газа для подачи исходного дисперсного сырья в плазменную струю используется аргон.

В результате проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры процесса плазменной сфероидизации агломерированных композиционных гранул МКМ в потоке термической плазмы электродугового разряда.

Проведены исследования по определению химического состава сфероидизированных композиционных гранул МКМ различных фракций и их технологических свойств (насыпная плотность, плотность после утряски и текучесть), результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства сфероидизированных гранул МКМ разных фракций

Фракция гранул МКМ, мкм	Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность после утряски, г/см ³
20–40	12,74	5,08	5,35
40–63	–	5,06	5,32
63–80	16,4	5,05	5,62

Проведены исследования морфологии сфероидизированных композиционных гранул МКМ различных фракций. Результаты определения морфологии гранул с различными фракциями после сфероидизации представлены на рис. 3.

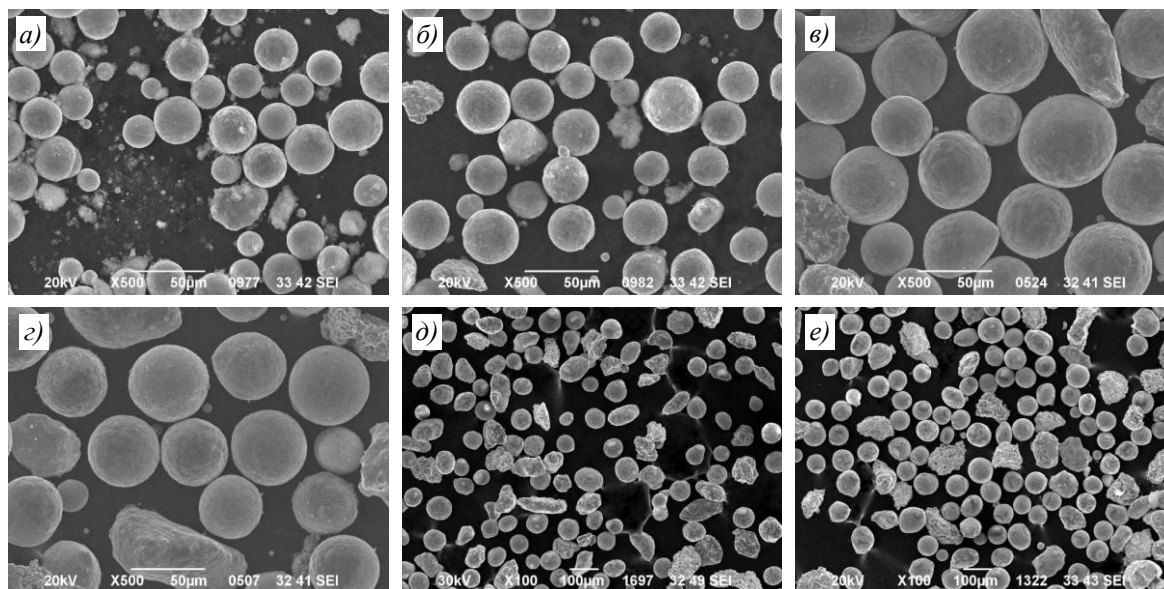


Рис. 3. Структуры композиционных гранул МКМ после сфероидизации для фракций 20–40 (а, б), 40–63 (в, г) и 63–80 мкм (д, е)

В результате исследования морфологии композиционных гранул МКМ установлено, что гранулы с фракцией 20–40 мкм имеют объемную долю частиц сферической формы более 85 %, гранулы с фракцией 40–63 мкм – более 90 %, гранулы с фракцией 63–80 мкм – более 74 %.

Предварительный выбор энергетического окна для определения режимов СЛС применительно к синтезу МКМ проводили с учетом доступных научно-технических литературных данных. Так, ранее исследованы методы СЛС порошковых материалов, тугоплавких металлов и сплавов: чистого вольфрама и бинарных сплавов W–5Ta и W–10Ta. Для визуальной оценки объемной доли пор в исследуемых материалах сделан панорамный снимок (рис. 4).

Видно, что материал является довольно пористым, однако визуально объемная доля не превышает 40 %. По результатам нескольких первых экспериментов скорректированы параметры опыта.

Рис. 4. Панорамный снимок ($\times 50$) МКМ с порами

Третья итерация по выбранным режимам позволила получить полноценные элементарные образцы для исследований. Изображения полученных методом СЛС образцов из МКМ представлены на рис. 5.

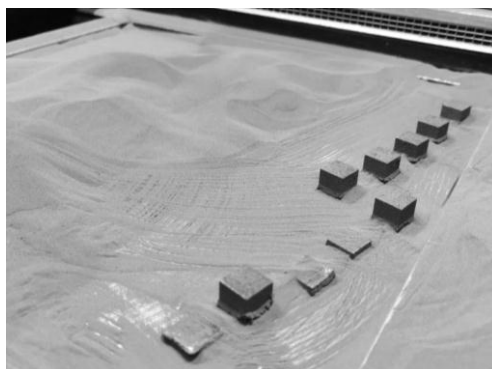


Рис. 5. Образцы из МКМ, полученные методом СЛС

Для разработки базовых технологических режимов сплавления основного металла и контура образцов синтезированного материала выбраны режимы с вариацией основных параметров процесса синтеза – тока электронного луча, скорости сканирования, интервала между треками, количества проходов электронного луча. Проведено три итерации разработки базовых параметров, в ходе которых последовательно определены наилучшие сочетания параметров, приводящих к минимальной пористости синтезированного материала, отсутствию трещин, а также сохранению геометрической формы образцов. Внешний вид образцов на первой и третьей итерациях отработки режимов представлен на рис. 6.

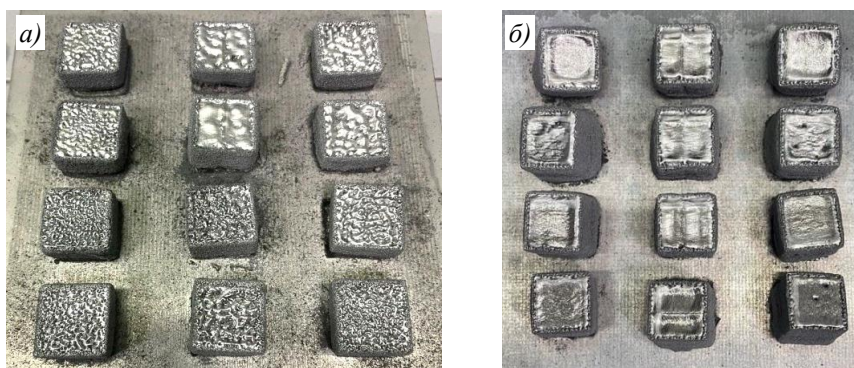


Рис. 6. Внешний вид образцов на первой (а) и третьей (б) итерациях отработки режимов синтеза

Проведенные микроструктурные исследования показали, что в синтезированном материале в зависимости от плотности энергии электронного луча формируется три типа структуры матрицы:

- на основе молибдена с включениями коагулированных оксидных частиц размером 5–20 мкм, являющаяся, по-видимому, наследственной структурой сфероидизированных гранул, которая формируется при недостаточной энергии сплавления;
- с наличием крупных скоплений упрочняющей керамической фазы размером до 200–300 мкм, сформированной при избыточной плотности энергии;
- с равномерно распределенными оксидными включениями размером до 1 мкм при оптимальном энерговложении электронного луча, поэтому в структуре такого материала отсутствуют трещины, а остаточная пористость составляет не более 0,2 %.

Формируемые структуры при разном энерговложении представлены на рис. 7.

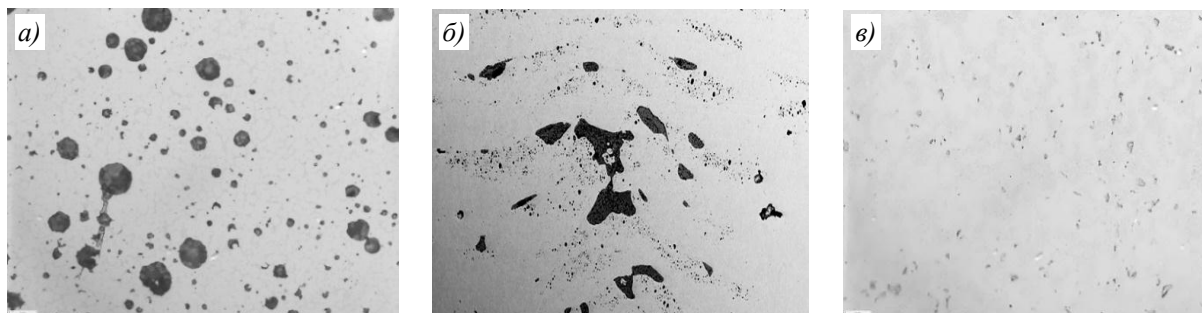


Рис. 7. Вид структуры синтезированного материала при недостаточном (а), избыточном (б) и оптимальном (в) энерговложении электронного луча

Заключения

Определены перспективы применения МКМ на основе молибдена для изготовления жаростойких деталей ГТД. По научно-техническим литературным данным определены перспективные составы МКМ.

Исследованы и разработаны базовые технологические параметры синтеза МКМ системы Mo–Si–В методами СЭЛС и СЛС. Исследованы механизмы формирования границ раздела и протекания диффузионных процессов на интерфейсе «матрица–упрочнитель» в процессе синтеза заготовок методами СЭЛС и СЛС.

Полученные результаты могут использоваться для создания высоконагруженных турбин ГТД, обеспечивающих максимальный коэффициент полезного действия, так как структура полученных материалов не имеет трещин, а остаточная пористость составляет не более 0,2 %.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Старцев Н.И., Фалалеев С.В. Конструкция узлов авиационных двигателей: турбина и камера сгорания: курс лекций. Самара: Изд-во СГАУ, 2007. 102 с.
3. Tansug G. Synergistic inhibition effect between 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, citrate ions and polycarboxylate for corrosion protection of C1010 steel in cooling water system // Journal of Adhesion Science and Technology. 2017. Vol. 31. Is. 18. P. 2053–2070.

4. Серпова В.М., Няфкин А.Н., Курбаткина Е.И. Гибридные металлические композиционные материалы на основе меди (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 1 (107). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-76-87.
5. Серпова В.М., Сидоров Д.В., Няфкин А.Н., Курбаткина Е.И. Гибридные металлические композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-68-77.
6. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Щербаков Е.М. Ниобий, армированный волокнами α -Al₂O₃. Часть 1. Двухкомпонентные композиции // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 06. URL: <http://www.viam-journal.ru> (дата обращения: 25.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-58-77.
7. Laptev A.B., Akhiyarov R.J., Lapteva A.A., Puzanov A.I., Zagorskikh O.A. Distribution of chloride ions along the flight path of aircraft (Overview) // Journal of Physics: Conference Series: III International Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT-III-2022). Krasnoyarsk: IOP Publishing Ltd, 2022. Vol. 2373. P. 22008. DOI: 10.1088/1742-6596/2373/2/022008.
8. Movenko D.A., Laptev A.B., Zagorskikh O.A. Composition and Morphology of Hot-Salt Corrosion in Heat-Resistant Nickel Alloys // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. Vol. 13. No. 6. P. 1652–1657. DOI: 10.1134/s207511332206017x.
9. Yuxhvid V.I., Andreev D., Sanin V.N., Sachkova N. SHS Metallurgy of Composite Materials Based on the Nb–Si System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2018. Vol. 59. No. 1. P. 42–49. DOI: 10.3103/S1067821218010169.
10. Getsov L.B., Shelyapina N.M., Laptev A.B., Puzanov A.I. Sulfide Oxide Corrosion of Modern Heat-Resistant Alloys // Russian Aeronautics. 2019. Vol. 62. No. 4. P. 689–695. DOI: 10.3103/S1068799819040214.
11. Гецов Л.Б., Баландина М.Ю., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Пузанов А.И., Пивоварова М.В. Исследование металлопорошкового сплава ХН56КВМТЮБ для дисков ГТД в условиях агрессивного действия смеси хлоридов и сульфатов натрия // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 7 (793). С. 19–25. DOI: 10.30906/mitom.2021.7.19-25.
12. Гецов Л.Б., Баландина М.Ю., Грищенко А.И., Лаптев А.Б., Пузанов А.И. Эффект Ребиндера при испытаниях жаропрочных сплавов в контакте с расплавами солей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 10. С. 54–62. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-54-62.
13. Getsov L.B., Balandina M.Y., Laptev A.B., Movenko D.A. A Study of Metal-Powder Alloy KhN56KVMTYuB for GTE Disks Under Aggressive Impact of Sodium Chlorides and Sulfates // Metal Science and Heat Treatment. 2021. Vol. 63. No. 7–8. P. 363–368. DOI: 10.1007/s11041-021-00696-4.
14. Iveković A., Omidvari N., Vrancken B. et al. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2018. No. 72. P. 27–32. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005.
15. 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: 28.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
16. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Прагер С.М., Малинин Р.Ю. К вопросу о разработке универсальной расчетной методики оценки деградации оборотных металлических порошковых материалов в зависимости от цикличности использования в процессе селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.
17. Бенариев И., Антипов В.В., Хасиков Д.В., Оглодков М.С., Савичев И.Д., Кузнецова П.Е. Исследование структуры и свойств экономнолегированного алюминиевого сплава системы Al–Mg–Sc–Zr, изготовленного методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). Ст. 03. URL: <http://www.viam-journal.ru> (дата обращения: 25.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-23-35.

18. Мазалов И.С., Мазалов П.Б., Сухов Д.И., Сульянова Е.А. Влияние параметров горячего изостатического прессования на структуру и свойства сплавов на основе кобальта, получаемых методом селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 01. URL: <http://www.viam-journal.ru> (дата обращения: 25.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14.
19. Бобровский А.П., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н., Худнев А.А. Получение сферических гранул высокотемпературного металлического композиционного материала на основе молибдена // *Труды ВИАМ*. 2022. № 1 (107). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-44-52.
20. Березин Е.П., Никифоров С.А., Гильмутдинов А.Х. Численное моделирование газопорошковых потоков установки для плазменной сфероидизации металлических порошков // *Математические методы в технологиях и технике*. 2024. № 3. С. 55–60.

References

1. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Startsev N.I., Falaleev S.V. *Design of aircraft engine units: turbine and combustion chamber: course of lectures*. Samara: SSAU Publ. house, 2007, 102 p.
3. Tansug G. Synergistic inhibition effect between 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, citrate ions and polycarboxylate for corrosion protection of C1010 steel in cooling water system. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, vol. 31, is. 18, pp. 2053–2070.
4. Serpova V.M., Nyafkin A.N., Kurbatkina E.I. Hybrid metal matrix composites based on copper (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-76-87.
5. Serpova V.M., Sidorov D.V., Nyafkin A.N., Kurbatkina E.I. Hybrid metal matrix composites based on aluminum alloys (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-68-77.
6. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Shcherbakov E.M. Niobium reinforced by α -Al₂O₃ fibers. Part 1. Two-Component Compositions. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-58-77.
7. Laptev A.B., Akhiyarov R.J., Lapteva A.A., Puzanov A.I., Zagorskikh O.A. Distribution of chloride ions along the flight path of aircraft (Overview). *Journal of Physics: Conference Series: III International Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT-III-2022)*. Krasnoyarsk: IOP Publishing Ltd, 2022, vol. 2373, p. 22008. DOI: 10.1088/1742-6596/2373/2/022008.
8. Movenko D.A., Laptev A.B., Zagorskikh O.A. Composition and Morphology of Hot-Salt Corrosion in Heat-Resistant Nickel Alloys. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2022, vol. 13, no. 6, pp. 1652–1657. DOI: 10.1134/s207511332206017x.
9. Yuxhvid V.I., Andreev D., Sanin V.N., Sachkova N. SHS Metallurgy of Composite Materials Based on the Nb–Si System. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2018, vol. 59, no. 1, pp. 42–49. DOI: 10.3103/S1067821218010169.
10. Getsov L.B., Shelyapina N.M., Laptev A.B., Puzanov A.I. Sulfide Oxide Corrosion of Modern Heat-Resistant Alloys. *Russian Aeronautics*, 2019, vol. 62, no. 4, pp. 689–695. DOI: 10.3103/S1068799819040214.
11. Getsov L.B., Balandina M.Y., Laptev A.B., Movenko D.A., Puzanov A.I., Pivovarova M.V. Study of metal powder alloy KhN56KVMTYuB for gas turbine engine disks under aggressive action of a mixture of sodium chlorides and sulfates. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2021, no. 7 (793), pp. 19–25. DOI: 10.30906/mitom.2021.7.19-25.

12. Getsov L.B., Balandina M.Y., Grishchenko A.I., Laptev A.B., Puzanov A.I. Rehbinder effect in testing heat-resistant alloys in contact with molten salts. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2021, vol. 87, no. 10, pp. 54–62. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-54-62.
13. Getsov L.B., Balandina M.Y., Laptev A.B., Movenko D.A. A Study of Metal-Powder Alloy KhN56KVMTYuB for GTE Disks Under Aggressive Impact of Sodium Chlorides and Sulfates. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 63, no. 7–8, pp. 363–368. DOI: 10.1007/s11041-021-00696-4.
14. Iveković A., Omidvari N., Vrancken B. et al. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2018, no. 72, pp. 27–32. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005.
15. 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: October 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
16. Evgenov A.G., Shurtakov S.V., Prager S.M., Malinin R.Yu. On the development of a universal calculation method for assessing the degradation of recycled metal powder materials, depending on the cyclicity of use in the selective laser melting process. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.
17. Benarieb I., Antipov V.V., Khasikov D.V., Oglodkov M.S., Savichev I.D., Kuznetsova P.E. Study of structure and properties of sparsely alloyed aluminum alloy of Al–Mg–Sc–Zr system, produced by selective laser melting. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-23-35.
18. Mazalov I.S., Mazalov P.B., Suhov D.I., Sulyanova E.A. Influence of hot isostatic pressing parameters on structure and properties of cobalt-based alloys obtained by selective laser melting. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14.
19. Bobrovskiy A.P., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N., Khudnev A.A. Production of spherical granules of a high-temperature metal composite material based on molybdenum. *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-44-52.
20. Berezina E.P., Nikiforov S.A., Gilmutdinov A.Kh. Numerical modeling of gas-powder flows of an installation for plasma spheroidization of metal powders. *Matematicheskie metody v tekhnologiyakh i tekhnike*, 2024, no. 3, pp. 55–60.

Информация об авторах

Гвоздев Святослав Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курбаткина Елена Игоревна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щербakov Евгений Михайлович, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Богачев Игорь Александрович, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Svyatoslav S. Gvozdev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena I. Kurbatkina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny M. Scherbakov, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor A. Bogachev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.12.2024; получена после доработки 24.01.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.01.2025.
The article was submitted 02.12.2024; received in revised form 24.01.2025; approved and accepted for publication after reviewing 24.01.2025

Научная статья

УДК 621.775.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-51-60

ФИКСАЦИЯ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Co–Cr–W ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

Р.А. Валеев¹, М.М. Серов¹, Н.Е. Лещев¹, А.С. Ярошенко¹

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

Аннотация. Представлены результаты работ, проведенных в НИИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, по применению метода экстракции висящей капли расплава для получения волокон из кобальтовых сплавов системы Co–Cr–W. Проведенные исследования показали, что при закалке расплава в сплавах системы Co–Cr–W происходит фиксация аморфного состояния, при этом большая часть структуры полученных волокон замещена аморфной фазой. Приведены обоснованные режимы термической обработки, обеспечивающие кристаллизацию аморфной фазы. Показано, что после термической обработки в полученных образцах увеличивается доля твердых растворов на основе Co.

Ключевые слова: металлическое волокно, высокоскоростное затвердевание расплава, аморфное состояние, метод экстракции висящей капли расплава

Для цитирования: Валеев Р.А., Серов М.М., Лещев Н.Е., Ярошенко А.С. Фиксация аморфного состояния в сплавах системы Co–Cr–W под действием высоких скоростей охлаждения // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-51-60.

Scientific article

FIXATION OF THE AMORPHOUS STATE IN ALLOYS Co–Cr–W SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF HIGH COOLING RATES

R.A. Valeev¹, M.M. Serov¹, N.E. Leshchev¹, A.S. Yaroshenko¹

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 work carried out at the NRC «Kurchatov Institute» – VIAM Research Center on the application of the hanging melt droplet extraction method to obtain fibers from cobalt alloys of the Co–Cr–W system. The conducted studies have shown that during the quenching of the melt in alloys of the Co–Cr–W system, the amorphous state is fixed, while most of the structure of the obtained fibers is replaced by an amorphous phase. The justified modes of heat treatment providing crystallization of the amorphous phase are given. It is shown that after heat treatment, an increase in the amount of solid solutions based on Co occurs in the obtained samples.

Keywords: metal fiber, high-speed solidification of the melt, amorphous state, method of extraction of a hanging drop of melt

For citation: Valeev R.A., Serov M.M., Leshchev N.E., Yaroshenko A.S. Fixation of the amorphous state in alloys Co–Cr–W system under the influence of high cooling rates. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-51-60.

Введение

Благодаря высоким износостойким характеристикам сплавы системы Co–Cr–W чаще всего применяются для упрочнения деталей, подверженных трению и изнашиванию. Основное упрочнение в данных сплавах достигается за счет образования карбидов, состав которых определяется легирующими элементами, входящими в сплав [1, 2].

Получение проволок и волокон из данных сплавов затруднено ввиду их высокой твердости. Применение литейных методов для получения волокон стеллитов, обладающих высокой твердостью, вместо традиционных методов волочения позволяет существенно снизить количество межоперационных переделов. В данной статье для получения дискретных волокон из сплава системы Co–Cr–W предложено использовать метод экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) вращающимся теплоприемником. Данный метод позволяет получать длинномерные и дискретные волокна, чешуйки, порошки практически из любых конгруэнтно плавящихся материалов благодаря применению бестигельной плавки и обеспечивает достижение скоростей охлаждения расплава $\sim(10^5\text{--}10^6)$ К/с.

Влияние высоких скоростей охлаждения расплава на структуру сплавов на основе кобальта в основном исследуется в разрезе магнитомягких материалов на основе системы Co–Fe–Ni с добавлением легирующих элементов в виде Si и/или B [3, 4]. Из научно-технической литературы [4] известно, что способность сплава к аморфизации характеризуется величиной критической скорости охлаждения. Большинство аморфных кобальтовых сплавов получено методом спиннингования в виде лент и имеет значения критической скорости охлаждения в пределах от 10^5 до 10^6 К/с. Так, сплав Co₇₅Si₁₅B₁₀ имеет критическую скорость охлаждения $\sim 10^{5.5}$ К/с [5, 6]. Для кобальтовых сплавов системы Co–Cr–W, которые используются для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, подверженных сильному износу и воздействию окислительных сред, вопросы аморфизации не рассматривались [7–9].

Цель работы – исследование влияния метода высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР) на структуру кобальтовых сплавов системы Co–Cr–W.

Материалы и методы

Материалом для исследования служили три сплава системы Co–Cr–W. Образцы волокон получали на смонтированной в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ установке ЭВКР-РН. Принцип действия установки основан на методе ЭВКР, разработанном в Научном центре порошкового материаловедения (г. Пермь) и МАТИ им. К.Э. Циолковского в начале 1990-х гг. Суть метода ЭВКР заключается в вытягивании волокон из капли расплава, образующейся на торце вертикально подвешенного прутка, плавление торца прутка осуществляется с помощью резистивного нагрева графитовыми нагревателями. Вытягивание волокна осуществляется вращающимся водоохлаждаемым теплоприемником, за счет высокой степени теплоотвода в зоне контакта диска и расплава возможно достижение высоких скоростей охлаждения (до 10^6 К/с), дальнейшее охлаждение происходит непосредственно во время полета волокна в бункере-приемнике. Отличительной особенностью данного метода является применение бестигельной плавки, что позволяет использовать в качестве исходного сырья для получения волокон практически любой материал (тугоплавкие, химически активные, жаростойкие металлы, коррозионностойкие и труднодеформируемые стали и сплавы). Применение резистивного нагрева позволяет плавить заготовки при температуре до 1700 °С [10]. Внешний вид установки представлен на рис. 1.

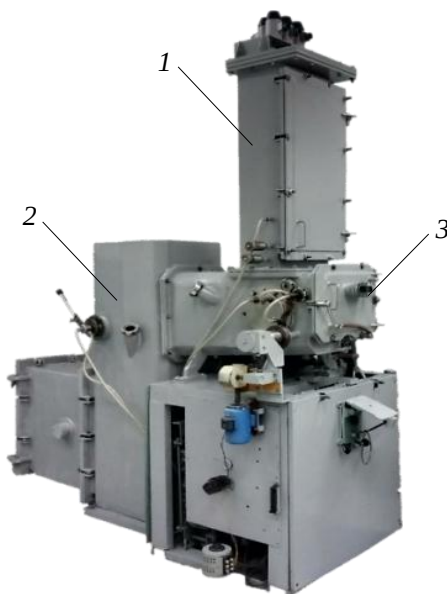


Рис. 1. Установка ЭВКР-РН: 1 – питатель; 2 – бункер-приемник готовой продукции; 3 – рабочая камера с системой нагрева

Для проведения рентгенофазового анализа полученные волокна измельчали в планетарной мельнице до порошков дисперсностью 500 мкм. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на универсальном рентгеновском дифрактометре. Съемку рентгенограмм проводили с использованием рентгеновской трубки, оснащенной медной мишенью, с длиной волны монохроматического Cu K -излучения $\lambda = 0,15418$ нм в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 20\text{--}140$ градусов с шагом 0,1 градуса. Продолжительность измерения интенсивности излучения на точку составила 0,6 с.

Для определения изменений количественного соотношения гранецентрированной кубической (ГЦК) α - и гексагональной плотноупакованной (ГП) ϵ -фаз в сплавах использовали уравнение, приведенное в работе [11]. Применяли рефлексы (111) и (200) α -фазы и рефлексы (100), (002) и (101) ϵ -фазы. При этом интенсивность рефлекса (002) ϵ -фазы, который для всех сплавов, кроме исходного сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$, совпадал с рефлексом (111) α -фазы, определяли как среднюю величину рефлексов (100) и (101) этой фазы. Величину интенсивности рефлекса (111) α -фазы определяли как разность суммарной интенсивности и рассчитанной интенсивности рефлекса (002) ϵ -фазы.

Соотношение аморфной и кристаллической фазы также можно оценить непосредственно по рентгенограмме сплава. Для этого необходимо установить количественное соотношение рассеяния от кристаллических и аморфных областей. Этот метод оказывается наиболее простым, когда рассеяние от аморфных областей проявляется в виде хорошо различимой широкой полосы, наложенной на резкую рентгенограмму, которая соответствует кристаллической области. Измеряя площади под соответствующими кривыми, можно оценить массовое соотношение аморфных и кристаллических областей исследуемого вещества [12].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Исследование тонкой структуры образцов при высоком разрешении проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Предварительно подготовили порошки из исследуемых волокон. Порошки получали путем дробления волокон в планетарной мельнице САНД-1.

Для проведения дифференциального термического анализа (ДТА) использован прибор, разработанный в ФГБОУ ВО «МАИ (НИУ)».

Результаты и обсуждение

В работе использовали сплавы системы Co–Cr–W, типичная структура которых в литом состоянии представляет собой твердые растворы на основе Co различных модификаций с включениями карбидов типа Me_{23}C_6 , Me_7C_3 , Me_3C_2 и MeC [13, 14].

Проведен рентгенофазовый анализ литых образцов и волокон, полученных методом ЭВКР, из сплава $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ (рис. 2). Показано, что структура волокон представляет собой трехфазную систему – присутствуют твердые растворы на основе кобальта с решетками ГЦК (α -Co) и ГП (ε -Co), а также рентгеноаморфная фаза, о наличии которой свидетельствует хорошо различимая широкая полоса, наложенная на пики, соответствующие кристаллической решетке [15].

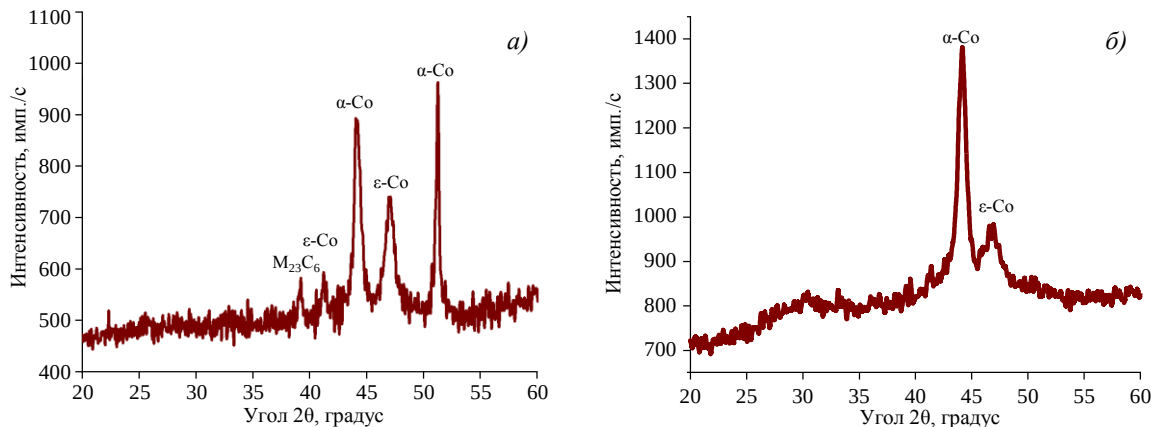


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа литого образца (а) и волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава (б), из сплава $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$

Аналогичная картина наблюдается на рентгенограмме литых образцов и волокон, полученных методом ЭВКР, из сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ (рис. 3). Однако в структуре волокна может присутствовать монокристалл вольфрама WC, что связано с высоким содержанием W в сплаве. При этом рентгеноаморфное гало имеет большую площадь на рентгенограмме по сравнению с волокнами из сплава $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$.

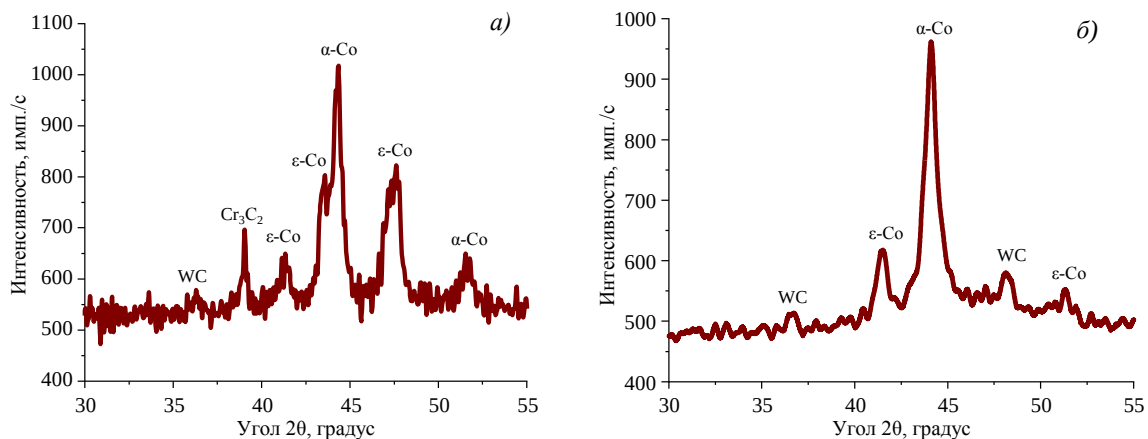


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа литого образца (а) и волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава (б), из сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$

В сплаве $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ под действием высоких скоростей охлаждения расплава образуются четыре фазы: твердые растворы на основе α -Co и ε -Co, аморфная фаза и Cr_3C_2 . Полученная рентгенограмма представлена на рис. 4.

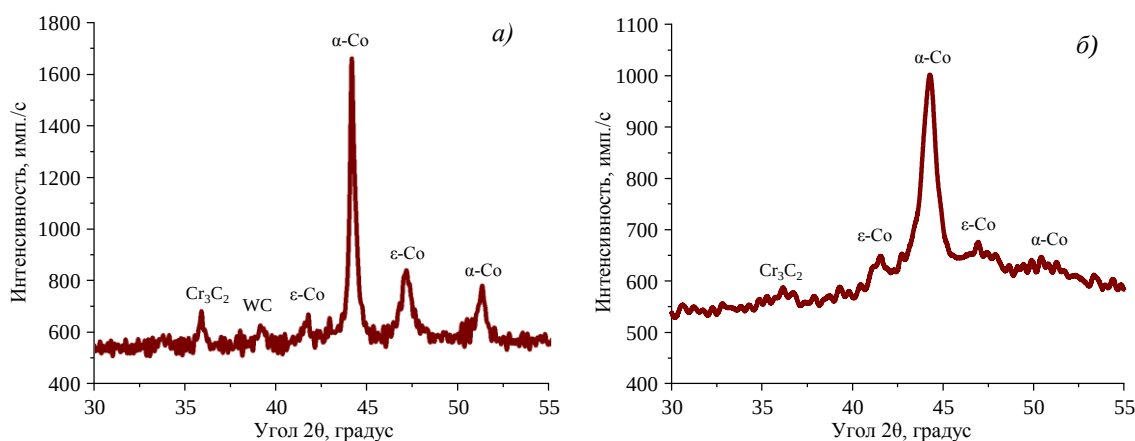


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа литого образца (а) и волокон, полученных методом экстракции висающей капли расплава (б), из сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$

В табл. 1 приведены периоды решетки, объемные доли α - и ε -фаз, осевое отношение ГП- ε -фазы, соотношения аморфной и кристаллической фаз (V_A/V_K) литых образцов и волокон. Периоды решетки α - и ε -фаз, а также осевые отношения ГП- ε -фазы варьируются в широких пределах. Корреляции вариаций периодов решетки и осевых отношений с количеством тех или других легирующих элементов найти не удалось. Это связано с большим количеством основных легирующих элементов, а также, по-видимому, с тем, что, как и в большинстве сплавов, в частности в никелевых жаропрочных сплавах, легирующие элементы неравномерно распределяются в присутствующих в сплаве фазах. Кроме того, на величины периодов решетки и осевые отношения существенно влияет ВЗР, при этом характер этих изменений различается для разных сплавов.

Таблица 1

Периоды решетки (a_α , a_ε , c_ε), осевое отношение ГП- ε -фазы ($c_\varepsilon/a_\varepsilon$), объемные доли α - и ε -фаз (V_α , V_ε), соотношение аморфной и кристаллической фаз (V_A/V_K) литых образцов и волокон, полученных в результате высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР)

Сплав	Состояние	a_α	a_ε	c_ε	$c_\varepsilon/a_\varepsilon$	V_α	V_ε	V_A/V_K
		нм				%		
$\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$	Литое	0,3571	0,2532	0,4115	1,625	36	64	—
	ВЗР	0,3550	0,2533	0,4100	1,619	58	42	57/43
$\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$	Литое	0,3541	0,2518	0,4161	1,652	38	62	—
	ВЗР	0,3560	0,2514	0,4107	1,634	48	52	60/40
$\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$	Литое	0,3568	0,2507	0,4111	1,639	41	59	—
	ВЗР	0,3543	0,2512	0,4091	1,628	36	64	63/37

Единственная корреляция наблюдается для величины осевого отношения ГП- ε -фазы, которая снижается для исследуемых сплавов. Кроме того, ВЗР неоднозначно влияет на соотношение фаз. Если для сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ и $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ после ВЗР количество α -фазы существенно увеличивается (соответственно от 36 до 58 % и от 38 до 48 %), то для сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ снижается от 41 до 36 %. Кроме того, после ВЗР происходит уширение рефлексов, преимущественно ε -Co, что свидетельствует о более интенсивном искажении кристаллической решетки этой фазы.

Исследование тонкой структуры порошков из полученных волокон методом ПЭМ (рис. 5) показало их схожесть для всех исследуемых составов, при этом наблюдаемая на изображениях структура в научно-технической литературе [16, 17] носит название «соль-перец». Данная структура типична для одновременного существования аморфной и кристаллической фаз.

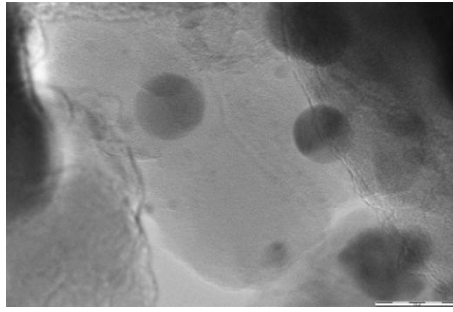


Рис. 5. ПЭМ-изображение тонкой структуры порошков из волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава из сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$

Дополнительно проведена оценка температурной стабильности аморфной фазы в исследуемых порошках волокон методом ДТА, результаты которого приведены на рис. 6.

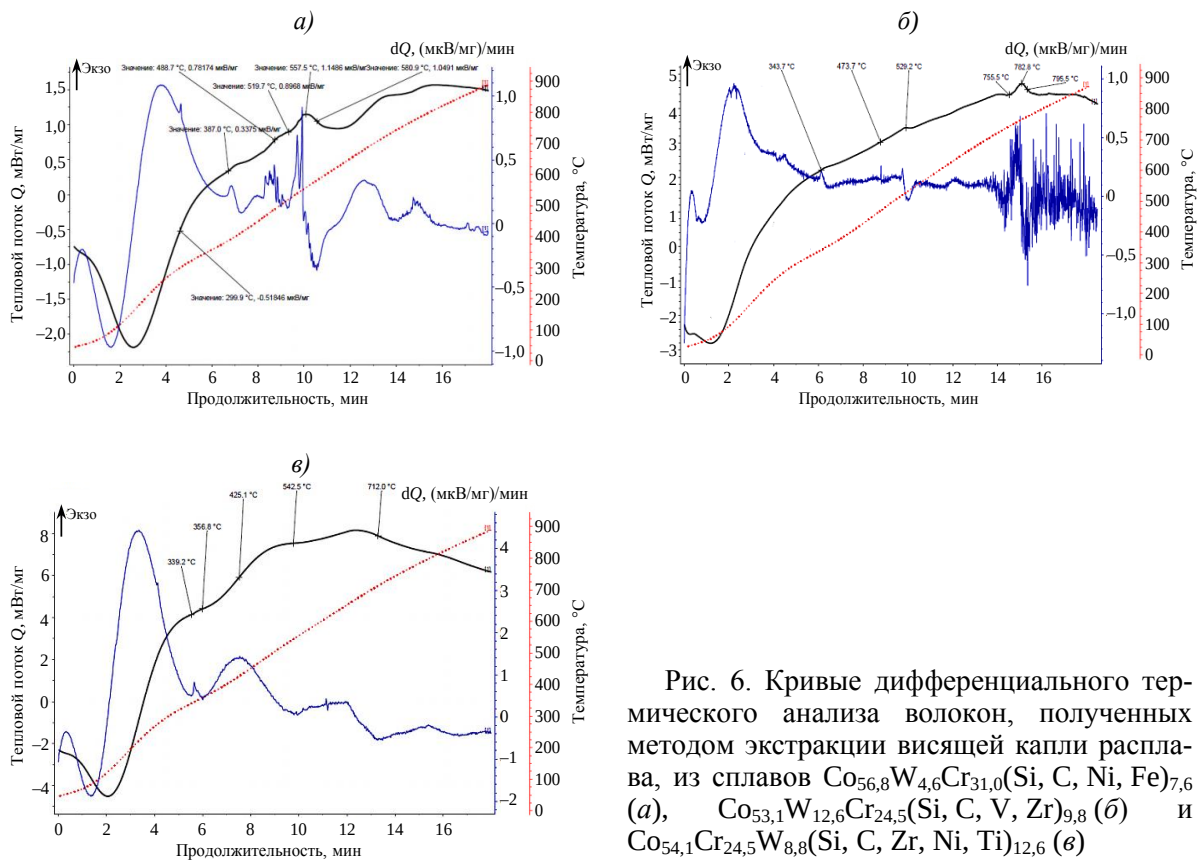


Рис. 6. Кривые дифференциального термического анализа волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава, из сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ (а), $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ (б) и $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ (в)

На кривых ДТА присутствуют экзотермические эффекты, которые соответствуют фазовому переходу аморфной фазы в кристаллическое состояние. Так, для сплава $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ начало кристаллизации аморфной фазы наблюдается при температуре 520 °С, что соответствует приведенной температуре стеклования $T_g/T_L \approx 0,46$; для сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ – при 756 °С и $T_g/T_L \approx 0,67$; для сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ – при 542 °С и $T_g/T_L \approx 0,46$. Полученные значения находятся в интервале, характерном для большинства аморфных сплавов [18].

Для аморфных сплавов на основе Со кристаллизация аморфной фазы происходит при температуре не выше 500 °С [19]. Для исследуемых систем данные температуры находятся в пределах от 500 до 750 °С, что подтверждает высокую термическую

стабильность аморфной фазы в исследуемых волокнах. В работах [20, 21] приведено эмпирическое уравнение, основанное на большом количестве экспериментальных данных, связывающее критическую скорость охлаждения, необходимую для фиксации аморфного состояния, с величиной приведенной температуры стеклования:

$$V_c = 1,36 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-66,95 \frac{T_g}{T_L}\right).$$

Применение уравнения к результатам ДТА позволяет получить значение $V_c \approx 5,7 \cdot 10^4$ К/с для сплава $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$, $V_c \approx 4,3 \cdot 10^1$ К/с для сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ и $V_c \approx 8,2 \cdot 10^4$ К/с для сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$. Хотя уравнение носит оценочный характер, оно свидетельствует о большей склонности к аморфизации сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ по сравнению с другими составами.

По результатам ДТА проведена термическая обработка полученных волокон, заключающаяся в отжиге в муфельной печи при температурах выше температур расстекловывания на 50 °С. Оценено влияние отжига на фазовый состав волокон при продолжительности выдержки до 2 ч. Показано, что для всех исследуемых волокон уменьшается межплоскостное расстояние с образованием твердых растворов на основе Co различных модификаций. Однако влияние отжига на количественное соотношение твердых растворов в структуре волокон различается. Так, для сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ и $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ отжиг приводит к увеличению содержания α -Co, тогда как в сплаве $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ повышается количество ε -Co, что, по-видимому, связано с большим содержанием никеля в сплаве $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$. На рис. 7 представлены результаты рентгенофазового анализа волокон после отжига. В табл. 2 приведены периоды решетки, осевые отношения ГП- ε -фазы и объемные доли α - и ε -фаз волокон до и после отжига.

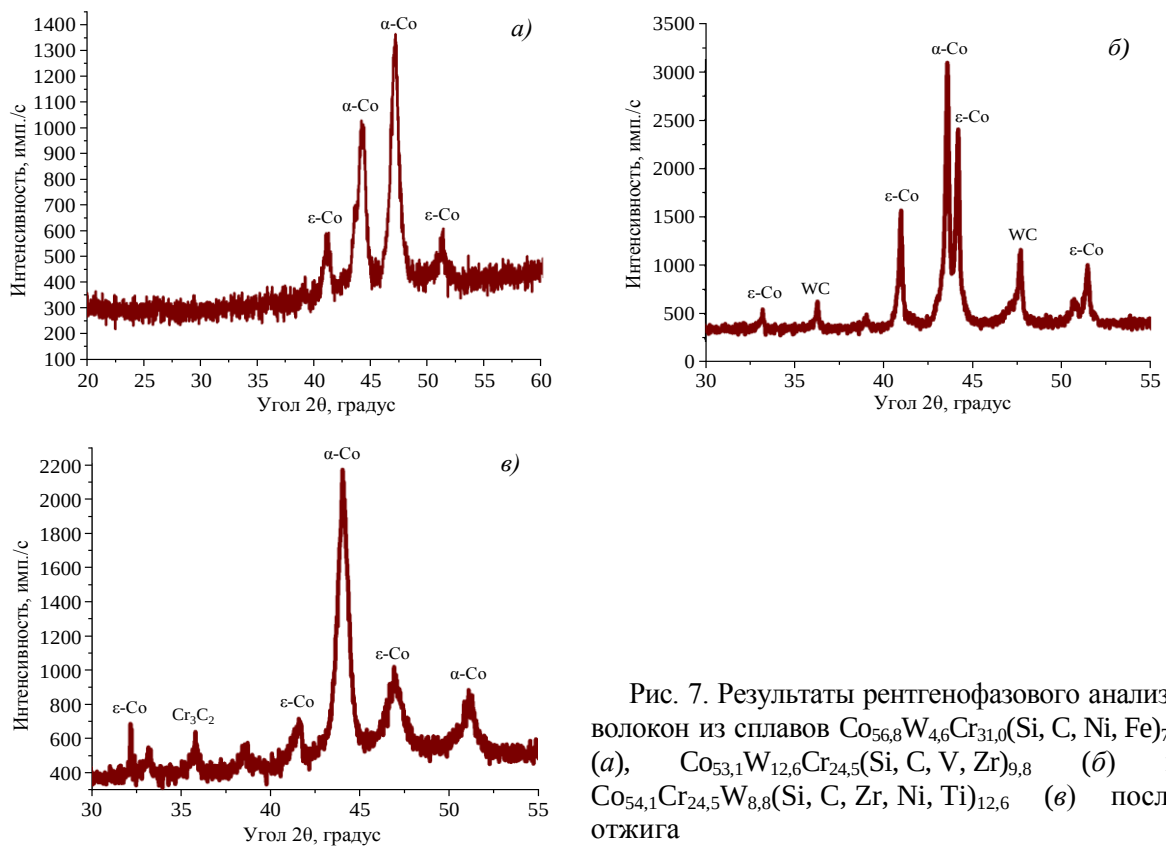


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа волокон из сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ (а), $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ (б) и $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ (в) после отжига

Таблица 2

Периоды решетки (a_α , a_ϵ , c_ϵ), осевое отношение ГП- ϵ -фазы (c_ϵ/a_ϵ) и объемные доли α - и ϵ -фаз (V_α , V_ϵ) волокон до и после отжига

Сплав	Состояние	a_α	a_ϵ	c_ϵ	c_ϵ/a_ϵ	V_α	V_ϵ
		нм				%	
$\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$	До отжига	0,3550	0,2533	0,4100	1,619	58,1	41,9
	После отжига	0,3582	0,2523	0,4085	1,619	37,0	63,0
$\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$	До отжига	0,3560	0,2514	0,4107	1,634	48,2	51,8
	После отжига	0,3552	0,2487	0,4049	1,628	45,5	54,5
$\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$	До отжига	0,3543	0,2512	0,4091	1,628	35,7	64,3
	После отжига	0,3547	0,2479	0,4056	1,636	42,6	57,4

Заключения

Приведены результаты исследования влияния метода ЭВКР на структуру сплавов системы Co–Cr–W. Показано, что под действием высоких скоростей охлаждения ($\sim 10^5$ К/с) в сплавах системы Co–Cr–W происходит фиксация аморфного состояния, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и результатами исследования методом ПЭМ тонкой структуры порошков из полученных волокон. Результаты оценки фазового состава подтвердили смещение соотношения аморфной и кристаллической фаз в область превалирования аморфной фазы в структуре. Закалка расплава также существенно влияет на величины периодов решетки и осевые отношения, при этом характер этих изменений различается для разных сплавов. Так, период решетки α -фазы после ВЗР существенно снижается для сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ и $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$, но увеличивается для сплава $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$. При этом количество α -фазы после ВЗР увеличивается для сплавов $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ и $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$, но снижается для сплава $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$.

Анализируя влияние отжига при температурах кристаллизации аморфной фазы на фазовый состав, можно заключить, что для всех исследуемых волокон происходит уменьшение межплоскостных расстояний с образованием твердых растворов на основе Co различных модификаций. Однако влияние отжига на количественное соотношение твердых растворов в структуре волокон различается. Так, после отжига в сплавах $\text{Co}_{56,8}\text{W}_{4,6}\text{Cr}_{31,0}(\text{Si}, \text{C}, \text{Ni}, \text{Fe})_{7,6}$ и $\text{Co}_{53,1}\text{W}_{12,6}\text{Cr}_{24,5}(\text{Si}, \text{C}, \text{V}, \text{Zr})_{9,8}$ увеличивается содержание α -Co, тогда как в сплаве $\text{Co}_{54,1}\text{Cr}_{24,5}\text{W}_{8,8}(\text{Si}, \text{C}, \text{Zr}, \text{Ni}, \text{Ti})_{12,6}$ возрастает количество ϵ -Co.

Список источников

1. Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Рогалев А.М. Исследование экспериментальных композиций износостойких сплавов на основе кобальта для ремонта и упрочнения рабочих лопаток турбин высокого давления методом лазерной наплавки // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-5-5.
2. Johns Hopkins University. Metallic Glass: Material Of The Future // Science Daily. URL: <https://www.sciencedaily.com/releases/1998/03/980331074950.htm> (дата обращения: 18.10.2024).
3. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Писковский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 4. С. 3–10.
4. Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)–Si–B System // Materials Transactions (Japan). 2001. Vol. 42. No. 6. P. 1015–1018.
5. Miller M.K. Microstructure // Bulk Metallic Glasses / eds. M. Miller, P. Liaw. Boston: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-48921-6-5.
6. Анциферов В.Н., Нечаев А.С. Получение быстроохлажденных волокон экстракцией из расплава // Металлург. 2013. № 4. С. 85–87.
7. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.

8. Бузенков А.В., Бурканов М.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П. Свойства спеченных магнитов Pr-Dy-Fe-Co-B в зависимости от состава и технологических параметров изготовления // Труды ВИАМ. 2024. № 5 (135). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-91-100.
9. 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: 17.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-59-69.
10. Серов М.М., Борисов Б.В. Получение металлических волокон и пористых материалов из них методом экстракции висящей капли расплава // Технология легких сплавов. 2007. № 3. С. 62–65.
11. Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Терентьев В.Ф. и др. Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трипстали ВНС9-Ш // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 6. С. 12–20.
12. Металлические стекла. Пер. с англ. / под ред. Дж.Дж. Гилмара и Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
13. ASM Specialty Handbook: Tool Materials / ed. J.R. Davis. ASM International, 1995. 501 p.
14. Курлов А.С., Гусев А.И. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы W-C // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 156–163.
15. Федорченко И.М. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спеченных материалов: справочник. Киев: Наукова думка, 1978. 184 с.
16. Sinnecker E.H.C.P., Páramo D., Larin V. et al. Glass coated microwires with enhanced coercivity // The Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 203. P. 54–56.
17. Popova N., Nikonenko E., Erbolatova G. et al. Impact of thermochemical treatment on structure and phase state of austenitic alloy // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2167. P. 020287.
18. Ayache J., Beaunier L., Boumendil J. et al. Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy. Springer Science+Business Media LLC, 2010. 233 p.
19. Севальнев Г.С., Востриков А.В., Нефедкин Д.Ю., Моисеенков В.В., Волков Р.Б., Ульянов Е.И. Исследование структуры, распределения карбидной фазы, твердости и триботехнических характеристик высокохромистых подшипниковых сталей мартенситного класса // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.
20. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 176 с.
21. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. Аморфизация металлических расплавов. М.: Интерконтакт Наука, 2011. 292 с.

References

1. Farafonov D.P., Degovec M.L., Rogalev A.M. Research of experimental compositions of wear-resistant alloys on the basis of cobalt for repair and hardening of working blades of high-pressure turbines by method of laser welding. *Trudy VIAM*, 2017, no. 8 (56), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-5-5.
2. Johns Hopkins University. Metallic Glass: Material Of The Future? *Science Daily*. Available at: <https://www.sciencedaily.com/releases/1998/03/980331074950.htm> (accessed: October 18, 2024).
3. 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 the material of the Nd-Dy-Fe-Co-B system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2007, no. 4, pp. 3–10.
4. Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in $(\text{Fe, Co, Ni})\text{-Si-B}$ System. *Materials Transactions (Japan)*, 2001, vol. 42, no. 6, pp. 1015–1018.
5. Miller M.K. Microstructure. *Bulk Metallic Glasses*. Eds. M. Miller, P. Liaw. Boston: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-48921-6-5.
6. Antsiferov V.N., Nechaev A.S. Obtaining rapidly cooled fibers by extraction from the melt. *Metallurg*, 2013, no. 4, pp. 85–87.

7. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
8. Buzenkov A.V., Burkanov M.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P. Properties of sintered magnets Pr–Dy–Fe–Co–B depending on the composition and technological parameters of manufacture. *Trudy VIAM*, 2024, no. 5 (135), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 17, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024- 0-5-91-100.
9. 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: November 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-59-69.
10. Serov M.M., Borisov B.V. Production of metal fibers and porous materials from them by the method of extraction of a hanging drop of the melt. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 3, pp. 62–65.
11. Betzofen S.Ya., Ashmarin A.A., Terentyev V.F. et al. Phase composition and residual stresses in the surface layers of VNS9-Sh tripsteel. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2020, no. 6, pp. 12–20.
12. *Metallic glasses*. Trans. from Engl. Eds. J.J. Gilmar and H.J. Leamy. Moscow: Metallurgiya, 1984, 264 p.
13. Davis J.R. *ASM Specialty Handbook: Tool Materials*. ASM International, 1995, 501 p.
14. Kurlov A.S., Gusev A.I. Tungsten carbides and the phase diagram of the W–C system. *Neorganicheskiye materialy*, 2006, vol. 42, no. 2, pp. 156–163.
15. Fedorchenko I.M. *Properties of metal powders, refractory compounds and sintered materials: handbook*. Kyiv: Naukova Dumka, 1978, 184 p.
16. Sinnecker E.H.C.P., Páramo D., Larin V. et al. Glass coated microwires with enhanced coercivity. *The Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 203, pp. 54–56.
17. Popova N., Nikonenko E., Erbolatova G. et al. Impact of thermochemical treatment on structure and phase state of austenitic alloy. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2167, p. 020287.
18. Ayache J., Beaunier L., Boumendil J. et al. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. Springer Science+Business Media LLC, 2010, 233 p.
19. Sevalnev G.S., Vostrikov A.V., Nefedkin D.Yu., Moiseenkov V.V., Volkov R.B., Ulyanov E.I. Study of the structure, distribution of carbide phase, hardness and tribotechnical characteristics of high-chromium bearing steels of the martensitic class. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 05, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.
20. Zolotukhin I.V. *Physical properties of amorphous metallic materials*. Moscow: Metallurgiya, 1986, 176 p.
21. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhpazov E.Kh. *Amorphization of metallic melts*. Moscow: Interkontakt Nauka, 2011, 292 p.

Информация об авторах

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

Серов Михаил Михайлович, исполняющий обязанности главного научного сотрудника, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лещев Никита Евгеньевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ярошенко Александр Сергеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Mikhail M. Serov, Acting Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Alexander S. Yaroshenko, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.12.2024.
The article was submitted 02.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 06.12.2024.

Научная статья

УДК 665.939

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5- 61-75

СОВРЕМЕННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД СКЛЕИВАНИЕ КЛЕЯМИ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И.М. Дубровин¹, М.Ф. Лопатина¹, А.Ю. Исаев¹, А.И. Старков¹

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

Аннотация. Приведены примеры практического применения современных способов обработки поверхности различных материалов под склеивание: использование жертвенного слоя при формировании композитов, пескоструйный, плазменный методы и др. Подготовка поверхности способствует повышению прочности клеевых соединений из металлических и полимерных композиционных материалов в конструкции изделий авиационной техники. Изложены результаты отечественных и зарубежных исследований, направленных на разработку перспективных технологий подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, методы подготовки поверхности, клей, клеевое соединение, углепластик, стеклопластик

Для цитирования: Дубровин И.М., Лопатина М.Ф., Исаев А.Ю., Старков А.И. Современные и перспективные способы подготовки поверхности металлов и полимерных композиционных материалов под склеивание клеями авиационного назначения // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-61-75.

Scientific article

MODERN AND PROSPECTIVE METHODS FOR PREPARING METAL AND POLYMER COMPOSITE SURFACES FOR BONDING WITH AVIATION-GRADE ADHESIVES

I.M. Dubrovin¹, M.F. Lopatina¹, A.Yu. Isaev¹, A.I. Starkov¹

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

Abstract. The article provides examples of the practical application of modern surface treatment methods for bonding, such as the use of a sacrificial layer during formation of polymer composite materials, sandblasting, plasma treatment, and other methods that contribute to enhancing strength of adhesive joints made of metallic materials and polymer composite materials in aircraft structures. The results of domestic and foreign researches aimed at developing advanced technologies for polymer composite materials surface preparation for bonding are presented.

Keywords: polymer composite material, surface preparation methods, adhesive, adhesive bonding, carbon fiber, fiberglass

For citation: Dubrovin I.M., Lopatina M.F., Isaev A.Yu., Starkov A.I. Modern and prospective methods for preparing metal and polymer composite surfaces for bonding with aviation-grade adhesives. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-61-75.

Введение

Современные технологии позволяют соединять материалы различными способами. Одним из наиболее эффективных методов получения соединений, которые используются в различных отраслях техники, является склеивание [1]. Путем склеивания материалов получают прочные и долговечные соединения, которые могут выдержать воздействие механических нагрузок и эксплуатационных факторов, в том числе климатических [2].

Одним из наиболее ответственных этапов технологического процесса склеивания является подготовка склеиваемых поверхностей, так как от их чистоты и структуры напрямую зависит уровень адгезионных свойств клея и прочностных характеристик клеевых соединений [3–5].

Существуют различные методы подготовки поверхности металлических и неметаллических материалов под склеивание, с помощью которых удаляются слабые поверхностные слои, обеспечиваются смачивание клеем и максимальное физико-химическое взаимодействие на границе «адгезив–субстрат». Методы делятся на три группы: физические (механическая обработка и обезжиривание), физико-химические (электрохимические и облучение) и химические (травление) [6].

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

Подготовка поверхности металлов

Изготовление и применение в изделиях авиационной техники клеевых конструкций из металлических материалов (алюминиевых и титановых сплавов, конструкционной и коррозионностойкой стали) потребовали разработки технологических процессов для их специальной подготовки под склеивание, в первую очередь с использованием высокопрочных пленочных клеев конструкционного назначения. Подготовка поверхности металлов позволяет достичь длительного ресурса и надежности клеевых конструкций в процессе эксплуатации. Такая задача решена в результате исследований, выполненных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [4, 5].

Одним из эффективных методов является анодное окисление алюминиевых сплавов, в результате которого образуется пористая оксидная пленка, увеличивающая площадь контакта с клеем и улучшающая адгезию. Анодирование в хромовой кислоте повышает прочность и устойчивость к коррозии, тогда как анодирование в серной кислоте используется для менее ответственных конструкций [6].

В авиационной промышленности наиболее эффективным способом подготовки алюминиевых сплавов под склеивание высокопрочными эпоксидными пленочными клеями (ВК-31, ВК-36 и ВК-51) является технология хромоокислительного анодного окисления, высокопрочными фенолкаучуковыми клеями с повышенной эластичностью (ВК-3, ВК-32-200, ВК-50) – получение сернокислотного анодно-оксидного покрытия. При этом на поверхности образуется анодная пленка толщиной 5–8 мкм с уменьшенной пористостью [7]. Следует отметить, что использование сернокислотного анодного окисления под склеивание высокопрочными эпоксидными пленочными клеями не допускается. В этом случае наблюдается отрыв высокопрочным клеем анодной пленки от поверхности алюминиевого сплава, что ведет к разрушению клеевого соединения.

Кроме того, в технологических процессах склеивания применяются адгезионные грунты. Разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ грунт ЭП-0234 используется под склеивание высокопрочными эпоксидными и фенолкаучуковыми

клеями, применяемыми в авиастроении. Грунт ЭП-0234 представляет собой раствор эпоксидного олигомера с ингибиторами коррозии, применяется после анодного окисления и обеспечивает возможность увеличения времени между анодированием и склеиванием до 30 сут, а также долговременную защиту от коррозии [7].

Высокая эффективность анодного окисления алюминиевых сплавов для подготовки поверхности под склеивание подтверждена многолетним положительным опытом эксплуатации клеевых соединений в конструкции клеевых изделий самолетной и вертолетной техники.

Химическое травление и обезжиривание являются основными методами подготовки металлических поверхностей для улучшения их адгезионных свойств. Травление в кислотных или щелочных растворах удаляет оксидные слои и загрязнения. Это особенно важно для алюминиевых сплавов, подвергающихся анодированию, таких как АВТ1. Травление создает условия для формирования анодного слоя. Обезжиривание с использованием щелочей или растворителей, таких как бензин БР-1, удаляет органические загрязнения и подготавливает поверхность к дальнейшей обработке [8].

Механическая обработка, например пескоструйная, создает шероховатость поверхности для улучшения адгезии. Однако для титановых сплавов, таких как ОТ4, предпочтительны химические методы подготовки вследствие негативного влияния механической обработки на эксплуатационные свойства материала. Плазменная обработка и физико-химические методы, такие как ультрафиолетовое излучение и коронный разряд, повышают уровень адгезии за счет увеличения химической активности поверхности [8]. Защитные покрытия, полученные в результате хромирования и фосфатирования, применяются для повышения долговечности клеевых соединений в агрессивных условиях [9, 10].

Подготовка поверхности полимерных композиционных материалов

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ одновременно с разработкой технологий подготовки поверхности металлических материалов под склеивание созданы технологии склеивания неметаллических материалов авиационного назначения, в том числе угле- и стеклопластиков, в основном с использованием механических способов обработки (зашкуривание или опескоструивание). До недавнего времени эти способы были эффективными, так как композиционные материалы формовали из препрегов на основе связующих растворного типа. Они легко поддавались механической обработке, что обеспечивало достаточный уровень адгезии клея к таким поверхностям.

В настоящее время среди полимерных композиционных материалов (ПКМ) значительный объем составляют материалы, которые изготавливают с использованием современных эпоксидных связующих расплавленного типа (в том числе клеевых связующих) и высокопрочных армирующих угле- и стеклонаполнителей – жгутовых, тканых и ленточных. Такие материалы обладают высоким уровнем деформационных и теплопрочностных характеристик. В то же время установлено, что во многих случаях применение традиционных механических способов обработки поверхности ПКМ такого типа, особенно под склеивание высокопрочными клеями, неэффективно. Связано это с тем, что поверхность отформованных ПКМ характеризуется пониженной поверхностной энергией, следствием чего является пониженный (до 40 %) уровень прочности клеевых соединений.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ исследованы образцы углепластиков на основе эпоксидного связующего расплавленного типа и углеродной ткани УТ-900И.

Изучено влияние способа подготовки углепластика и титанового сплава ВТ6 под склеивание на прочность при сдвиге клеевых соединений, выполненных с использованием экспериментального образца высокопрочного эпоксидного клея, при температурах испытания -60 , $+20$ и $+120$ °С.

Показано, что ионная обработка поверхности углепластика непрактична из-за трудоемкости и ограниченного времени между обработкой и склеиванием, несмотря на достигнутую высокую прочность соединения. Обработка зашкуриванием с использованием механических шлифовальных инструментов также исключена из-за частичного разрушения ПКМ в процессе испытаний. Наилучшим методом подготовки поверхности углепластика является обезжиривание с использованием технического моющего средства ТМС ЛИ, эффективно удаляющее загрязнения.

Для титанового сплава в составе клеевого соединения наибольшая стойкость к воздействию повышенной влажности достигнута при использовании для обработки поверхности химического фосфатирования, в то время как механический способ продемонстрировал наихудшие результаты.

Прочность клеевых соединений углепластика и титанового сплава с использованием выбранных методов подготовки поверхности под склеивание (обезжиривание и химическое фосфатирование) составила $\sim 32,8$ МПа при 20 °С, $21,6$ МПа – при 120 °С, что подтверждает эффективность выбранных способов и важность правильного выбора методов подготовки поверхностей склеиваемых материалов.

Несмотря на полученные результаты, задача по поиску новых методов или возможности усовершенствования известных способов подготовки поверхности ПКМ под склеивание продолжает быть актуальной. В данной статье представлены результаты отечественных и зарубежных исследований, направленных на разработку перспективных технологий подготовки поверхности ПКМ под склеивание.

Согласно работе [11], в последнее время активно изучаются химические методы обработки поверхности ПКМ, например травление, которые обеспечивают химическую активацию поверхности и повышение адгезии клея к субстрату. Широко применяются физико-химические методы обработки поверхности ПКМ, такие как плазменная и ультрафиолетовое (УФ) излучение, которые повышают поверхностную энергию материала, что способствует лучшему смачиванию и сцеплению клея с субстратом. Актуальным направлением в данной области является обработка поверхности ПКМ лазером, которая позволяет изменять такие параметры, как шероховатость и поверхностная энергия. При этом исследователи изучают влияние этих параметров на механические характеристики клеевых соединений.

Наряду с перечисленными перспективными методами также применяются традиционные методы обработки ПКМ, например механическая обработка или сочетание механической обработки и химических методов.

Механические способы

Зашкуривание и пескоструйная обработка являются основными методами подготовки поверхности ПКМ для улучшения адгезии клеевых соединений. Зашкуривание с использованием абразивов зернистостью 220 мкм увеличивает прочность соединений на $17,6$ % по сравнению с абразивами зернистостью 60 мкм, при этом хаотичная шлифовка обеспечивает равномерную шероховатость и минимизирует дефекты [12, 13]. Пескоструйная обработка угле- и стеклопластиков с применением оксида алюминия увеличивает площадь контакта и улучшает сцепление клея [14].

Использование жертвенного слоя и пескоструйной обработки поверхности ПКМ позволяет увеличить прочность соединений до 60 % [13]. Обработка корундом зернистостью 75–90 мкм создает глубокие впадины, что увеличивает площадь контакта с клеем. Оптимальная продолжительность пескоструйной обработки составляет 20 с, что повышает шероховатость без повреждения волокон [15]. Увеличение продолжительности до 40 с ухудшает адгезию из-за повреждения поверхности.

Шлифовка и пескоструйная обработка с медными или алюминиевыми частицами существенно повышают механическое сцепление [16].

Химические методы

В работе [17] изложен всесторонний анализ влияния различных методов подготовки поверхности углепластика на прочность клеевых соединений. Рассмотрены такие методы подготовки поверхности, как механическая обработка (шлифование), химическое травление (кислотное и щелочное) и обеспечение шероховатости поверхности ПКМ за счет удаления жертвенного слоя.

Химическое травление приводит к изменению химического состава поверхности, что влияет на ее активацию и смачивание клеем. Кислотное травление с использованием 1,5 М раствора азотной кислоты обеспечивает наибольшее увеличение прочности клеевого соединения, в то время как щелочное травление часто вызывает появление неоднородности поверхности и, как следствие, снижение прочности клеевого соединения [18].

Исследована корреляционная зависимость между продолжительностью травления серной кислотой и адгезией плит из полиэтилена высокой плотности к плитам из ПКМ на основе армирующего стекловолокна и эпоксидной матрицы [19]. Экспериментальные результаты показали, что увеличение продолжительности травления 98%-ной серной кислотой до 120 мин приводит к значительному повышению прочности клеевого соединения, что подтверждается уменьшением угла смачивания.

В работе [20] рассматриваются методы химической функционализации поверхности углепластиков для улучшения адгезионного взаимодействия с клеем. Основное внимание уделяется двухэтапному процессу подготовки поверхности, включающему обработку коронным разрядом и последующее нанесение функциональных триалкоксисиланов и тиолов (метантиола, этантиола) на поверхность углепластика. Обработку поверхности углепластика коронным разрядом проводили при атмосферном давлении, что привело к увеличению содержания кислорода на поверхности углепластика с образованием полярных групп. Затем обработанные коронным разрядом образцы погружали в растворы GPTMS ((3-глицидоксипропил)-триметоксисилан) и TetraThiol (пентаэритритол-тетра(3-меркаптопропионат)) на 12 ч при комнатной температуре, после чего промывали тетрагидрофураном и сушили. Этот процесс обеспечил активацию функциональных групп на поверхности углепластика, что значительно повысило адгезию клея к обработанной поверхности. Прочность клеевого соединения образцов, модифицированных GPTMS, увеличилась на 80 %, модифицированных TetraThiol – до 85 % по сравнению с необработанными образцами.

Использование жертвенных слоев

Одним из основных этапов при склеивании деталей из ПКМ, в том числе применяемых в авиационной промышленности, является использование жертвенного слоя в процессе формования. Наиболее распространены жертвенные слои, изготовленные из полиамида, полиэстера или стекловолокна. В работе [21] приведены результаты

испытаний прочности клеевых соединений при сдвиге, демонстрирующие увеличение механических характеристик при использовании жертвенных слоев на основе различных наполнителей. Кроме того, исследовано наличие дефектов поверхности после обработки. Применение различных материалов в качестве жертвенного слоя позволяет варьировать состояние поверхности ПКМ и достичь оптимальных адгезионных характеристик клеевых соединений для конкретных условий эксплуатации клеевой конструкции.

Исследование, результаты которого представлены в работе [22], показало, что применение жертвенных слоев из полиэстера способствует лучшей адгезии клея к поверхности ПКМ по сравнению с жертвенными слоями из нейлона. Это объясняется более чистой поверхностью с меньшим количеством волокон, которые остаются на поверхности ПКМ после удаления жертвенного слоя из полиэстера. Кроме того, показано, что применение полиэстера в качестве жертвенных слоев значительно повышает устойчивость клеевых соединений ПКМ к воздействию повышенных значений влажности и температуры по сравнению с клеевыми соединениями ПКМ, которые формовали с применением жертвенных слоев из полиамидной ткани.

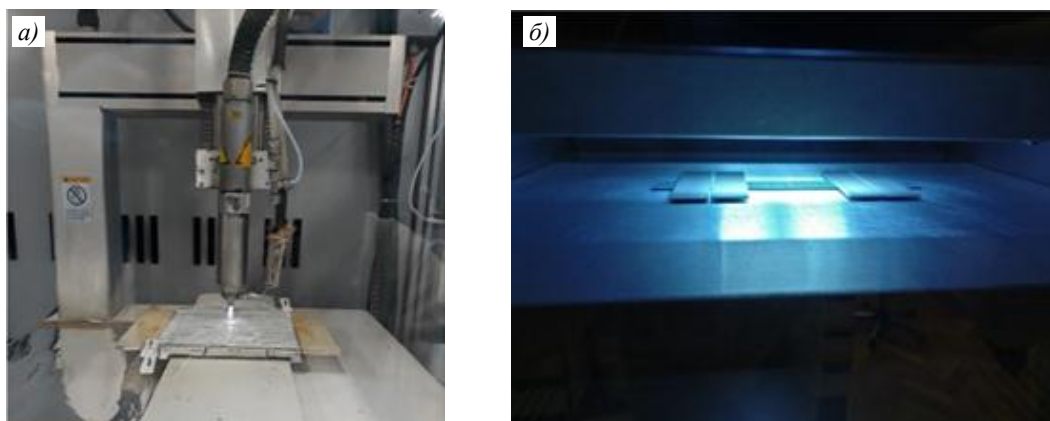
Обработка плазмой и ультрафиолетовым излучением

В работе [23] исследованы три типа композиционных материалов, армированных углеродным волокном: на основе полифениленсульфида (PPS), полиэфиримида (PEI) и полиэфирэфиркетона (PEEK). Для активации поверхности углепластика применяли три различных метода: обработка атмосферной плазмой, обработка УФ-излучением и очистка изопропанолом (в качестве контрольного способа). Обработка атмосферной плазмой значительно улучшает адгезионные свойства поверхности ПКМ на основе PPS и PEEK, увеличивая их поверхностную энергию и снижая углы смачивания. Обработка УФ-излучением также повышает прочность клеевых соединений. Однако в этом случае эффект менее выражен по сравнению с плазменной обработкой, после которой уровень данного показателя для PEEK увеличился на 110 %, для PPS – на 14 % в сравнении с контрольным способом. Отмечены увеличение содержания кислорода и образование карбонильных групп на поверхности углепластика после обработки УФ-излучением, что также способствовало улучшению адгезионных свойств исследованных материалов.

На рисунке представлено оборудование, использованное для обработки поверхностей композитов: установка атмосферной плазмы и система ультрафиолетовой обработки. Установку атмосферной плазмы (Университетский колледж Дублина, UCD) применяли для обработки поверхности углепластика на основе термопластичных матриц, таких как PEEK и PPS. Обработку проводили при оптимальных параметрах: напряжение 309 В, ток 14 А, расстояние между соплом и материалом 12,5 мм. Каждую область поверхности углепластика подвергали обработке в течение 10 с, что позволило достичь значительного увеличения адгезионных свойств. Система УФ-обработки в лаборатории Henkel Ireland представляет собой лампу с УФ-излучением (длина волны от 250 до 445 нм), что обеспечивает многослойную обработку поверхности материала. Экспозиция составила 10 с, что позволило улучшить адгезионные свойства обработанных поверхностей.

Обработка указанными методами не оказала значительного влияния на адгезионные свойства PEI, так как материал изначально обладал высокой прочностью клеевых соединений без дополнительной обработки благодаря химической совместимости с эпоксидными адгезивами [23]. Обработка атмосферной плазмой обеспечила более

выраженный эффект, но необходимо учитывать ограниченный срок его действия, так как активированные поверхности могут быстро деградировать. В результате УФ-обработки происходят более стабильные изменения молекулярной структуры, что делает этот метод перспективным для промышленного применения. Наибольшее влияние на адгезионные свойства поверхности углепластика оказывает коротковолновое излучение УФ-С, которое способствует образованию полярных функциональных групп, таких как карбонильные и гидроксильные, что улучшает смачивание поверхности адгезивами. Кроме того, УФ-облучение способствовало снижению угла смачивания и увеличению прочности клеевых соединений углепластика на основе РЕЕК и PPS при склеивании с алюминиевым сплавом [24]. Плазменная обработка с использованием аргона, азота или воздуха показала, что воздушная плазма обеспечивает наибольшее увеличение прочности при сдвиге клеевых соединений благодаря образованию amino- и гидроксильных групп на поверхности ПКМ [25].



Обработка поверхности углепластика с использованием установки атмосферной плазмы (а) и системы ультрафиолетовой обработки (б)

При выборе между обработкой поверхности углепластика коронным разрядом и плазменной обработкой нужно учитывать, что последний способ позволяет достичь более глубоких и контролируемых изменений в химическом составе поверхности ПКМ. Плазменная обработка может проводиться как при атмосферном, так и низком давлении, что улучшает гидрофильность и смачиваемость поверхности. Для плазменной обработки использовали установку, работающую при атмосферном давлении и высоком напряжении, что приводило к увеличению содержания кислорода и улучшению полярности обрабатываемой поверхности. Краевые углы смачивания уменьшились с 91 ± 2 до 36 ± 2 градусов, а прочность клеевого соединения достигала 29 ± 4 МПа. Эти результаты подтверждают, что плазменная обработка поверхности ПКМ обеспечивает более стабильные и эффективные результаты по сравнению с обработкой коронным разрядом [25].

Исследования показывают, что оба метода – плазменная и УФ-обработка – могут эффективно улучшить адгезионные свойства композитов при склеивании. Однако для достижения максимальных результатов необходимо учитывать состав материала и параметры обработки [23–26].

Метод коронного разряда

Метод коронного разряда заключается в воздействии на поверхность ПКМ ионизированного газа, создаваемого между электродами. Обычно для этого используются

такие газы, как кислород, аргон или аммиак [27]. Для обработки поверхности ПКМ применяется электрическое поле, создаваемое между высоковольтным электродом и заземленным металлическим барабаном, через который проходит полимерная пленка или другой материал. Это позволяет проводить обработку при атмосферном давлении без использования вакуумной камеры [28]. Метод коронного разряда эффективно изменяет химический состав поверхности ПКМ, повышая ее адгезионные свойства при нанесении покрытий или адгезивов без значительного воздействия на механические характеристики адгезионных соединений [29].

Метод коронного разряда используется для обработки угле- и стеклопластиков, позволяет улучшить адгезию за счет удаления загрязнений, изменения морфологии и увеличения концентрации кислорода на поверхности [28, 29]. Это повышает полярность и смачиваемость поверхности, а также прочность клеевых соединений [30]. Исследования показали, что коронный разряд активизирует химическое взаимодействие между адгезивом и субстратом [29].

Однако важно контролировать параметры процесса, чтобы избежать окисления и образования нежелательных соединений, таких как фторуглероды и оксиды, требующих дополнительной очистки [30]. Метод также ограничен размерами оборудования и требует контроля окружающей среды [31]. Тем не менее он остается востребованным благодаря простоте и низкой стоимости.

Лазерная обработка

Метод лазерной обработки основан на воздействии лазерного луча, что приводит к локальному нагреву и изменению химического состава поверхности материала в рабочей области действия прибора [32]. Этот метод используется для удаления загрязнений, модификации морфологии поверхности, улучшения электрических и механических свойств композитов [33]. Лазерную обработку можно выполнять с использованием различных типов лазеров, таких как эксимерный, ультрафиолетовый, инфракрасный или волоконный [34, 35].

Данный способ можно использовать для обработки материалов, чувствительных к температуре, так как лазеры с короткими длинами волн оказывают на полимерные материалы минимальный фототермический эффект [36]. Лазерное воздействие позволяет избирательно обрабатывать поверхности, регулируя их шероховатость и улучшая адгезионные свойства. Важными параметрами процесса являются мощность, частота, количество импульсов, расстояние до объекта и скорость, которые определяют качество воздействия лазера на обрабатываемую поверхность [34]. За счет высокой скорости процесса обеспечивается обработка лазером больших площадей поверхности ПКМ за короткое время.

Краевой угол смачивания и поверхностная энергия позволяют оценить адгезионные свойства обработанной поверхности. Чем меньше угол смачивания, тем больше способность поверхности к смачиванию адгезивом и качественнее клеевое соединение. После обработки лазером или плазмой угол смачивания значительно уменьшается, что свидетельствует об улучшении адгезии. С помощью таких методов исследований, как сессионный капельный метод, можно определить степень гидрофильности или гидрофобности, а также количественно оценить изменение поверхностной энергии обработанного композиционного материала.

Обработка пламенем

Метод обработки ПКМ пламенем заключается в использовании горелок, которые создают пламя за счет горения смеси воздуха и газа. При этом обрабатываемая

поверхность нагревается до температуры 900–1000 °С. Этот метод позволяет эффективно удалить загрязнения, изменить морфологию поверхности полимерного материала и увеличить ее смачиваемость адгезивом, улучшить адгезионные свойства клеевых соединений [37].

Эффективность метода зависит от ряда параметров: тип газа, количество проходов горелки, скорость обработки, соотношение газа и воздуха, расстояние между горелкой и поверхностью обрабатываемого образца. Например, применение пропана способствует образованию тонкого окисленного слоя на поверхности полиэтилена, в то время как газы, содержащие силан, формируют слой оксида кремния на поверхности углеродных композитов. Увеличение продолжительности воздействия пламени улучшает химическую активность поверхности материала за счет повышения концентрации карбоксильных групп [38]. Оптимизация параметров, таких как скорость обработки и количество проходов, критически важна для достижения нужного результата. Например, более медленная обработка может вызвать сильное окисление поверхности, что не всегда желательно [37].

Влияние обработки поверхности на механизмы адгезии

При выборе методов обработки поверхности ПКМ следует учитывать их влияние на механизмы, лежащие в основе процесса склеивания: механическое сцепление, адсорбция и химическое взаимодействие, диффузия и электростатическая адгезия. Эти механизмы зависят от свойств поверхности и могут быть улучшены с помощью различных методов подготовки [39, 40].

Механическое сцепление обеспечивается за счет проникновения адгезива в микротрещины и поры на поверхности ПКМ, что достигается методами зашкуривания, травления и пескоструйной обработки, которые увеличивают шероховатость. Адсорбция и химическое взаимодействие возникают за счет межмолекулярных связей – Ван-дер-Ваальса, водородных и ковалентных. Эти механизмы усиливаются методами функционализации поверхности, такими как плазменная и химическая обработка, которые способствуют образованию полярных функциональных групп на обработанной поверхности ПКМ [39, 41]. Диффузионные процессы наблюдаются, когда молекулы двух материалов проникают друг в друга, создавая слой с новыми свойствами на границе раздела. Этот процесс требует совместимости и частичной растворимости материалов и может быть активирован химической или термической обработкой. Электростатическая адгезия обусловлена передачей электронов между поверхностями и формированием двойного электрического слоя, что способствует адгезии в проводящих материалах. Однако этот механизм редко наблюдается в композитах.

Плазменная обработка, химическая функционализация и коронный разряд способствуют химическому связыванию за счет образования полярных групп, тогда как лазерная обработка и обработка пламенем улучшают как механическое сцепление, так и химическое связывание на границе «адгезив–субстрат» [42]. Эти способы в целом способствуют увеличению площади контакта адгезива с поверхностью субстрата и созданию более активных участков поверхности обработанного материала при взаимодействии с клеем [43]. В процессе химической обработки образование функциональных групп, таких как гидроксильные, карбонильные и эпоксидные, существенно повышает качество адгезии. Однако некоторые методы, такие как обработка щелочными и кислотными растворами, могут привести к образованию на поверхности ПКМ нежелательных химических продуктов, таких как кремний, фтор и сернистые соединения, которые ухудшают адгезионные свойства и требуют дополнительной обработки для их удаления [44]. В этом контексте плазменная обработка и химическая

функционализация являются предпочтительными методами, поскольку способствуют улучшению химического состава поверхности, не вызывая образования нежелательных продуктов [45].

Заключения

Из приведенных источников информации следует, что выбор методов подготовки поверхности ПКМ является критическим фактором, который напрямую влияет на механические и адгезионные свойства соединений. Изменения состояния поверхности ПКМ в ходе обработки могут касаться как топологии и текстуры, так и химического состава, что в свою очередь влияет на смачиваемость, шероховатость и поверхностную энергию материалов. Эти параметры определяют уровень прочностных характеристик адгезионных соединений. Важно правильно выбирать метод обработки поверхности для каждого типа материалов, чтобы достичь оптимального взаимодействия адгезива и субстрата при формировании клеевого соединения.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоматического формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 19.09.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
4. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
5. Исаев А.Ю., Павлюк Б.Ф., Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Балабанова О.С. Влияние модификации эпоксидных клеев холодного отверждения эластомерами на ресурсную прочность клеевых соединений // *Труды ВИАМ*. 2020. № 9 (91). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-27-34.
6. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
7. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Смирнов О.И. Влияние адгезионного грунта ЭП-0234 на свойства клеевых соединений, полученных с применением клея ВК-36 // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-39-48.
8. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Шокин Г.И., Куцевич К.Е., Попкова Е.А. Метод оценки и факторы, влияющие на качество склеивания обшивки с сотовым наполнителем в конструкции пола и интерьера воздушных судов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
9. Лобанов М.Л., Кардолина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия. Екатеринбург: Изд-во Уральск. ун-та, 2014. 200 с.
10. Анодирование изделий из сплава Д16т // ООО «ПО «АЛЬФА-МЕТАЛЛ»: офиц. сайт. URL: <https://shop.alfametal.ru/about/articles/anodirovanie-izdeliy-iz-splava-d16t/> (дата обращения: 06.07.2024).
11. Как правильно подготовить поверхность // АО «Коалиция»: офиц. сайт. URL: <https://cltn.ru/tpost/mjcuarbfl1-kak-pravilno-podgotovit-poverhnost> (дата обращения: 08.07.2024).

12. Yang G., Yang T., Yuan W., Du Y. The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites-bonded joints // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 160. P. 446–456.
13. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В., Сатдинов Р.А. Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2021. № 5. С. 177–196.
14. Buchmann C., Langer S., Filsinger J., Drechsler K. Analysis of the removal of peel ply from CFRP surfaces // *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol. 89. P. 352–361.
15. Ramaswamy K., O'Higgins R.M., Kadiyala A.K. et al. Evaluation of grit-blasting as a pre-treatment for carbon-fibre thermoplastic composite to aluminium bonded joints tested at static and dynamic loading rates // *Composites Part B: Engineering*. 2020. Vol. 185. P. 107765.
16. Gude M.R., Prolongo S.G., Ureña A. Adhesive bonding of carbon fibre/epoxy laminates: Correlation between surface and mechanical properties // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 207. P. 602–607.
17. Martínez-Landeros V.H., Vargas-Islas S.Y., Cruz-González C.E. et al. Studies on the influence of surface treatment type, in the effectiveness of structural adhesive bonding for carbon fiber reinforced composites // *Journal of Manufacturing Processes*. 2019. Vol. 39. P. 160–166.
18. Chen C., Zhang W., Li Y. et al. The Influence of Moisture Absorption Drying of Composite Materials on the Bonding Performance of the Joints // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2023. Vol. 308. P. 2200463.
19. Chitsaz D.R., Shokrieh M.M., Taheri-Behrooz F. An investigation on effects of acid etching duration on adhesive bonding of polyethylene to E-glass/epoxy composites // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2018. Vol. 85. P. 177–183.
20. Jölly I., Schlögl S., Wolfahrt M. et al. Chemical functionalization of composite surfaces for improved structural bonded repairs // *Composites Part B: Engineering*. 2015. Vol. 69. P. 296–303.
21. Алямовский А.И., Земцова Е.В., Копыл Н.И., Обьедков М.Л. Влияние различных способов подготовки поверхности углепластиков на прочностные характеристики клеевых соединений // *Космическая техника и технологии*. 2023. Т. 2. С. 54–64.
22. Tracy J., Yin Y., Yang J. et al. Environmentally assisted crack growth in adhesively bonded composite joints // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 102. P. 368–377.
23. Scarselli G., Quan D., Murphy N. et al. Adhesion Improvement of Thermoplastics-Based Composites by Atmospheric Plasma and UV Treatments // *Applied Composite Materials*. 2021. Vol. 28. P. 71–89.
24. Quan D., Deegan B., Byrne L. et al. Rapid surface activation of carbon fibre reinforced PEEK and PPS composites by high-power UV-irradiation for the adhesive joining of dissimilar materials // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. Vol. 137. P. 105976.
25. Lin J., Song C., Min J. et al. Influence of atmospheric pressure plasma treatment on the physico-chemical properties of carbon fiber composite surface and its interfacial adhesion with adhesive // *Composites Part B: Engineering*. 2020. Vol. 194. Art. 108237.
26. Баранников А.А., Судьин Ю.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Определение допустимого времени хранения полимерных композиционных материалов после обработки поверхности плазмой атмосферного давления перед склеиванием // *Труды ВИАМ*. 2022. № 5 (111). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-26-40.
27. Comyn J., Mascia L., Xiao G., Parker B.M. Corona-discharge treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1996. Vol. 16 (4). P. 301–304.
28. Подготовка поверхности пластмасс перед склеиванием // ООО «Пластинфо.ру»: офиц. сайт.. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/88/> (дата обращения: 11.07.2024).
29. Blackman B.R.K., Kinloch A.J., Watts J.F. The plasma treatment of thermoplastic fibre composites for adhesive bonding // *Composites*. 1994. Vol. 25 (5). P. 332–341.

30. Wingfield J.R.J. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1993. Vol. 13 (3). P. 151–156.
31. Goddard J.M., Hotchkiss J.H. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32 (7). P. 698–725.
32. Fischer F., Kreling S., Dilger K. Surface structuring of CFRP by using modern excimer laser sources // *Physics Procedia*. 2012. Vol. 39. P. 154–160.
33. Almuhammadi K., Yudhanto A., Lubineau G. On the anisotropic behavior of electrodes for electrical-based monitoring of CFRP laminated composites // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40 (5). P. 2061–2066.
34. Palmieri F.L., Belcher M.A., Wohl C.J. et al. Laser ablation surface preparation for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy composites // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Vol. 68. P. 95–101.
35. Zhan X., Chen S., Li Y. et al. Effect of surface cold ablation on shear strength of CFRP adhesively bonded joint after UV laser treatment // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2019. Vol. 94. P. 13–23.
36. Min J., Wan H., Carlson B.E. et al. Application of laser ablation in adhesive bonding of metallic materials: A review // *Optics and Laser Technology*. 2020. Vol. 128. Art. 106188.
37. Adhesive bonding – Science, technology and applications / ed. R.D. Adams. Woodhead Publishing Limited, 2005. 538 p.
38. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 119. P. 30–37.
39. Kinloch A.J. Adhesion and adhesives: Science and technology. Springer-Sci+Business Media, B.V., 1987. 441 p.
40. Jialanella G.L. Advances in bonding plastics // *Advances in structural adhesive bonding*. Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 237–264.
41. Baldan A. Adhesion phenomena in bonded joints // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2012. Vol. 38. P. 95–116.
42. Tao R., Alfano M., Lubineau G. Laser-based surface patterning of composite plates for improved secondary adhesive bonding // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 109. P. 84–94.
43. Prolongo S.G., Gude M.R., Del Rosario G., Ureña A. Surface pretreatments for composite joints: Study of surface profile by SEM image analysis // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010. Vol. 24 (11–12). P. 1855–1867.
44. Kanerva M., Saarela O. The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: A review // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2013. Vol. 43. P. 60–69.
45. Lee C.Y., Bae J.H., Kim T.Y. et al. Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. Vol. 75. P. 11–17.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://www.journal.viam.ru> (accessed: September 19, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.

4. Isaev A.Yu., Rubtsova E.V., Kotova E.V., Sutyagin M.N. Research of properties of glues and glue binding, made with use of modern domestic component base. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 22, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
5. Isaev A.Yu., Pavlyuk B.Ph., Petrova A.P., Lukina N.Ph., Balabanova O.S. Effect of modification of cold cured epoxy adhesives with elastomers on the resource strength of adhesive joint. *Trudy VIAM*, 2020, no. 9 (91), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 21, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-27-34.
6. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive prepregs*: textbook. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
7. Petrova A.P., Lukina N.F., Isaev A.Yu., Smirnov O.I. The effect of the adhesive primer EP-0234 on the properties of adhesive compounds obtained using adhesive VK-36. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-39-48.
8. Shershak P.V., Yakovlev N.O., Shokin G.I., Kutsevich K.E., Popkova E.A. Evaluation method and factors influencing the bonding quality between face and honey-comb cores in floor and interior aircraft panels. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
9. Lobanov M.L., Kardonina N.I., Rossina N.G., Yurovskikh A.S. *Protective coatings*. Ekaterinburg: Ural Univ. Publ. House, 2014. 200 p.
10. *Anodizing of products from alloy D16t*. Available at: <https://shop.alfametal.ru/about/articles/anodirovanie-izdeliy-iz-splava-d16t/> (accessed: July 06, 2024).
11. *How to properly prepare the surface*. Available at: <https://cltn.ru/tpost/mjcuarbf11-kak-pravilno-podgotovit-poverhnost> (accessed: July 08, 2024).
12. Yang G., Yang T., Yuan W., Du Y. The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites-bonded joints. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 160, pp. 446–456.
13. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Strelnikov S.V., Satdinov R.A. Use of atmospheric pressure plasma as a method for preparing the surface of polymer composite materials for bonding. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 5, pp. 177–196.
14. Buchmann C., Langer S., Filsinger J., Drechsler K. Analysis of the removal of peel ply from CFRP surfaces. *Composites Part B: Engineering*, 2016, vol. 89, pp. 352–361.
15. Ramaswamy K., O'Higgins R.M., Kadiyala A.K. et al. Evaluation of grit-blasting as a pre-treatment for carbon-fibre thermoplastic composite to aluminium bonded joints tested at static and dynamic loading rates. *Composites Part B: Engineering*, 2020, vol. 185, p. 107765.
16. Gude M.R., Prolongo S.G., Ureña A. Adhesive bonding of carbon fibre/epoxy laminates: Correlation between surface and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 207, pp. 602–607.
17. Martínez-Landeros V.H., Vargas-Islas S.Y., Cruz-González C.E. et al. Studies on the influence of surface treatment type, in the effectiveness of structural adhesive bonding for carbon fiber reinforced composites. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, vol. 39, pp. 160–166.
18. Chen C., Zhang W., Li Y. et al. The Influence of Moisture Absorption Drying of Composite Materials on the Bonding Performance of the Joints. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, vol. 308, p. 2200463.
19. Chitsaz D.R., Shokrieh M.M., Taheri-Behrooz F. An investigation on effects of acid etching duration on adhesive bonding of polyethylene to E-glass/epoxy composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018, vol. 85, pp. 177–183.
20. Jölly I., Schlögl S., Wolfahrt M. et al. Chemical functionalization of composite surfaces for improved structural bonded repairs. *Composites Part B: Engineering*, 2015, vol. 69, pp. 296–303.
21. Alyamovsky A.I., Zemtsova E.V., Kopyl N.I., Obyedkov M.L. Influence of various methods of surface preparation of carbon fiber reinforced plastics on the strength characteristics of adhesive joints. *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*, 2023, vol. 2, pp. 54–64.

22. Tracy J., Yin Y., Yang J. et al. Environmentally assisted crack growth in adhesively bonded composite joints. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 102, pp. 368–377.
23. Scarselli G., Quan D., Murphy N. et al. Adhesion Improvement of Thermoplastics-Based Composites by Atmospheric Plasma and UV Treatments. *Applied Composite Materials*, 2021, vol. 28, pp. 71–89.
24. Quan D., Deegan B., Byrne L. et al. Rapid surface activation of carbon fibre reinforced PEEK and PPS composites by high-power UV-irradiation for the adhesive joining of dissimilar materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, vol. 137, p. 105976.
25. Lin J., Song C., Min J. et al. Influence of atmospheric pressure plasma treatment on the physicochemical properties of carbon fiber composite surface and its interfacial adhesion with adhesive. *Composites Part B: Engineering*, 2020, vol. 194, art. 108237.
26. Barannikov A.A., Sudyin Yu.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. Determination of the permissible storage time of polymeric composite materials after surface treatment with atmospheric pressure plasma before bonding. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-26-40.
27. Comyn J., Mascia L., Xiao G., Parker B.M. Corona-discharge treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, vol. 16 (4), pp. 301–304.
28. *Preparation of plastic surfaces before gluing*. Available at: <https://plastinfo.ru/information/articles/88/> (accessed: July 11, 2024).
29. Blackman B.R.K., Kinloch A.J., Watts J.F. The plasma treatment of thermoplastic fibre composites for adhesive bonding. *Composites*, 1994, vol. 25 (5), pp. 332–341.
30. Wingfield J.R.J. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1993, vol. 13 (3), pp. 151–156.
31. Goddard J.M., Hotchkiss J.H. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32 (7), pp. 698–725.
32. Fischer F., Kreling S., Dilger K. Surface structuring of CFRP by using modern excimer laser sources. *Physics Procedia*, 2012, vol. 39, pp. 154–160.
33. Almuhammadi K., Yudhanto A., Lubineau G. On the anisotropic behavior of electrodes for electrical-based monitoring of CFRP laminated composites. *Polymer Composites*, 2019, vol. 40 (5), pp. 2061–2066.
34. Palmieri F.L., Belcher M.A., Wohl C.J. et al. Laser ablation surface preparation for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016, vol. 68, pp. 95–101.
35. Zhan X., Chen S., Li Y. et al. Effect of surface cold ablation on shear strength of CFRP adhesively bonded joint after UV laser treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, vol. 94, pp. 13–23.
36. Min J., Wan H., Carlson B.E. et al. Application of laser ablation in adhesive bonding of metallic materials: A review. *Optics and Laser Technology*, 2020, vol. 128, art. 106188.
37. *Adhesive bonding – Science, technology and applications*. Ed. R.D. Adams. Woodhead Publishing Limited, 2005, 538 p.
38. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 119, pp. 30–37.
39. Kinloch A.J. *Adhesion and adhesives: Science and technology*. Springer-Sci+Business Media, B.V., 1987, 441 p.
40. Jialanella G.L. Advances in bonding plastics. *Advances in structural adhesive bonding*. Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. 237–264.
41. Baldan A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2012, vol. 38, pp. 95–116.

42. Tao R., Alfano M., Lubineau G. Laser-based surface patterning of composite plates for improved secondary adhesive bonding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, vol. 109, pp. 84–94.
43. Prolongo S.G., Gude M.R., Del Rosario G., Ureña A. Surface pretreatments for composite joints: Study of surface profile by SEM image analysis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, vol. 24 (11–12), pp. 1855–1867.
44. Kanerva M., Saarela O. The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, vol. 43, pp. 60–69.
45. Lee C.Y., Bae J.H., Kim T.Y. et al. Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, vol. 75, pp. 11–17.

Информация об авторах

Дубровин Илья Михайлович, техник 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лопатина Марина Федоровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Ilya M. Dubrovin, Second Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Marina F. Lopatina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 09.01.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 14.01.2025.
The article was submitted 09.01.2025; approved and accepted for publication after reviewing 14.01.2025.

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-ДИМЕТИЛДИСИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛИЛЕНА

Д.В. Сидоров¹, А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹

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

Аннотация. Теоретическим методом квантовой химии выполнено исследование химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена, определены геометрические параметры и термодинамические характеристики структурных изомеров 1,2-диметилдисилена. Установлено, что реакция образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена является экзотермической и протекает самопроизвольно при температурах менее 1570 К, при этом скорость исследуемой химической реакции значительно увеличивается с уменьшением температуры.

Ключевые слова: химическая реакция, скорость, 1,2-диметилдисилен, метилсилилен, квантовая химия, термодинамические параметры

Для цитирования: Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Скорость химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87.

Scientific article

RATE OF CHEMICAL REACTION OF FORMATION OF 1,2-DIMETHYLDISILENE FROM METHYLSILYLENE

D.V. Sidorov¹, A.A. Grunin¹, A.A. Shavnev¹

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 observes a theoretical method of quantum chemistry that has been used to study the chemical reaction of 1,2-dimethyldisilene formation from methylsilylene. During the study the geometric parameters and thermodynamic characteristics of the structural isomers of 1,2-dimethyldisilene were determined. The study has defined that the reaction of 1,2-dimethyldisilene formation from methylsilylene is exothermic and occurs spontaneously at temperatures below 1570 K, at the same time the rate of the chemical reaction under study increases significantly with the decreasing of the temperature.

Keywords: chemical reaction, rate, 1,2-dimethyldisilene, methylsilylene, quantum chemistry, thermodynamic parameters

For citation: Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Rate of chemical reaction of formation of 1,2-dimethyldisilene from methylsilylene. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87.

Введение

Понимание фундаментальных основ протекания физических и химических процессов является базовой составляющей при разработке и изучении материалов, технологий их получения и переработки [1, 2].

Ранее считалось, что образование двойной связи между атомами кремния в кремнийорганических соединениях практически невозможно. Существование короткоживущих кремнийорганических соединений, содержащих двойную связь у атома кремния, доказано в экспериментальных работах, представленных в обзорах [3, 4]. В сообщении [5] описан стабильный при комнатной температуре силэтен с температурой плавления 95 °С, устойчивый в атмосфере аргона и реагирующий с кислородом воздуха. Позднее в работах [6, 7] синтезированы и изучены методами спектроскопии три новых стабильных дисилена с мезитильными органическими группами (например, 1,3,5-триметилбензена) и установлено довольно легкое взаимное превращение цис- и транс-стереоизомеров полученных соединений.

При помощи метода лазерного фотолиза в работе [8] изучали реакционную способность 1-метилсиленов с метильными, этильными, трет-бутильными, винильными, этинильными, фенильными, триметилсилильными и триметилсилилметильными группами в углеводородных растворителях. Источником метилсиленов в данной работе являлись соответствующие 1-метилсилациклобутаны, которые под действием лазерного воздействия распадались на этилен и силен с оставшейся органической группой. Установлено, что реакционная способность силена возрастает с увеличением электронодонорной и индуктивной способности заместителей у кремния, но при этом существенно зависит от пространственного расположения органических групп. В дальнейшем лазерный фотолиз использован для исследования реакционной способности более чем 30 силенов, синтезированных из кремнийорганических соединений, таких как арил-, винил-, алкинилдисиланы, силациклобутены и R-силилкетены [9, 10]. В работе [11] изучена реакционная способность 1,1-дифенил-2-неопентилсилена в различных растворителях методами лазерного флэш-фотолиза с использованием в качестве предшественника транс-1,1,3,3-тетрафенил-2,4-динопентил-1,3-дисилациклобутана. Полученный силен имел жизненный цикл ~250 мкс в сухом очищенном от примесей кислорода гексане, после чего димеризовался по механизму «голова к хвосту» со скоростью $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В той же работе установлено, что полученный 1,1-дифенил-2-неопентилсилен активно реагирует с кислородом со скоростью $\sim 6,5 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При фотолизе циклотетрасиланов в метилциклогексане обнаружены дисилены, циклотрисиланы и силилены с жизненным циклом до 50 нс [12]. Наряду с фотолизом, силилены можно получить и термическим методом [13].

По причине короткого жизненного цикла нестабильных кремнийорганических соединений с двойными связями, изучение их структуры, свойств и стабильности проводится как экспериментально, так и теоретически – при помощи неэмпирических методов квантовой химии [14]. Проведенное квантово-химическое исследование бизамещенных силенов с помощью метода с базисным набором B3Lyp/cc-pVDZ показало, что эффект обратной поляризации π -электронов может быть использован для повышения кинетической стабильности силенов изогнутой пространственной структуры [15]. Эффект поляризации заряда по направлению к кремнию π -донорными заместителями у атома углерода также описан в работе [16]. В исследовании [17] по стабилизации молекул силабензолов методом с базисным набором B3Lyp/6-31+G(d, p) показано уменьшение частично положительно заряженного кремния за счет π -электронов от орто- и пара-заместителей, таких как аминогруппы. Так, в случае 2,4,6-триаминозамещения в силабензоле преобладают цвиттер-ионные резонансные структуры, которые придают кремнию

отрицательный заряд и стабильность такого силабензола как в виде мономера, так и в виде димера. Присоединение воды и кинетику растворения непредельных соединений кремния исследовали методом с базисным набором B3Lyp/6-31G(d) в работе [18]. Установлено также, что полярность силена можно использовать для прогнозирования кинетической стабильности по отношению к присоединению нуклеофильных групп. Исследование механизмов циклоприсоединения ацетиленов к силенам и гермену проводили теоретическими методами B3Lyp/6-311 + G(d, p) и CCSD/6-311 + G(d, p) в работе [19].

Следует отметить, что теоретическое обсуждение стабильности молекулы метилсилилена по сравнению с силэтиленом длится на протяжении нескольких десятилетий [20]. Рассматривается также вопрос о наиболее энергетически выгодных синглетных и триплетных состояниях силиленов. Характерным (по сравнению с карбенами) является основное синглетное состояние для силиленов. Этот факт объяснен в работе [21], в которой связывают преобразование из σ^2 -конфигурации нижнего синглета в σ , π -конфигурацию нижнего триплета с увеличением одноэлектронной энергии за счет перехода неспаренного электрона с s -орбитали (для всех нелинейных силиленов) на свободную p -орбиталь. При этом наблюдается уменьшение двухэлектронной энергии за счет разделения неспаренных электронов при переходе от синглета к триплету. Для образования триплетных карбенов и их аналогов (в том числе силиленов) необходимо продвижение электрона из s^2p^2 -конфигурации основного электронного состояния в sp^3 -конфигурацию, тогда как образование синглетного состояния этого не требует. В теоретической работе [22] предсказано триплетное основное состояние для соединения $(t\text{-Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}$. Позднее в работе [23] уточненным методом функционала плотности (DFT) показано, что три-третбутилсилил(триизопропилсилил)силилен и ди(триизопропил)силилен имеют синглетное основное состояние, тогда как трет-трибутилсилилсилилен – триплетное. Для четырехчленных циклосилиленов установлено синглетное состояние при теоретическом исследовании их химической стабильности [24]. Относительно новое сравнение [25] синглетных и триплетных состояний для силилена и карбена выполнено на уровне теории статической электронной корреляции (CASSCF) с использованием больших гауссовских базисных наборов, включающих функции f -типа. Результаты расчетов показывают, что триплетное состояние для карбена более энергетически выгодно на 42 кДж/моль, по сравнению с синглетным. Для силилена ситуация обратная – энергия триплетного состояния выше синглетного на 84 кДж/моль. Объяснением служит то, что помимо граничных электронов на синглет-триплетный барьер влияют остоновые электроны и энергия ядерного отталкивания. В расчете, представленном в работе [26], показано, что синглет-триплетная энергетическая щель и энергетическая щель между верхней занятой и нижней свободной орбиталями уменьшаются при увеличении нуклеофильности функциональной группы. Для оценки влияния заместителей на реакционную способность силиенов в работе [27] проведен теоретический анализ реакций димеризации силиенов, изомеризации силилена в силены. Установлено, что положение заместителя имеет решающее значение для полярности связи C–Si, а также реакционной способности силиенов. Димеризация силиенов протекает по радикальному пути, а наличие π -донорных заместителей обеспечивает лучшую стабилизацию молекулы. В работе [28] исследовали равновесную смесь, состоящую из тетрасилилдисилена и его изомерного бис(силил)силилена – первого изолированного силилена этого типа. Высокая реакционная способность полученного силилена продемонстрирована на реакциях присоединения водорода и аммиака.

В процессе термического распада кремнийорганических соединений, таких как циклические и линейные алкилсиланы и алкилхлорсиланы, образуется метилсилилен, который в дальнейшем может участвовать в реакциях радикального присоединения [29]. В частности, две молекулы метилсилилена, представляющие собой бирадикалы, при присоединении друг к другу могут образовать соединение с двойной связью между

атомами кремния (1,2-диметилдисилен). Метилсилилен также обнаружен в результате взаимодействия кремния и метана [30]. При изучении изомеров в системе «метилсилилен–силаэтилен–силлилкарбен» установлено, что наиболее стабильным является метилсилилен [31, 32]. В связи с отсутствием в научно-технической литературе данных об образовании 1,2-диметилдисилена из метилсилилена представляет интерес исследование данной химической реакции при помощи теоретического метода квантовой химии.

Материалы и методы

Оптимизация пространственного расположения атомов и расчет геометрических параметров молекул метилсилилена, цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена выполнены неэмпирическим методом квантовой химии по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2). В качестве расчетного базиса использован функционал Маклина–Чандлера (6-311G) с добавлением функций диффузионных и поляризационных составляющих. Вычисления для вышеперечисленных химических соединений проводили в синглетном квантовом состоянии до достижения стационарных точек, характеризующихся отсутствием мнимых частот и минимумом электронной энергии. Термодинамические параметры также определены на уровне теории с базисным набором MP2/6-311 + G(d, p).

Поиск структуры переходного состояния проводили путем изменения значений длин связей и углов между атомами в процессе превращения цис-1,2-диметилдисилена в транс-1,2-диметилдисилен. Оптимизация найденной структуры переходного состояния и расчет термодинамических характеристик проведен вышеуказанным теоретическим методом квантовой химии.

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

Результаты и обсуждение

Образование молекулы 1,2-диметилдисилена, содержащей двойную связь между атомами кремния, происходит из двух молекул метилсилилена по химической реакции (1). При сближении в пространстве молекул метилсилилена отсутствует переходное состояние, в отличие от химической реакции образования силаэтилена из метилсилана [33]:



Строение 1,2-диметилдисилена предопределяет возможность существования его структурных изомеров, таких как цис-1,2-диметилдисилен и транс-1,2-диметилдисилен. На рис. 1 представлены структурные формулы этих изомеров.

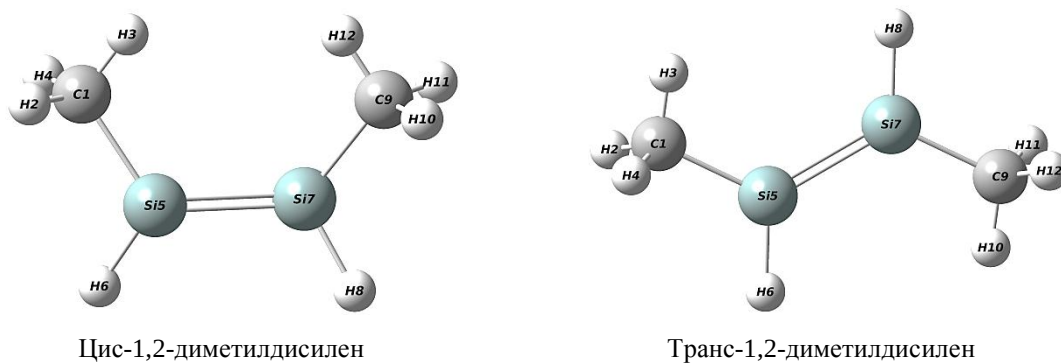


Рис. 1. Структурные формулы изомеров 1,2-диметилдисилена

Геометрические параметры цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена, вычисленные методом квантовой химии по теории MP2/6-311+G(d, p), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Геометрические параметры структуры изомеров 1,2-диметилдисилена при температуре 298 К

Геометрические параметры	Значения параметров для	
	цис-1,2-диметилдисилена	транс-1,2-диметилдисилена
Длина связи C1–Si5, нм	0,1883	0,1881
Длина связи Si5–Si7, нм	0,2168	0,2167
Длина связи C1–H2, нм	0,1093	0,1093
Длина связи Si5–H6, нм	0,1477	0,1478
Угол H3–C1–H4, градус	108,4	108,5
Угол C1–Si5–Si7, градус	121,6	121,5
Угол C1–Si5–H6, градус	113,1	113,3
Угол C1–Si5–Si7–C9, градус	33,8	180,0

Видно, что геометрически структуры изомеров отличаются незначительно для длины связей: кремний–углерод, кремний–кремний и кремний–водород. Основное отличие заключается в значении двугранного (диэдрального) угла C1–Si5–Si7–C9, который составляет 33,8 градуса для цис-1,2-диметилдисилена и 180 градусов для транс-1,2-диметилдисилена.

Для оценки термодинамических параметров протекания химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилана при разных температурах определены изменения полной электронной энергии (ΔE), энтальпии (ΔH), энергии Гиббса (ΔG) и энтропии (ΔS). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение термодинамических характеристик химической реакции образования 1,2-диметилдисилена при разных температурах

Продукт реакции	ΔE	ΔH	ΔG	$\Delta S,$
	кДж/моль			Дж/(моль · К)
При температуре 298 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	–237,93	–240,41	–191,66	–163,49
Транс-1,2-диметилдисилен	–237,95	–240,42	–191,58	–163,82
При температуре 1000 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	–224,80	–233,11	–81,06	–152,04
Транс-1,2-диметилдисилен	–224,81	–233,12	–80,77	–152,35
При температуре 2500 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	–189,94	–210,73	135,63	–138,54
Транс-1,2-диметилдисилен	–189,97	–210,75	136,39	–138,86

Представленные в табл. 2 результаты расчета изменения полной электронной энергии и энтальпии при образовании цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена имеют отрицательные значения, что свидетельствует о выделении тепла в ходе данных химических реакций. При этом с повышением температуры тепловой эффект снижается. Сравнение полученных значений изменения термодинамических характеристик для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена показывает

незначительную разницу при одной и той же температуре. Анализируя изменение энергии Гиббса, можно сделать вывод, что химические реакции протекают самопроизвольно при температурах 298 и 1000 К, тогда как при температуре 2500 К их протекание затруднительно. Если допустить, что изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры изменяется линейно, то графическим методом можно установить температуру 1570 К, ниже которой реакции протекают самопроизвольно.

Для расчета скорости химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена использованы математические формулы [34, 35] для константы равновесия K и константы скорости k , выраженные через изменение энергии Гиббса.

Константа равновесия вычислена по уравнению (2) через величину изменения энергии Гиббса:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (2)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса; R – газовая постоянная; T – температура.

Скорость протекания химической реакции рассчитана по уравнению

$$k = \frac{k_b T}{h} K, \quad (3)$$

где k_b – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Полученные значения констант равновесия и скоростей образования изомеров 1,2-диметилдисилена из метилсилилена представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант равновесия и скоростей образования изомеров 1,2-диметилдисилена из метилсилилена при разных температурах

Температура, К	Значения параметров для			
	цис-1,2-диметилдисилена		транс-1,2-диметилдисилена	
	K	k , см ³ /(молекула·с)	K	k , см ³ /(молекула·с)
298	$3,94 \cdot 10^{33}$	$2,44 \cdot 10^{46}$	$3,82 \cdot 10^{33}$	$2,37 \cdot 10^{46}$
1000	$1,72 \cdot 10^4$	$3,57 \cdot 10^{17}$	$1,66 \cdot 10^4$	$3,45 \cdot 10^{17}$
2500	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$7,63 \cdot 10^{10}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$7,36 \cdot 10^{10}$

Полученные значения из табл. 3 можно использовать для определения скорости исследуемой химической реакции по уравнению Аррениуса (4), расчета предэкспоненциального множителя A и энергии активации (E_a):

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (4)$$

Проведение расчетов в температурных пределах от 1000 до 2500 К позволяет вывести уравнения (5) и (6) скоростей образования цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена соответственно:

$$k = 2,7286 \cdot 10^6 e^{\frac{212819}{RT}}, \quad (5)$$

$$k = 2,6277 \cdot 10^6 e^{\frac{212839}{RT}}. \quad (6)$$

Из полученных математических формул за энергию активации химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена можно принять значение $-212,8$ кДж/моль. Отрицательное значение энергии активации связано с тем, что данная химическая реакция является экзотермической. На рис. 2 представлена температурная зависимость логарифма скорости реакции образования 1,2-диметилдисилена. Из-за близких значений для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена кривые скоростей сливаются на данном рисунке, а рассчитанные значения практически совпадают со значениями по выведенным уравнениям, за исключением значения при температуре 298 К, отклонение которого составляет $\sim 6\%$. Обозначено также граничное значение для начала самопроизвольного протекания реакции, исходя из отрицательного значения изменения энергии Гиббса. Из полученных графических данных видно, что скорость протекания исследуемой химической реакции увеличивается с уменьшением температуры.

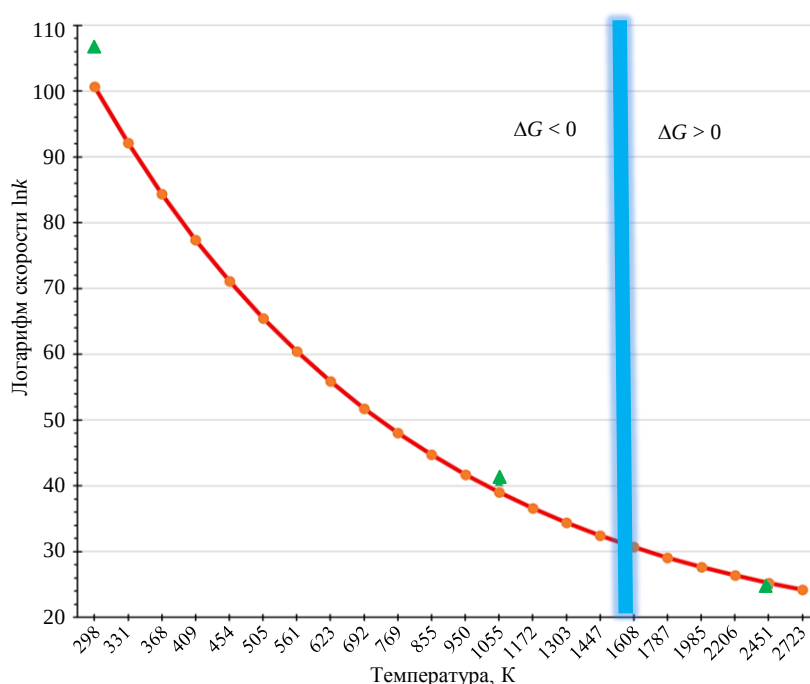


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма скорости реакции образования 1,2-диметилдисилена (▲ — рассчитанные значения)

В связи с тем, что полученные значения полной электронной энергии для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена имеют разницу не более $0,02$ кДж/моль, а скорость их образования сопоставима, можно сделать вывод об их одновременном образовании из метилсилилена в одинаковых количествах. В дальнейшем для упрощения расчетов предлагается принять одинаковые значения полной электронной энергии для цис- и транс-изомера. Следует отметить, что в химии углеводородов энергетически более выгодна транс-форма изомеров. Для количественного определения высоты энергетического барьера, необходимого для перехода цис-1,2-диметилдисилена в транс-1,2-диметилдисилена, проведено сканирование изменения полной электронной энергии при изменении двугранного (диэдрального) угла $C1-Si5-Si7-C9$. Сканирование проведено начиная со значения $33,8$ градуса двугранного угла $C1-Si5-Si7-C9$, характерного для стационарного состояния транс-1,2-диметилдисилена, до угла 180 градусов для цис-1,2-диметилдисилена. По результатам сканирования обнаружена структура переходного состояния (значение $55,6$ градуса двугранного угла $C1-Si5-Si7-C9$) с характерной

единственной мнимой частотой. Используя оптимизацию найденной структуры переходного состояния методом MP2/6-311 + G(d, p), определены термодинамические характеристики при разных температурах. На рис. 3 в графическом виде представлены изменение полной электронной энергии для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен и оптимизированная структура переходного состояния.

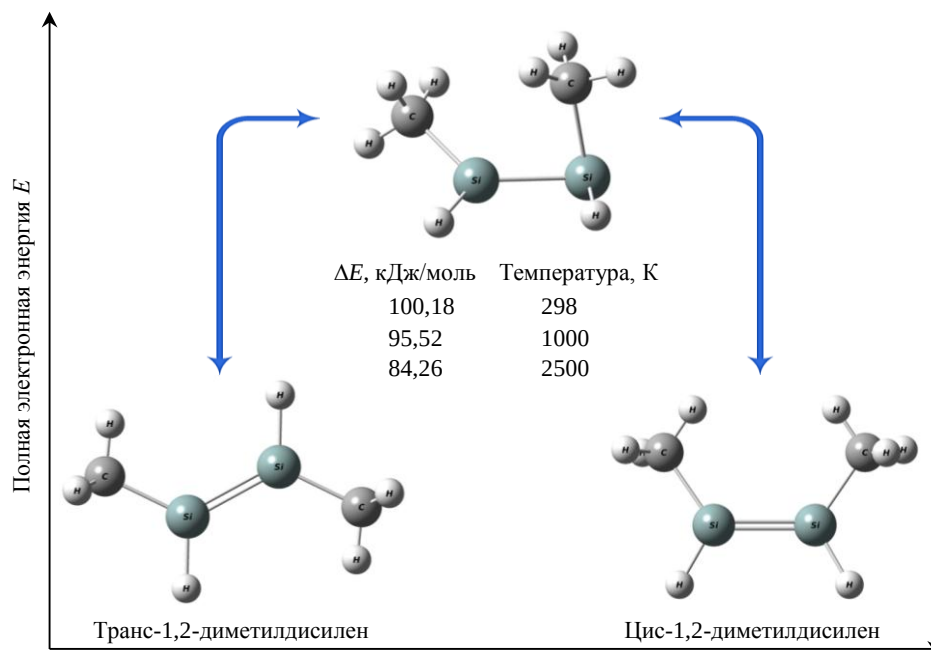


Рис. 3. Изменение полной электронной энергии для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен

Исходя из полученных данных видно, что высота энергетического барьера, рассчитанная на основе изменения электронной энергии, составляет 100,18 кДж/моль при температуре 298 К и 84,26 кДж/моль при температуре 2500 К. Процесс транс-цис-перехода является эндотермическим, т. е. при повышении температуры требуется большее количество энергии для такого перехода. Изменение энергии Гиббса также увеличивается с ростом температуры и имеет значение >104 кДж/моль, что позволяет сделать вывод о невозможности самопроизвольной цис-транс-изомеризации 1,2-диметилдисилена.

Заключения

Методом квантовой химии проведено исследование химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена, в ходе которой возможно существование структурных изомеров в виде цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена.

На основе рассчитанных термодинамических характеристик установлено, что реакция образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена является экзотермической и протекает самопроизвольно при температурах <1570 К. Скорость исследуемой химической реакции значительно увеличивается с уменьшением температуры, энергия активации в количественном выражении составляет около $-212,8$ кДж/моль.

Выявлено, что образование изомеров 1,2-диметилдисилена происходит в одинаковых количествах с высокой скоростью. Высота энергетического барьера для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен составляет 100,18 кДж/моль при температуре 298 К и 84,26 кДж/моль при температуре 2500 К.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Хмелева К.М., Заварзин С.В., Козлов И.А., Лонский С.Л. Влияние термической обработки на характеристики алюмоцинковых покрытий, полученных методом ХГН // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.
2. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
3. Avakyan V.G., Guselnikov S.L., Guselnikov L.E. Classical planar doubly bonded Si-substituted silenes – a boundary system between olefins and heavier group 14 analogs geometric and electronic structures, rotational barriers about the Si=C double bond, and comparison with the analogs and isoelectronic phosphenes, further evidence against C-ylides of silicon // *Journal of organometallic chemistry*. 2003. Vol. 686. P. 257–271.
4. Gusel'nikov L., Nametkin N. Formation and properties of unstable intermediates containing multiple p-p bonded group 4B metals // *Chemical reviews*. 1979. Vol. 79. P. 529–577.
5. Brok A., Abdesaken F., Gutekunst B., etc. A solid silaethene: isolation and characterization // *Journal of the chemical society, chemical communications*. 1981. Vol. 110. P. 3877–3923.
6. West R. The disilenes: chemistry of silicon-silicon double bonds // *Pure apply chemistry*. 1984. Vol. 56. P. 163–173.
7. West R. Chemistry of the silicon-silicon double bond // *Angewandte chemie*. 1987. Vol. 26. P. 1201–1211.
8. Leigh W., Boukherroub R., Kerst K. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. Resonance, inductive, and steric effects of substituents at silicon on the reactivity of simple 1-methylsilenes // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120. P. 9504–9512.
9. Baines K. Brook silenes: inspiration for a generation // *Chemical communication*. 2013. Vol. 49. P. 6366–6369.
10. Morkin T., Leigh W. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond // *Accounts of Chemical Research*. 2001. Vol. 34. P. 129–136.
11. Owens T., Grinyer J., Leigh W. Direct detection of 1,1-diphenyl-2-neopentylsilene and the effects of solvent polarity on its reactivity with nucleophiles // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 2307–2318.
12. Shizuka H., Murata K., Aray Y. et al. Photolysis of cyclotetrasilanes // *Journal of the chemical society, Faraday transactions*. 1989. Vol. 85. P. 2369–2379.
13. Чернышев Е.А., Комаленкова Н.Г. Генерирование и реакции силенов в газовой фазе // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. С. 918–930.
14. Fischer R., Power P. π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: developments in the new millennium // *Chemical reviews*. 2010. Vol. 110. P. 3877–3923.
15. Cheng M., Chu S. Bonding pattern continuum from covalent to dative carbon-silicon bonds for substituted silenes: a theoretical study // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 3746–3752.
16. Ottoson H. Zwitterionic Silenes: Interesting goals for synthesis? // *Chemistry – A European journal*. 2003. Vol. 9. P. 4144–4155.
17. El-Nahas A., Johansson M., Ottosson H. Reverse Si–C bond polarization as a means for stabilization of silabenzenes: a computational investigation // *Organometallics*. 2003. Vol. 22. P. 5556–5566.
18. Bendikov M., Quadt S., Rabin O. et al. Addition of nucleophiles to silenes. A theoretical study of the effect of substituents on their kinetic stability // *Organometallics*. 2002. Vol. 21. P. 3930–3939.
19. Pavelka L., Hanson M., Staroverov V. et al. Mechanism of the addition of alkynes to silenes and germenes: a density functional study // *Canadian journal of chemistry*. 2014. Vol. 93. P. 132–142.

20. Gaspar P., West R. Silylenes // *PATAI's chemistry of functional groups*. John Wiley&Sons, 1998. P. 2463–2568.
21. Kutzelnigg W. Chemical bonding in higher main group elements // *Angewandte chemie*. 1984. Vol. 23. P. 272–295.
22. Holthausen M., Koch W., Apeloig Y. Theory predicts triplet ground-state organic silylenes // *Journal of the American chemical society*. 1999. Vol. 121. P. 2623–2624.
23. Yoshida M., Tomaoki N. DFT study on triplet ground state silylenes revisited: the quest for the triplet silylene must go on // *Organometallics*. 2002. Vol. 21. P. 2587–2589.
24. Ayoubi-Chianeh M., Kassae M. Stable four-membered cyclosilylenes at theoretical levels // *Journal of the Chinese chemical society*. 2021. Vol. 68. P. 541–550.
25. Apeloig Y., Pauncz R., Karni M. et al. Why is methylene a ground state triplet while silylene is a ground state singlet? // *Organometallics*. 2003. Vol. 22. P. 3250–3256.
26. Ayoubi-Chianeh M. Theoretical study of new stable triplet silylenes // *Silicon*. 2022. Vol. 14. P. 8965–8969.
27. Kizhuvedath A., Mallikasseri J., Mattew J. Electronic effects of substituents on the reactivity of silenes: a computational analysis // *Structural chemistry*. 2024. Vol. 35. P. 119–133.
28. Reiter D., Holzner R., Porzelt A. et al. Disilene–silylene interconversion: a synthetically accessible acyclic bis(silyl)silylene // *Chemical reviews*. 2019. Vol. 141. P. 13536–13546.
29. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A. Rates of formation of silaethylene and the methyl and silyl radicals by the pyrolysis of methylsilane // *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2024. Vol. 56. P. 554–559.
30. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study // *Chemistry – A European journal*. 2002. Vol. 8. P. 4383–4391.
31. Gordon M. The methylsilylene–silaethylene–silylcarbene isomerization // *Chemical physics letters*. 1978. Vol. 54. P. 9–13.
32. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Грунин А.А., Шавнев А.А. Структурная изомеризация системы «метилсилилен–силаэтилен–силкарбен» // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.
33. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силаэтилена из метилсилана // *Труды ВИАМ*. 2022. № 9 (115). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
34. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2015. 335 p.
35. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.

References

1. Kablov E.N., Khmeleva K.M., Zavarzin S.V., Kozlov I.A., Lonskii S.L. The effect of heat treatment on the characteristics of aluminium-zinc coatings obtained by the cold spray method. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.
2. Kablov E.N., Shuldeshov E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
3. Avakyan V.G., Guselnikov S.L., Guselnikov L.E. Classical planar doubly bonded Si-substituted silenes – a boundary system between olefins and heavier group 14 analogs geometric and electronic structures, rotational barriers about the Si=C double bond, and comparison with the analogs and isoelectronic phosphenes, further evidence against C-ylides of silicon. *Journal of organometallic chemistry*, 2003, vol. 686, pp. 257–271.

4. Gusel'nikov L., Nametkin N. Formation and properties of unstable intermediates containing multiple p-p bonded group 4B metals. *Chemical reviews*, 1979, vol. 79, pp. 529–577.
5. Brok A., Abdesaken F., Gutekunst B. et al. A solid silaethene: isolation and characterization. *Journal of the chemical society, chemical communications*, 1981, vol. 110, pp. 3877–3923.
6. West R. The disilenes: chemistry of silicon-silicon double bonds. *Pure apply chemistry*, 1984, vol. 56, pp. 163–173.
7. West R. Chemistry of the silicon-silicon double bond. *Angewandte chemie*, 1987, vol. 26, pp. 1201–1211.
8. Leigh W., Boukherroub R., Kerst K. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. Resonance, inductive, and steric effects of substituents at silicon on the reactivity of simple 1-methylsilenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, pp. 9504–9512.
9. Baines K. Brook silenes: inspiration for a generation. *Chemical communication*, 2013, vol. 49, pp. 6366–6369.
10. Morkin T., Leigh W. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 34, pp. 129–136.
11. Owens T., Grinyer J., Leigh W. Direct detection of 1,1-diphenyl-2-neopentylsilene and the effects of solvent polarity on its reactivity with nucleophiles. *Organometallics*, 2005, vol. 24, pp. 2307–2318.
12. Shizuka H., Murata K., Aray Y. et al. Photolysis of cyclotetrasilanes. *Journal of the chemical society, Faraday transactions*, 1989, vol. 85, pp. 2369–2379.
13. Chernyshev E.A., Komalenkova N.G. Generation and reactions of silenes in the gas phase. *Uspekhi khimii*, 1990, vol. 59, pp. 918–930.
14. Fischer R., Power P. π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: developments in the new millennium. *Chemical reviews*, 2010, vol. 110, pp. 3877–3923.
15. Cheng M., Chu S. Bonding pattern continuum from covalent to dative carbon-silicon bonds for substituted silenes: a theoretical study. *Organometallics*, 2005, vol. 24, pp. 3746–3752.
16. Ottoson H. Zwitterionic Silenes: Interesting goals for synthesis? *Chemistry – A European journal*, 2003, vol. 9, pp. 4144–4155.
17. El-Nahas A., Johansson M., Ottosson H. Reverse Si–C bond polarization as a means for stabilization of silabenzenes: a computational investigation. *Organometallics*, 2003, vol. 22, pp. 5556–5566.
18. Bendikov M., Quadt S., Rabin O. et al. Addition of nucleophiles to silenes. A theoretical study of the effect of substituents on their kinetic stability. *Organometallics*, 2002, vol. 21, pp. 3930–3939.
19. Pavelka L., Hanson M., Staroverov V. et al. Mechanism of the addition of alkynes to silenes and germenes: a density functional study. *Canadian journal of chemistry*, 2014, vol. 93, pp. 132–142.
20. Gaspar P., West R. Silylenes. *PATAI's chemistry of functional groups*. John Wiley&Sons, 1998, pp. 2463–2568.
21. Kutzelnigg W. Chemical bonding in higher main group elements. *Angewandte chemie*, 1984, vol. 23, pp. 272–295.
22. Holthausen M., Koch W., Apeloig Y. Theory predicts triplet ground-state organic silylenes. *Journal of the American chemical society*, 1999, vol. 121, pp. 2623–2624.
23. Yoshida M., Tomaoki N. DFT study on triplet ground state silylenes revisited: the quest for the triplet silylene must go on. *Organometallics*, 2002, vol. 21, pp. 2587–2589.
24. Ayoubi-Chianeh M., Kassae M. Stable four-membered cyclosilylenes at theoretical levels. *Journal of the Chinese chemical society*, 2021, vol. 68, pp. 541–550.
25. Apeloig Y., Pauncz R., Karni M. et al. Why is methylene a ground state triplet while silylene is a ground state singlet? *Organometallics*, 2003, vol. 22, pp. 3250–3256.
26. Ayoubi-Chianeh M. Theoretical study of new stable triplet silylenes. *Silicon*, 2022, vol. 14, pp. 8965–8969.
27. Kizhuvedath A., Mallikasseril J., Matthew J. Electronic effects of substituents on the reactivity of silenes: a computational analysis. *Structural chemistry*, 2024, vol. 35, pp. 119–133.

28. Reiter D., Holzner R., Porzelt A. et al. Disilene–silylene interconversion: a synthetically accessible acyclic bis(silyl)silylene. *Chemical reviews*, 2019, vol. 141, pp. 13536–13546.
29. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A. Rates of formation of silaethylene and the methyl and silyl radicals by the pyrolysis of methylsilane. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2024, vol. 56, pp. 554–559.
30. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study. *Chemistry – A European journal*, 2002, vol. 8, pp. 4383–4391.
31. Gordon M. The methylsilylene–silaethylene–silylcarbene isomerization. *Chemical physics letters*, 1978, vol. 54, pp. 9–13.
32. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Grunin A.A., Schavnev A.A. Structure isomerization of system «methylsilylene–silaethylene–silylcarbene». *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.
33. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
34. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2015, 335 p.
35. Chorkendorf I., Naimantsvedreit H. *Modern catalysis and chemical kinetics*. Dolgoprudny: Intellekt, 2010, 504 p.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Andrey A. Shavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.01.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.01.2025.
 The article was submitted 09.01.2025; approved and accepted for publication after reviewing 13.01.2025.

Научная статья

УДК 620.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-88-98

ИССЛЕДОВАНИЕ АБРАЗИВНОГО ИЗНАШИВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО СПЛАВА НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ БЕЗЭЛЕКТРОЛИЗНОГО БОРИРОВАНИЯ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Г.С. Севальнев¹, А.А. Красуля²

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 им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; bauman@bmstu.ru

Аннотация. Проведены исследования микроструктуры, фазового состава и стойкости чугуна марки Ni-Resist (Нирезист) к абразивному изнашиванию без обработки и после низкотемпературного безэлектrolизного борирования. По результатам исследования установлено, что борирование с применением экспериментального состава позволило сформировать диффузионный слой с твердостью до 1800 HV 0,1 и позволит повысить абразивную стойкость при угле атаки 30 градусов, при этом увеличение угла атаки до 60 и 90 градусов приводит к снижению абразивной стойкости.

Ключевые слова: сплав на железной основе, коррозионностойкий чугун Ni-Resist (Нирезист), борирование, твердость, износостойкость, абразивная стойкость, угол атаки

Для цитирования: Севальнев Г.С., Красуля А.А. Исследование абразивного изнашивания высокоуглеродистого сплава на железной основе с повышенным содержанием никеля после безэлектrolизного борирования при пониженной температуре // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-88-98.

Scientific article

STUDY OF ABRASIVE WEAR OF HIGH-CARBON IRON-BASED ALLOY WITH INCREASED NICKEL CONTENT AFTER ELECTROLESS BORIDING AT LOW TEMPERATURE

G.S. Sevalnev¹, A.A. Krasulya²

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

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)», Moscow, Russia; bauman@bmstu.ru

Abstract. In the article the microstructure, phase composition and resistance of Ni-Resist cast iron to abrasive wear without treatment and after low-temperature electrolysis-free boriding were studied. The results of the study showed that boriding using the experimental composition made it possible to form a diffusion layer with a hardness of up to 1800 HV 0,1, to increase abrasive resistance at an attack angle of 30°, while increasing the attack angle to 60 and 90° has led to a decrease in abrasive resistance.

Keywords: iron-based alloy, corrosion-resistant cast iron Ni-Resist, boriding, hardness, wear resistance, abrasion resistance, angle of attack

For citation: Sevalnev G.S., Krasulya A.A. Study of abrasive wear of high-carbon iron-based alloy with increased nickel content after electroless boriding at low temperature. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-88-98.

Введение

Современное оборудование для нефтедобычи – одно из наиболее дорогостоящих из-за сложного комплекса эксплуатационных условий, возникающих в процессе его работы, в частности, для деталей рабочих органов электроцентробежных насосов. К таким условиям можно отнести коррозионное воздействие агрессивных сред при извлечении и перекачке нефтяного сырья, неравномерное распределение давления и возникновение кавитации в рабочем пространстве, а также эрозионное воздействие твердых частиц на поверхности рабочего колеса и направляющего аппарата [1–3].

С точки зрения эффективности применения, а также ввиду высокого комплекса механических и триботехнических характеристик для подобного рода задач широкое применение нашли комплексно-легированные коррозионностойкие стали аустенитного и аустенито-мартенситного классов [4–9]. Однако ввиду необходимости работы в экстремальных условиях при контакте с коррозионно-агрессивными средами, кавитации, а также в условиях дефицита смазки, детали из данных сталей преждевременно разрушаются, что снижает ресурс узлов насосных агрегатов для нефтедобычи. Дополнительное ограничение накладывает также требование по высокой технологичности материала при изготовлении рабочих деталей центробежных насосов, таких как рабочие колеса и направляющие аппараты. Для их изготовления широко применяется чугун марки Ni-Resist (далее – Нирезист) в связи с его высокой коррозионной стойкостью в условиях агрессивных сред [3]. Высокая степень легированности, в особенности никелем, способствует образованию стабильной аустенитной структуры чугуна и вносит существенный вклад в устойчивость к коррозии и окислению.

Рабочие колеса и направляющие аппараты электроцентробежных насосов для нефтедобычи изготавливают из литого чугуна марки Нирезист и в большинстве случаев не подвергают последующему упрочнению путем термической или других видов обработки. Низкие значения твердости чугуна (180–260 HV1) и необходимость постоянной работы в условиях абразивного изнашивания в среде продуктов нефтеперекачки и агрессивных сред активно снижают ресурс конечного изделия, даже несмотря на формирование свободного графита, приводящего к повышению антифрикционных характеристик. Для повышения износо- и коррозионной стойкости детали из чугуна марки Нирезист (тип 1) предлагается подвергать ее химико-термической обработке – борированию, обеспечивающему повышение износо- и абразивостойкости, а также стойкости к коррозионно-агрессивным средам [10]. В зависимости от требований к поверхности и толщине диффузионного слоя для насыщения поверхности бором можно использовать как низкотемпературную, так и высокотемпературную обработку [10–13].

Одно из основных требований, которое предъявляется к материалам для деталей электроцентробежных насосов, – низкая магнитная проницаемость. При высоких температурах химико-термической и термической обработок ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$) в структуре чугуна марки Нирезист увеличивается объемная доля магнитной мартенситной фазы, что негативно отражается на эксплуатации в условиях агрессивных сред [14]. Учитывая данный факт, предлагается проводить процесс борирования при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда стабильность аустенитной структуры сохраняется без полиморфного превращения и перекристаллизации, ввиду чего исключается протекание мартенситного превращения. Следует отметить, что одним из наиболее подверженных износу абразивными частицами участков рабочего колеса и направляющего аппарата являются лопасти, которые

в зависимости от конфигурации расположены под разными углами к центральному диаметру детали, что накладывает дополнительные ограничения по применению технологий упрочнения методом жидкостного электролизного борирования.

Известно, что технология борирования обеспечивает высокую поверхностную твердость, за счет чего она достаточно эффективна при поверхностном абразивном износе [10, 11]. Однако при абразивном износе в потоке агрессивной среды данная технология может не обеспечить требуемого эффекта, так как этот вид износа имеет сложный характер, представляющий собой сочетание как поверхностного абразивного износа, так и ударного абразивного воздействия частиц, находящихся в потоке. В условиях такого износа уровень динамического воздействия и макрорельеф поверхности трения в первую очередь определяются ориентацией газоабразивного потока к этой поверхности, или так называемым углом атаки, т. е. углом наклона вектора скорости абразивной частицы к поверхности [15].

При внедрении абразивной частицы в поверхностный слой в условиях удара происходит деформирование приконтактной зоны, вследствие чего в этом слое возникает неоднородное напряженно-деформированное поле с переменной границей [16]. Поэтому цель данной работы – анализ исследования абразивной стойкости при разных углах атаки боридных слоев на образцах из чугуна Нирезист (тип 1) после жидкостного борирования при пониженной температуре.

Материалы и методы

В качестве материала для исследования использовали образцы из чугуна марки Нирезист (тип 1) диаметром $\varnothing 50$ и толщиной 5 мм. Усредненный химический состав материала образцов следующий [14]:

Элемент	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe
Содержание элементов, % (по массе)	2,5	2,1	1,0	1,9	15,0	6,5	Остальное

Борирование проводили при температуре 700 °С с выдержкой 10 ч в экспериментальном расплаве на основе тетрафторбората калия и оксида бора с добавкой борсодержащих компонентов (карбид бора и т. п.) с высокой концентрацией борсодержащего вещества.

Металлографический анализ структуры чугуна марки Нирезист после упрочняющей термической обработки проводили на оптическом инвертированном микроскопе при увеличении $\times 1000$.

Исследование распределения микротвердости осуществляли по толщине борированного слоя и в сердцевине образцов по методу Виккерса при нагрузке 0,988 Н (100 г) в соответствии с ГОСТ 9450–76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Для оценки толщины диффузионного слоя использовали метод аппроксимации твердости поверхности и сердцевины, который позволил достаточно точно определить этот параметр.

Рентгеновскую съемку для определения фазового состава борированного слоя выполняли на дифрактометре с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения модульной конструкции в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Дифрактограммы расшифровывали с применением встроенного программного обеспечения по общепринятым методикам.

Испытания на абразивную износостойкость проводили на экспериментальном стенде, согласно ASTM G76-13 [17–19]. Конструктивные особенности стенда

обеспечивают проведение исследований влияния различных параметров взаимодействия абразивных частиц, находящихся в воздушно-абразивном потоке, таких как угол атаки (от 15 до 90 градусов), скорость соударения (до 300 ± 5 м/с) и концентрация частиц (до 500 г/м^3), а также температура рабочей поверхности образца (до 600°C). Схема стенда показана на рис. 1.

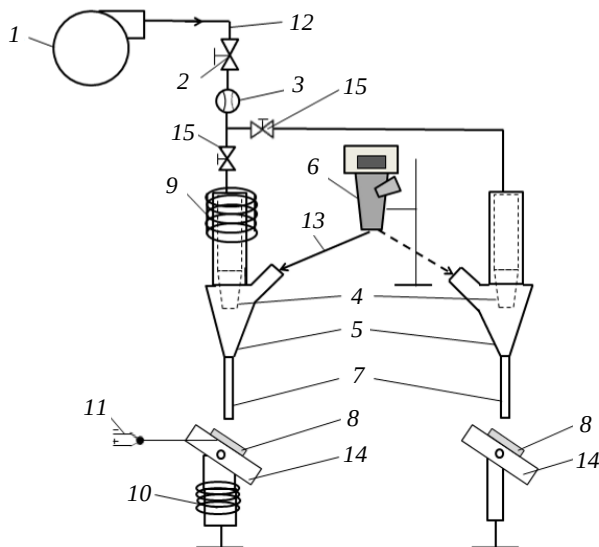


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда: 1 – винтовой компрессор; 2 – фильтр; 3 – поплавковый ротаметр; 4 – разгонная трубка; 5 – камера смешения; 6 – дозатор частиц; 7 – стабилизирующая трубка; 8 – образец; 9 – спиральный нагревательный элемент; 10 – керамический нагреватель; 11 – термоэлектрический преобразователь; 12 – магистраль подачи воздуха; 13 – магистраль подачи твердых частиц; 14 – держатель образца; 15 – поворотная задвижка [17–19]

При абразивных испытаниях измеряли время экспозиции (t , с) и потерю массы образца (Δm , г) за время экспозиции t образца на стенде.

Испытания образцов проводили при следующих параметрах:

- скорость соударения воздушно-абразивного потока с поверхностью образца 170 м/с;
- углы атаки твердых частиц 30, 60 и 90 градусов;
- расход твердых частиц $5 \cdot 10^{-5}$ кг/с;
- твердые частицы – частицы электрокорунда Al_2O_3 в виде многоугольников неправильной формы со средним размером $250 \div 300$ мкм и микротвердостью 1500 ± 50 HV 0,1;
- температура проведения испытаний 25°C .

Общая продолжительность экспозиции образцов на стенде составила 85 мин. Через 5 мин после начала эксперимента, а затем через каждые 10 мин образцы взвешивали и фотографировали в области, где происходило соударение твердых частиц с поверхностью образца (абразивный след).

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

Результаты и обсуждение

Борирование при низких температурах (700°C и менее) обусловлено пониженной степенью коробления, отсутствием перерекристаллизации и возможным формированием

мартенсита закалки при охлаждении с температуры борирования. С другой стороны, при данных температурах скорость диффузии достаточно низкая, ввиду чего подобран состав для определения качественных диффузионных слоев. Микроструктура образца после борирования, последующего охлаждения в масле и низкого отпуска, представленная на рис. 2, состоит из аустенитной матрицы с достаточно равномерно распределенными выделениями пластинчатого графита и боридного слоя. Установлено, что после борирования при температуре 700 °С сформирован диффузионный слой толщиной от 40 до 50 мкм.

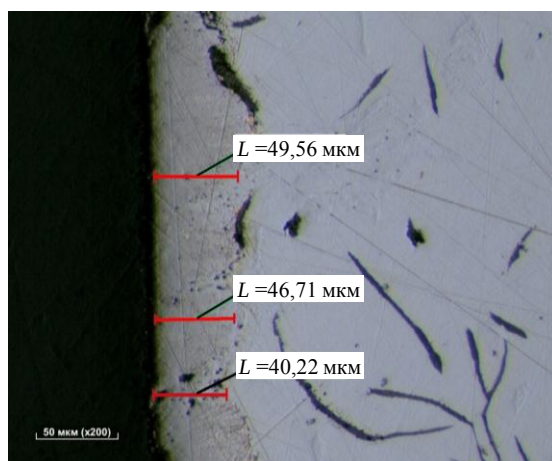


Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) чугуна марки Нирезист после безэлектролизного борирования при температуре 700 °С в течение 10 ч (L – толщина диффузионного слоя)

По результатам металлографического анализа установлено, что в полученном боридном слое также присутствует пластинчатый графит. Переходная диффузионная зона не имеет ярко выраженной игольчатости, в то же время боридный слой не имеет сплошной четкой границы, как у коррозионноустойчивых сталей. В связи с этим исследовали распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя по пяти дорожкам с последующим усреднением значений.

Результаты исследования распределения микротвердости позволили подтвердить, что средняя толщина диффузионного слоя составляет ~ 45 мкм (рис. 3).

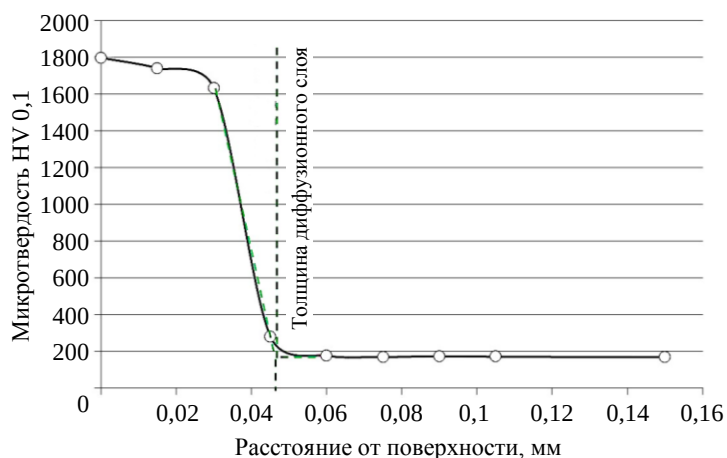


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине боридного слоя образцов чугуна марки Нирезист (тип 1)

Борированный диффузионный слой, сформированный на образцах из чугуна марки Нирезист после низкотемпературного безэлектролизного жидкостного борирования на данном составе, состоит из соединений FeB , Fe_2B и твердого раствора с гранцентрированной кубической решеткой (рис. 4).

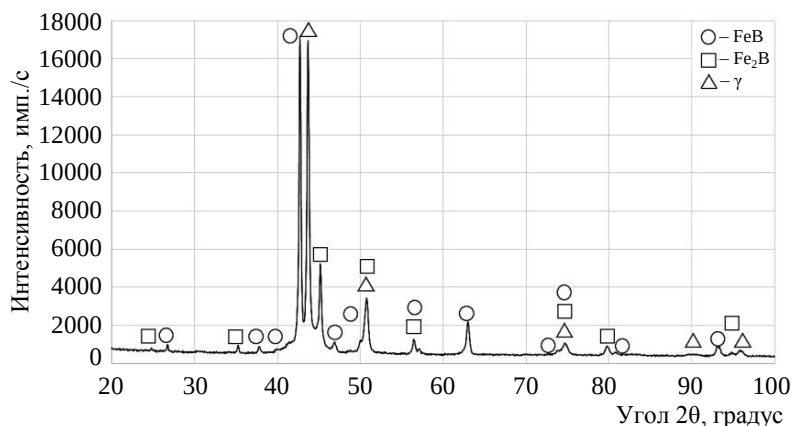


Рис. 4. Дифрактограмма диффузионного боридного слоя после безэлектролизного борирования при температуре 700°C в течение 10 ч

Для подтверждения стойкости боридных слоев, полученных борированием при температуре 700°C в расплаве на основе тетрафторбората калия и оксида бора, проведены испытания на абразивную износостойкость на экспериментальной установке в соответствии с ASTM G76-13. По результатам проведенных испытаний на абразивную износостойкость установлено, что зависимости изменения массы от продолжительности испытания образцов после борирования и без обработки имеют линейный характер (рис. 5).

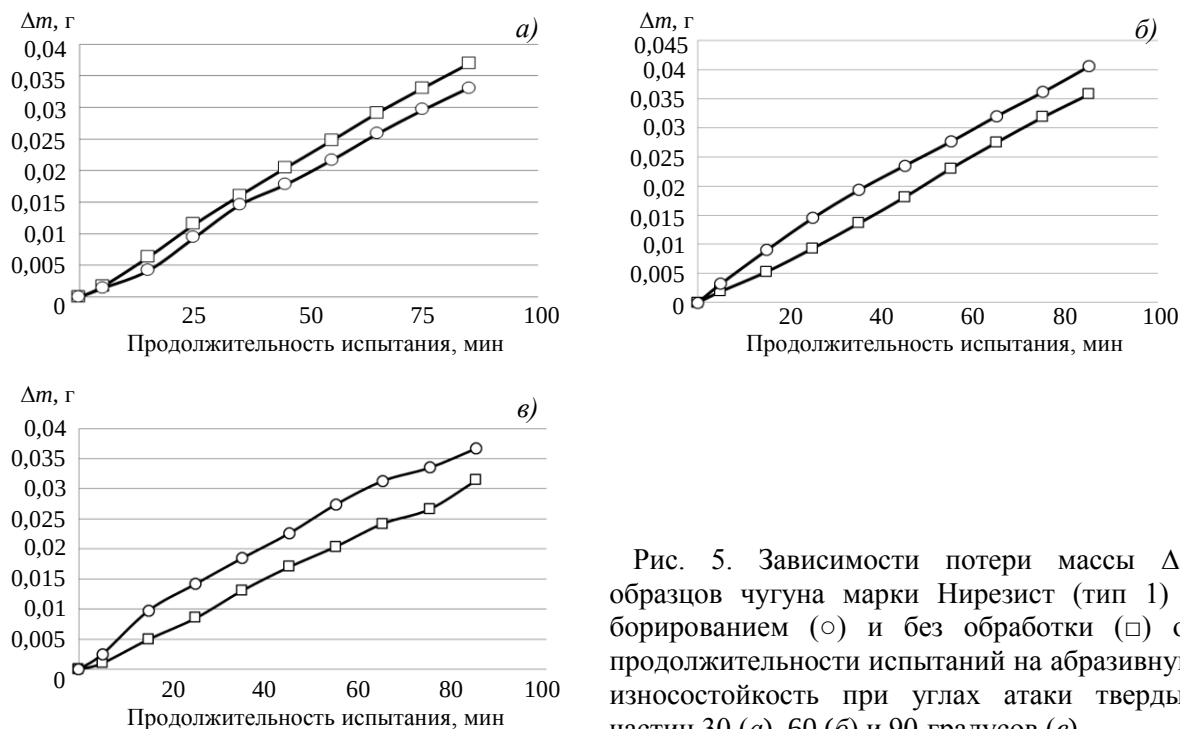


Рис. 5. Зависимости потери массы Δm образцов чугуна марки Нирезист (тип 1) с борированием (○) и без обработки (□) от продолжительности испытаний на абразивную износостойкость при углах атаки твердых частиц 30° (а), 60° (б) и 90° (в)

При угле атаки абразивных частиц ~ 30 градусов боридные слои показывают повышенную износостойкость по сравнению с образцом без борирования (рис. 5, а). Однако такая тенденция изменяется на образцах после испытаний при больших углах атаки (60 и 90 градусов) (рис. 4, б и в).

Анализ полученных результатов по потере массы за время испытания в течение 85 мин показал, что увеличение угла атаки с 30 до 90 градусов для образцов без обработки приводит к уменьшению изменения массы (рис. 6). Однако для образцов с борированием формируется совершенно иная зависимость – наименьшей стойкостью обладают образцы после испытания при угле атаки 60 градусов.

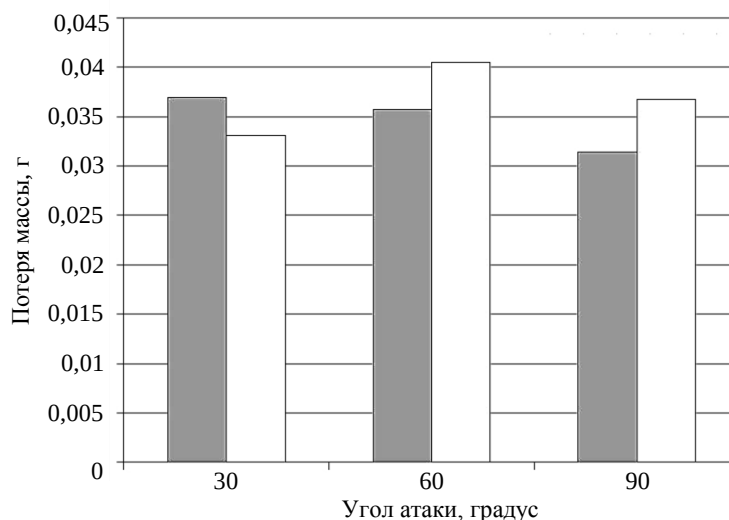


Рис. 6. Зависимость потери массы от угла атаки для образцов из чугуна марки Нирезист после борирования (□) и без обработки (■) при продолжительности испытания в течение 85 мин

Оценивая полученные результаты испытаний на абразивную износостойкость, можно сделать вывод, что при увеличении угла атаки из-за высокой хрупкости и низкой трещиностойкости боридных слоев, обладающих небольшим запасом пластичности при ударном воздействии, формируются микротрещины, приводящие к выкрашиванию локальных зон и отслаиванию частиц из этих слоев, в то время как на образце без борирования матрица подвержена поверхностной пластической деформации. Так, в зоне падения частиц при угле атаки 30 градусов в большей степени реализуется механизм скольжения частиц без значительной передачи энергии удара боридному слою. Увеличение угла атаки до 60 градусов способствует увеличению потери массы на 22,5 % – с 0,033 до 0,041 г, при этом увеличение угла атаки до 90 градусов привело к увеличению потери массы только на 11 % – до 0,037 г.

При угле атаки 90 градусов из-за высокого модуля упругости диффузионного слоя (>400 ГПа [20]) происходит упругое соударение частиц с поверхностью с постепенным продавливанием поверхности и накоплением дефектов в переходной зоне. Вследствие низкой трещиностойкости борированных слоев, накопление поверхностных и подповерхностных дефектов из-за соударения частиц с поверхностью приводит к формированию микротрещин и выкрашиванию частиц с диффузионного слоя. Предположительно, угол атаки 60 градусов приводит к преобладанию тангенциальных изгибающих напряжений и формированию неравномерного напряженно-деформированного состояния в переходной зоне, в результате чего локализация напряжений сжатия и растяжения в различных участках диффузионного слоя способствует ускоренному отслаиванию частиц боридного слоя с поверхности.

Как отмечалось ранее, боридные слои обладают малым запасом пластичности [11], поэтому выдерживают воздействие абразивных частиц при углах атаки до 40–50 градусов. Однако с увеличением угла атаки до 60–90 градусов вертикальная составляющая силы удара частиц достигает значений, при которых происходит хрупкий излом выступов микронеровностей и последующее выкрашивание диффузионного слоя. Иная тенденция наблюдается на более пластичном материале подложки – чугуне.

Подложка диффузионного слоя – чугун марки Нирезист (тип 1) – достаточно пластичный материал, имеющий низкую твердость (180–260 HV 0,1), поэтому в целом интенсивность изнашивания больше, чем у высокотвердого, но хрупкого боридного слоя. С ростом угла атаки абразивных частиц до 30 градусов потеря массы при абразивном изнашивании больше на 12 %, чем у борированного слоя. При этом увеличение угла атаки до 60 и 90 градусов приводит к тому, что абразивная стойкость борированного слоя становится ниже, чем у обычного чугуна, в результате чего потеря массы чугуна меньше на 13,5 и 17 % соответственно. Это связано с тем, что увеличение угла атаки приводит к еще большему увеличению вертикальной составляющей силы удара частиц и у пластичных материалов вызывает эффект деформационного упрочнения поверхности, аналогичный наклепу, что приведет к снижению интенсивности воздушно-абразивного изнашивания по мере увеличения угла атаки до 90 градусов.

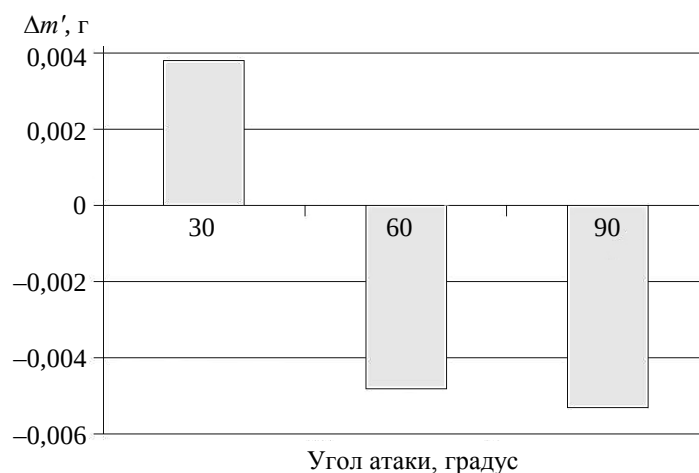


Рис. 7. Разность изменения масс $\Delta m'$ после абразивного изнашивания образцов без обработки и с борированием чугуна марки Нирезист

Оценка сравнительного изменения массы $\Delta m'$ ($\Delta m' = \Delta m_1 - \Delta m_2$, где Δm_1 , Δm_2 – изменение массы при абразивном изнашивании чугуна Нирезист без обработки и после борирования соответственно) показывает (рис. 7), что снижение абразивной интенсивности изнашивания достигается только при угле атаки 30 градусов. Дальнейшее увеличение угла атаки до 60 и 90 градусов вследствие малой пластичности и трещиностойкости борированных слоев приводит к снижению стойкости при абразивном изнашивании, по сравнению с чугуном без обработки.

Заключения

Проведение низкотемпературного безэлектролизного борирования в экспериментальном расплаве на основе тетрафторбората калия и оксида бора с добавкой борсодержащих компонентов за 10 ч технологического процесса позволяет сформировать диффузионные слои с классическим фазовым составом ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) толщиной не менее 40 мкм с твердостью поверхности 1800 HV 0,1 на образцах из чугуна марки Нирезист.

При испытании на стойкость к абразивному изнашиванию изменение массы образцов в зависимости от продолжительности испытания как для образцов после борирования, так и для образцов без обработки носит линейный характер.

На всем протяжении испытания для угла атаки 30 градусов образцы после борирования обладали меньшей потерей массы вследствие высокой твердости и реализации механизма скольжения о твердую поверхность. Увеличение угла атаки до 90 градусов приводит к снижению абразивной износостойкости из-за увеличения вертикальной составляющей силы удара, которая вследствие высокого модуля упругости и низкой трещиностойкости борированных слоев приводит к выкрашиванию частиц с поверхности. Наиболее опасным является угол атаки 60 градусов, так как в результате соударения в переходной зоне могут возникать изгибающие локализирующие напряжения и напряжения сжатия в различных областях диффузионного слоя, приводящие к ускоренному накоплению дефектов и отслаиванию боридного покрытия.

С ростом угла атаки абразивных частиц до 30 градусов потеря массы у чугуна без обработки при абразивном изнашивании больше на 12 %, чем у борированного слоя. При этом увеличение угла атаки до 60 и 90 градусов приводит к тому, что абразивная стойкость борированного слоя становится меньше, чем у обычного чугуна, в результате чего потеря массы чугуна ниже на 13,5 и 17 % соответственно.

По результатам исследований на абразивную износостойкость установлено, что боридный диффузионный слой эффективно работает при угле атаки не более 30 градусов.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность кандидатам технических наук А.Ф. Медникову и А.Б. Тхабисимову за помощь в проведении исследований образцов на абразивную стойкость, а также кандидату технических наук К.О. Базалеевой за проведение рентгенофазового анализа и расшифровку дифрактограмм.

Список источников

1. Островский В.Г. Надежность энергоэффективного оборудования «Новомет» при повышенном содержании механических примесей // Инженерная практика. 2011. № 5. С. 58–61.
2. Агеев Ш.Р., Савельев К.В. Как работает открытая ступень: эксплуатация механизированных скважин в осложненных условиях // Инженерная практика. 2014. № 2. С. 20–23.
3. Якимов С.Б., Шпортко А.А. О влиянии концентрации абразивных частиц на наработку электроцентробежных насосов с рабочими ступенями из материала Нирезист тип 1 на месторождениях ОАО «НК «Роснефть» // Территория Нефтегаз. 2016. № 3. С. 84–99.
4. 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: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.
5. 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: 24.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
6. 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.
7. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents // Russian Metallurgy (Metally). 2021. Vol. 2021. Is. 10. P. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.

8. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
9. 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: 24.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-3-14.
10. Цих С.Г., Красуля А.А., Помельникова А.С., Филимонов А.В. Низкотемпературное жидкостное борирование чугуна Нирезист // Упрочняющие технологии и покрытия. 2020. № 10. С. 468–472.
11. Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plasticity as the Key to the Durability of Boronized Lays // Springer series of Material Sciences. Plasticity of Boronized Layers. 2016. Vol. 237. P. 65–80.
12. Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А. К вопросу борирования сталей // Вестник Ижевского государственного технического университета. 2007. № 4. С. 124–127.
13. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Каримов К.Р., Чебыкин В.В. Гальвано-термодиффузионное борирование сталей // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 300–303.
14. Covert R., Morrison J., Roehrig K. Properties and Applications of Ni-Resist and Ductile Ni-Resist Alloys. Toronto: Nickel Development Institute, 1998. 38 p.
15. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М., Колокольников М.Г. Абразивное изнашивание. М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
16. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М., Шрейбер Г.К. Ударно-абразивный износ буровых долот. М.: Недра, 1975. 167 с.
17. Медников А.Ф., Тхабисимов А.Б. Результаты исследований абразивной стойкости стали 15X11МФ при повышенных температурах // Гидравлические и теплотехнические системы и агрегаты: сб. материалов и докл. XXVII Междунар. науч.-техн. конф. Москва: Мир науки, 2023. С. 161–166.
18. Рыженков А.В., Медников А.Ф., Григорьев С.В. и др. Результаты натурных исследований коррозионной и абразивной стойкости ионно-плазменного покрытия, сформированного на образцах трубных поверхностей нагрева биотопливного котла // Теплоэнергетика. 2023. № 10. С. 34–44.
19. Tkhabisimov A., Mednikov A., Zilova O. Studies of the Solid Particle Erosion Resistance of 30 L Steel with Different Types of Surface Modification // Metals. 2023. Vol. 13. No. 12. P. 1978. DOI: 10.3390/met13121978.
20. Способ определения модуля упругости поверхностно-модифицированного слоя металлического образца: пат. ВУ21660С1; заявл. 31.08.15; опубл. 30.04.17.

References

1. Ostrovsky V.G. Reliability of energy-efficient equipment «Novomet» with an increased content of mechanical impurities. *Inzhenernaya praktika*, 2011, no. 5, pp. 58–61.
2. Ageev Sh.R., Savelyev K.V. How the open stage works: operation of mechanized wells in complicated conditions. *Inzhenernaya praktika*, 2014, no. 2, pp. 20–23.
3. Yakimov S.B., Shportko A.A. On the influence of the concentration of abrasive particles on the service life of electric centrifugal pumps with working stages made of Ni-resist type 1 material at the fields of OJSC NK Rosneft. *Territoriya Neftegaz*, 2016, no. 3, pp. 84–99.
4. 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 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.
5. 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: November 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.

6. 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.
7. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, vol. 2021, is. 10, pp. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.
8. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
9. 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: November 24, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-3-14.
10. Tsikh S.G., Krasulya A.A., Pomelnikova A.S., Filimonov A.V. Low-temperature liquid boriding of Ni-resist cast iron. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2020, no. 10, pp. 468–472.
11. Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plasticity as the Key to the Durability of Boronized Lays. *Springer series of Material Sciences. Plasticity of Boronized Layers*, 2016, vol. 237, pp. 65–80.
12. Burnyshev I.N., Valiakhmetova O.M., Mutagarova S.A. On the issue of boriding of steels. *Vestnik Izhevskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2007, no. 4, pp. 124–127.
13. Chernov Ya.B., Filatov E.S., Karimov K.R., Chebykin V.V. Galvanic-thermodiffusion boriding of steels. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2015, no. 5 (31), pp. 300–303.
14. Covert R., Morrison J., Roehrig K. *Properties and Applications of Ni-Resist and Ductile Ni-Resist Alloys*. Toronto: Nickel Development Institute, 1998, 38 p.
15. Vinogradov V.N., Sorokin G.M., Kolokolnikov M.G. *Abrasive wear*. Moscow: Mashinostroyeniye, 1990, 224 p.
16. Vinogradov V.N., Sorokin G.M., Shreiber G.K. *Shock-abrasive wear of drill bits*. Moscow: Nedra, 1975, 167 p.
17. Mednikov A.F., Tkhabisimov A.B. Results of studies of abrasive resistance of 15Kh11MF steel at elevated temperatures. *Hydraulic and heat engineering systems and units: reports XXVII Int. scientific-technical conf.* Moscow: Mir nauki, 2023, pp. 161–166.
18. Ryzhenkov A.V., Mednikov A.F., Grigoriev S.V. et al. Results of field studies of corrosion and abrasive resistance of ion-plasma coating formed on samples of tubular heating surfaces of a biofuel boiler. *Teploenergetika*, 2023, no. 10, pp. 34–44.
19. Tkhabisimov A., Mednikov A., Zilova O. Studies of the Solid Particle Erosion Resistance of 30 L Steel with Different Types of Surface Modification. *Metals*, 2023, vol. 13, no. 12, p. 1978. DOI: 10.3390/met13121978.
20. *Method for determining the modulus of elasticity of a surface-modified layer of a metal sample*: pat. BY21660C1; appl. 31.08.15; publ. 30.04.17.

Информация об авторах

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

Красуля Анастасия Андреевна, ассистент кафедры, МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauman@bmstu.ru

Information about the authors

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

Anastasia A. Krasulya, Assistant of Chair, Bauman Moscow State Technical University, bauman@bmstu.ru

Статья поступила в редакцию 26.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.01.2025.

The article was submitted 26.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 13.01.2025.

Научная статья

УДК 667.6:535.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-99-111

КЛИМАТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ СИСТЕМ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ Часть 1. Влияние длительных сроков экспонирования на цветовые показатели

В.О. Старцев¹, А.М. Коган¹, Т.О. Зеленева¹

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

Аннотация. Представлены сведения об изменении цветового расстояния и достоверная прогнозная модель этого процесса при натурном экспонировании систем лакокрасочных покрытий в течение 7 лет в умеренно теплом климате. Выявлено, что эффект сезонности, обнаруженный ранее при экспонировании в течение 1 года, уменьшается после 3,5 лет и не наблюдается после 5 лет экспонирования. Доказано, что возможно достоверное прогнозирование изменения цветовых характеристик на срок до 7 лет после анализа экспериментальных данных, полученных при натурном экспонировании в течение 5 лет.

Ключевые слова: климатическое старение, лакокрасочное покрытие, цветовое расстояние, математическое моделирование, прогнозирование

Для цитирования: Старцев В.О., Коган А.М., Зеленева Т.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. Часть 1. Влияние длительных сроков экспонирования на цветовые показатели // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-99-111.

Scientific article

CLIMATE AGING OF PAINT COATING SYSTEMS Part 1. Effect of long-term exposure on color characteristics

V.O. Startsev¹, A.M. Kogan¹, 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. The article provides information on the change in color distance and a reliable forecast model for this process during natural exposure of paint coating systems for 7 years in a moderately warm climate. It is revealed that the seasonality effect, previously detected based on data for 1 year of exposure, decreases after 3,5 years and is not observed after 5 years of exposure. It is proven that it is possible to reliably forecast changes in color characteristics for up to 7 years after analyzing experimental data for 5 years of natural exposure.

Keywords: climatic aging, paint coating, color distance, mathematical modeling, forecasting

For citation: Startsev V.O., Kogan A.M., Zeleneva T.O. Climate aging of paint coating systems. Part 1. Effect of long-term exposure on color characteristics. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-99-111.

Введение

Системы лакокрасочных покрытий (ЛКП) широко применяются для защиты материалов от внешних факторов. Разрабатываются эрозионностойкие ЛКП авиационного назначения на основе эпоксидных и полиуретановых пленкообразователей [1], эластомерные эрозионностойкие радиопрозрачные ЛКП [2]. Исследуются влияние искусственного старения на адгезию и декоративные свойства систем покрытий [3], топливо- и водостойкость покрытий [4], а также параметры отверждения и защитная способность систем покрытий для окраски внешней поверхности авиационной техники [5]. Старение поверхности существенно влияет на механические свойства полимерных композиционных материалов [6, 7], что также требует применения систем ЛКП.

Ранее проведен ряд работ с целью прогнозирования климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей [8, 9], в том числе проанализировано влияние актинометрических параметров на цветовые характеристики [10]. В работе [11] изучено влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали при экспонировании в течение 1 года в открытых климатических условиях.

В результате многолетних исследований [12, 13] выявлены и подробно охарактеризованы факторы, ухудшающие состояние ЛКП в открытых климатических условиях. Механические, декоративные и защитные свойства покрытий ухудшаются под влиянием кислорода воздуха, действие которого усиливается при воздействии температуры, влаги и солнечного излучения [14, 15]. Если в пленкообразующих содержатся или накапливаются группы, способные реагировать с кислородом, то в начальный период старения может происходить присоединение кислорода с образованием пероксидов и гидропероксидов. Как следствие, повышается вероятность разрыва макромолекул, отрыва боковых фрагментов цепей, удаления продуктов деструкции. В результате изменяются теплостойкость, эластичность, адгезия к защищаемым поверхностям изделий и декоративные показатели покрытий [14–16].

Состояние ЛКП, находящихся в натуральных климатических условиях, сущность эффектов дополимеризации, фотоокисления, состав продуктов деструкции, гидролиза и других молекулярных превращений исследуются с использованием таких физических методов, как инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, конфокальная рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионным рентгеновским анализом, атомно-силовая спектроскопия, электрохимическая импедансная спектроскопия [17–20]. Эффективность использования наполнителей [21], пластификаторов, стабилизаторов [22] для повышения атмосферостойкости пленкообразующих покрытий анализируют по данным термомеханического анализа [23], динамического механического анализа [15, 22, 24, 25], наноиндентирования [26].

Однако доминирующая роль в получении информации о старении ЛКП в открытых климатических условиях принадлежит методам колориметрии [16, 27, 28]. Цветовые характеристики чрезвычайно чувствительны к самым первым молекулярным превращениям в пленкообразующих [29] и перспективны для учета сезонных колебаний температуры, влажности и солнечной радиации в открытых климатических условиях [30].

По данным работы [31], изменение цветового расстояния ΔE серии ЛКП, подвергнутых экспонированию в течение 10 лет в климатических условиях штатов Флорида и Аризона, носило отчетливо выраженный нелинейный характер. Существенное пожелтение эпоксидных красок на основе диглицидиловых эфиров с различными

бисфенолами и отвердителями происходило в условиях окружающей среды в г. Мумбаи (Индия) [32]. Изменение цвета сопровождалось деструкцией и выветриванием. Подобным образом возрастание ΔE в условиях открытой атмосферы жаркого и влажного климата [33] сопровождалось ухудшением механических характеристик силиконовых эластомеров.

Результаты исследования немонотонных изменений цветовых показателей эпоксидных систем и их зависимость от условий испытаний представлены в монографии [34]. Агрессивность атмосферы изменяется в широких пределах в разные сезоны года [35, 36], цветовые показатели ЛКП чувствительны к сезонным колебаниям температуры, интенсивности и дозе солнечной радиации, концентрации воздушных аэрозолей [37, 38].

Цель данной работы – исследование влияния длительных сроков экспонирования (до 7 лет) в условиях умеренно теплого климата на цветовые показатели системы ЛКП, а также возможность их достоверного прогнозирования.

Материалы и методы

Результаты работы [11] уточнены и существенно дополнены с помощью новых экспериментальных данных. Для испытаний использовали образцы из стали Ст.3 (ГОСТ 380–2005) с системой ЛКП оранжевого цвета, состоящей из одного слоя эпоксидной грунтовки ЭП-076 (25–30 мкм) и двух слоев эпоксидной эмали ЭП-140 (50–60 мкм). Отверждение грунтовки и эмалей проводили при комнатной температуре. Перед нанесением покрытия образцы предварительно обезжирены бензином (нефрасом), торцы окрашены грунтовкой ЭП-076. Испытания образцов проводили в натурных климатических условиях в соответствии с ГОСТ 9.906–83 и ГОСТ 9.909–86 в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова – НИЦ «Курчатовский институт».

Первые два образца выставили на испытания в июне 2015 г., затем по июнь 2016 г. в начале каждого месяца выставляли по два дополнительных образца. Изменение цветового расстояния ΔE в цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$ [39–41] системы ЛКП для каждого образца измеряли еженедельно в течение первых 3 мес. и далее ежемесячно до срока экспонирования 1 год. В первый год натурных испытаний для каждого образца получено 21 экспериментальное значение изменения цветового расстояния. Полученные данные аппроксимировали с помощью модели

$$\Delta E = \Delta E_{\max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \quad (1)$$

где $\Delta E_{\max}$ – предельное значение цветового расстояния, усл. ед.; t – продолжительность экспонирования, сут; τ – параметр, характеризующий срок достижения $0,63\Delta E_{\max}$, сут.

Для изучения влияния длительных сроков экспонирования измерение цветового расстояния и расчет параметров модели (1) дополнительно проводили после 3,5; 5; 6 и 7 лет экспонирования в открытых условиях.

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

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены графики изменения цветового расстояния исследованных образцов в первый год экспонирования, в табл. 1 – рассчитанные параметры модели (1).

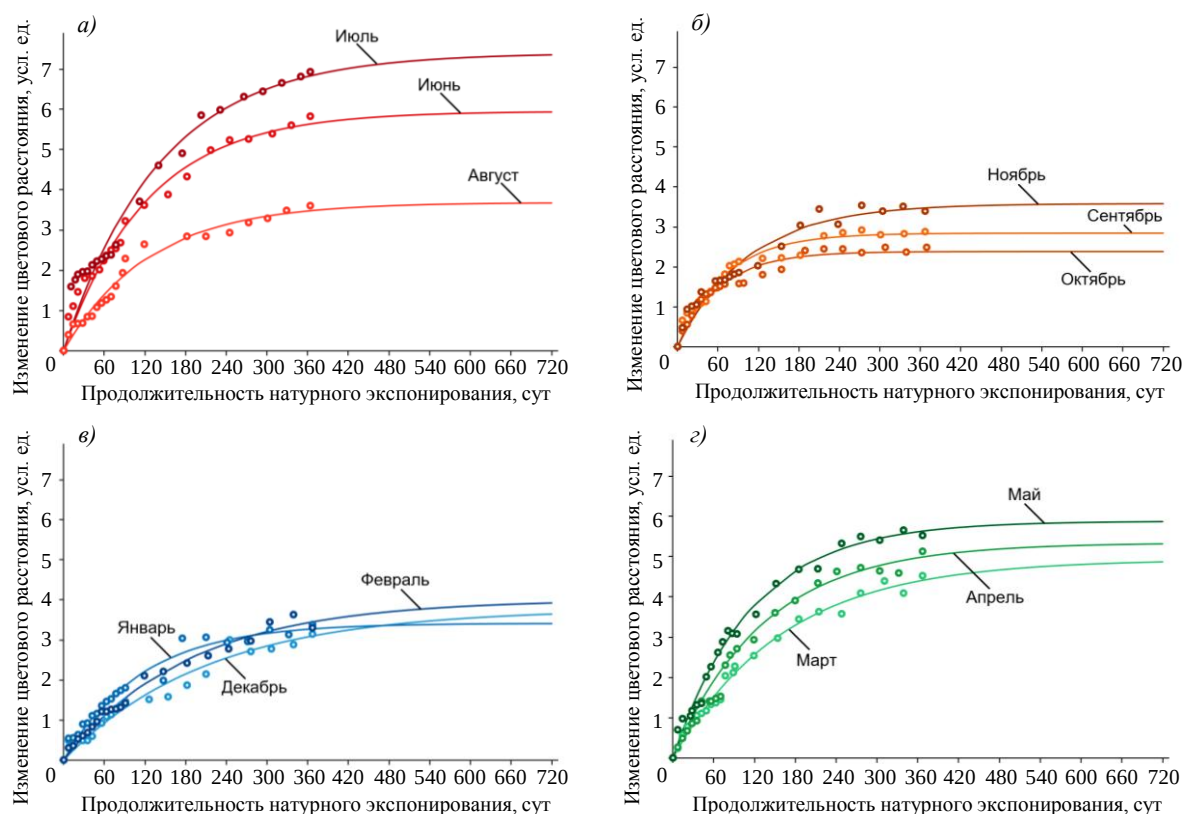


Рис. 1. Изменение цветового расстояния системы лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-140 при постановке на натурные испытания летом (а), осенью (б), зимой (в) и весной (з): точки – экспериментальные данные, линии – модель (1)

Анализ полученных экспериментальных данных и результатов моделирования (рис. 1 и табл. 1) подтверждает наличие ярко выраженного эффекта сезонности, полученного в работе [11].

Таблица 1

Параметры модели (1) по данным первого года натурального экспонирования

Месяц начала экспонирования	Предельное значение цветового расстояния $\Delta E_{\max}$, усл. ед.	Срок достижения $0,63E_{\max}$, сут	Среднеквадратичная ошибка MSE	Коэффициент детерминации R^2
Июнь	5,96	124	0,07	0,98
Июль	7,40	142	0,12	0,97
Август	3,68	126	0,03	0,97
Сентябрь	2,85	70	0,03	0,97
Октябрь	2,39	63	0,02	0,96
Ноябрь	3,59	105	0,06	0,96
Декабрь	3,78	214	0,04	0,96
Январь	3,42	115	0,03	0,97
Февраль	4,01	186	0,02	0,99
Март	4,93	163	0,02	0,99
Апрель	5,34	135	0,06	0,98
Май	5,88	116	0,04	0,99

Диапазон максимального изменения $\Delta E_{\max}$ образцов, выставленных на экспонирование в летние и весенние месяцы, составляет 3,68–7,40 усл. ед., в осенние и зимние месяцы: 2,39–4,01 усл. ед. Максимальное значение $\Delta E_{\max}$ достигается при начале экспонирования в июле (7,40 усл. ед.), минимальное – в октябре (2,39 усл. ед.). Общая разность значений $\Delta E_{\max}$ по результатам обработки экспериментальных данных за 1 год натурального экспонирования составляет 5,01 усл. ед. Модель адекватно описывает экспериментальные данные: среднеквадратичная ошибка составляет 0,02–0,12 при коэффициенте детерминации 0,96–0,99 (табл. 1).

Если обнаруженный эффект сезонности, т.е. существенного различия в изменении цветового расстояния в начале экспонирования в разное время года, сохраняется при дальнейшей экспозиции, то полученные параметры модели (1) по данным первого года экспонирования должны адекватно описывать и экспериментальные значения после 3,5; 5; 6 и 7 лет экспонирования. В табл. 2 приведены значения среднеквадратичной ошибки и коэффициента детерминации для первого месяца каждого времени года (июнь, сентябрь, декабрь, март) при вариации экспериментального набора данных. Видно, что использование параметров модели, полученных за 1 год экспонирования, при добавлении экспериментальных значений после 3,5; 5; 6 и 7 лет экспозиции среднеквадратичная ошибка монотонно увеличивается (от 0,04 до 2,94 для декабря), а коэффициент детерминации снижается (с 0,97 до 0,55 в сентябре). Таким образом, можно обоснованно утверждать, что экспериментальные данные, полученные за первый год экспонирования, нельзя использовать для дальнейшего прогноза изменения цветового расстояния. Если к экспериментальному набору данных за первый год экспонирования последовательно добавлять по одному значению цветового расстояния, то наблюдаются экспоненциальное уменьшение среднеквадратичной ошибки (цветные ячейки в табл. 2) и монотонный рост коэффициента детерминации R^2 . Важнейшим результатом анализа является тот факт, что после добавления экспериментальных данных, полученных при экспонировании в течение 5 лет, уменьшение ошибки модели становится практически нулевым. Это доказывает возможность достоверного моделирования цветового расстояния на длительные сроки с использованием данных, полученных при экспонировании в течение 5 лет.

Далее параметры модели (1) рассчитаны для экспериментальных данных, полученных после каждого съема образцов. Результаты приведены на рис. 2–5 и в табл. 3. Видно, что после 7 лет экспонирования среднеквадратичная ошибка модели не превышает 0,35, а коэффициент детерминации составляет 0,95–0,99. После 3,5 лет экспонирования параметры $\Delta E_{\max}$ и τ существенно изменяются по сравнению с расчетными характеристиками, полученными после 1 года экспонирования (табл. 1). Например, в декабре по данным первого года экспонирования $\Delta E_{\max}$ и τ составили 3,78 усл. ед. и 214 сут (табл. 1), а после 3,5 лет достигли 10,55 усл. ед. и 889 сут соответственно. После 5 лет экспонирования также наблюдается значительная коррекция этих параметров: в декабре их значения составляют 8,92 усл. ед. и 715 сут. После аппроксимации экспериментальных данных за 6 и 7 лет экспонирования их изменение становится незначительным. Сравнение параметра $\Delta E_{\max}$ показывает, что после 3,5 лет натурального экспонирования эффект сезонности значительно ослабевает, а после 5 лет практически не наблюдается. Изменение цветового расстояния $\Delta E_{\max}$ образцов после 7 лет экспонирования составляет $8 \pm 0,5$ усл. ед. Причем для образцов, выставленных в весенний, летний и зимний периоды, различия между экспериментальными данными не превышают 10 %, а между расчетными значениями – практически нулевые.

Таблица 2

Среднеквадратичная ошибка (MSE) и коэффициент детерминации (R^2) модели (1) при прогнозировании на разные сроки экспонирования

Месяц начала экспонирования	Продолжительность экспонирования*, годы	Значения параметров и ошибок модели при продолжительности экспонирования**, годы									
		1		3,5		5		6		7	
		MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2
Июнь	1	0,07	0,98	0,33	0,93	0,52	0,91	0,76	0,90	1,04	0,89
	3,5	–	–	0,19	0,97	0,21	0,97	0,25	0,97	0,33	0,97
	5	–	–	–	–	0,19	0,98	0,20	0,98	0,22	0,98
	6	–	–	–	–	–	–	0,20	0,98	0,21	0,98
	7	–	–	–	–	–	–	–	–	0,21	0,98
Сентябрь	1	0,03	0,97	0,62	0,64	1,20	0,57	1,75	0,55	2,30	0,54
	3,5	–	–	0,37	0,87	0,38	0,89	0,39	0,91	0,40	0,92
	5	–	–	–	–	0,36	0,91	0,35	0,93	0,34	0,94
	6	–	–	–	–	–	–	0,35	0,93	0,34	0,94
	7	–	–	–	–	–	–	–	–	0,34	0,94
Декабрь	1	0,04	0,96	0,75	0,76	1,43	0,76	2,16	0,77	2,94	0,79
	3,5	–	–	0,09	0,97	0,15	0,98	0,22	0,98	0,31	0,99
	5	–	–	–	–	0,10	0,98	0,10	0,98	0,10	0,99
	6	–	–	–	–	–	–	0,10	0,98	0,10	0,99
	7	–	–	–	–	–	–	–	–	0,10	0,99
Март	1	0,02	0,99	0,09	0,97	0,33	0,93	0,68	0,90	1,07	0,88
	3,5	–	–	0,09	0,98	0,14	0,96	0,31	0,95	0,52	0,94
	5	–	–	–	–	0,09	0,98	0,15	0,97	0,17	0,96
	6	–	–	–	–	–	–	0,13	0,98	0,16	0,97
	7	–	–	–	–	–	–	–	–	0,15	0,98

* Срок экспонирования, экспериментальные данные за который использованы для расчета параметров и ошибок модели (1).
 ** Срок экспонирования, на который прогнозировали изменение цветовых показателей по модели (1).

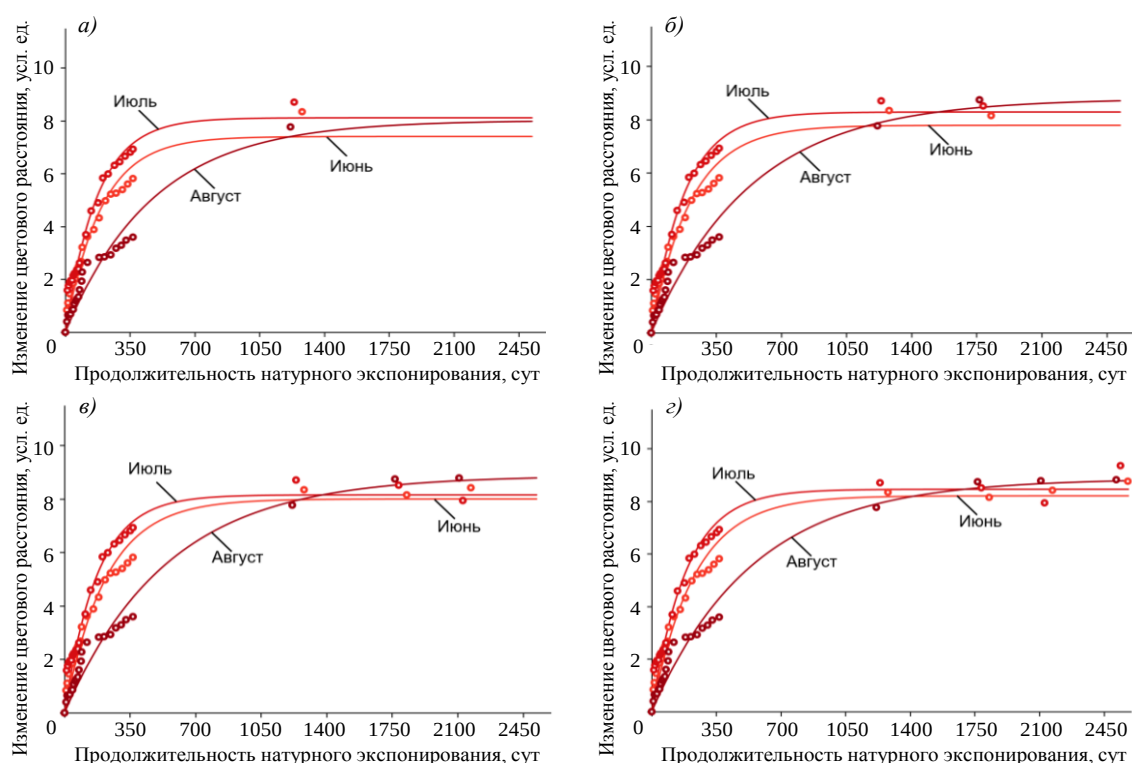


Рис. 2. Изменение цветового расстояния системы лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-140 при постановке на натурные испытания летом с учетом данных, полученных при экспонировании в течение 3,5 (а), 5 (б), 6 (в) и 7 лет (г): точки – экспериментальные данные, линии – модель (1)

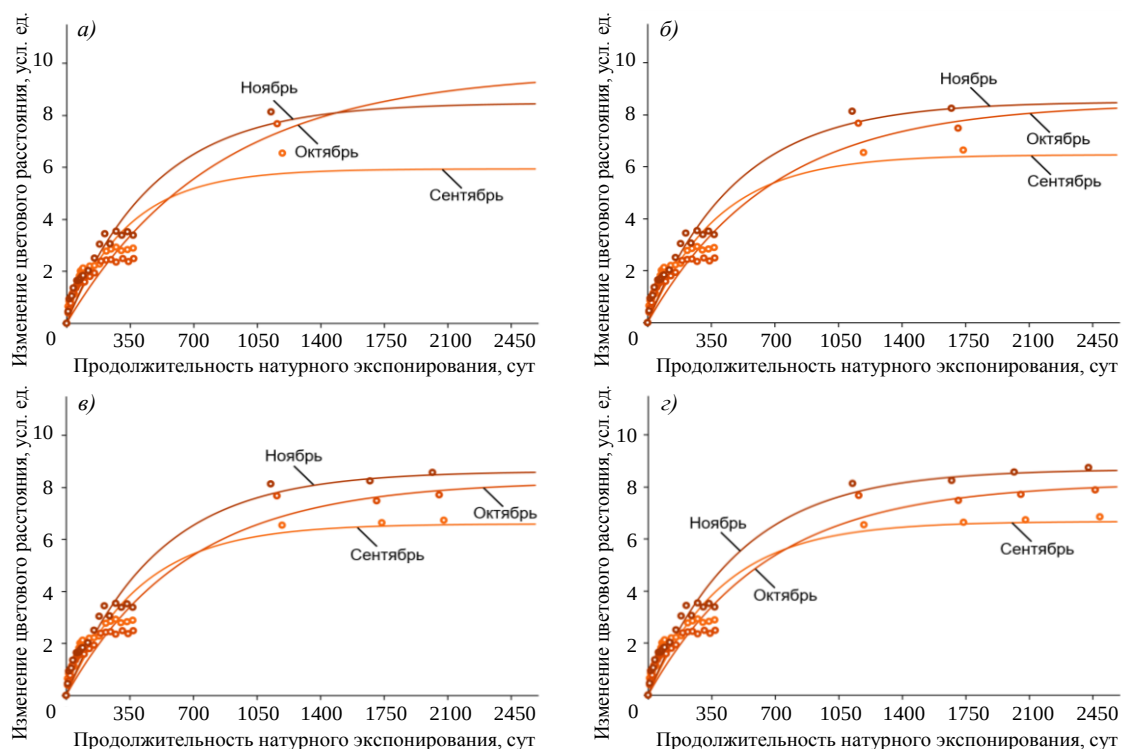


Рис. 3. Изменение цветового расстояния системы лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-140 при постановке на натурные испытания осенью с учетом данных, полученных при экспонировании в течение 3,5 (а), 5 (б), 6 (в) и 7 лет (г): точки – экспериментальные данные, линии – модель (1)

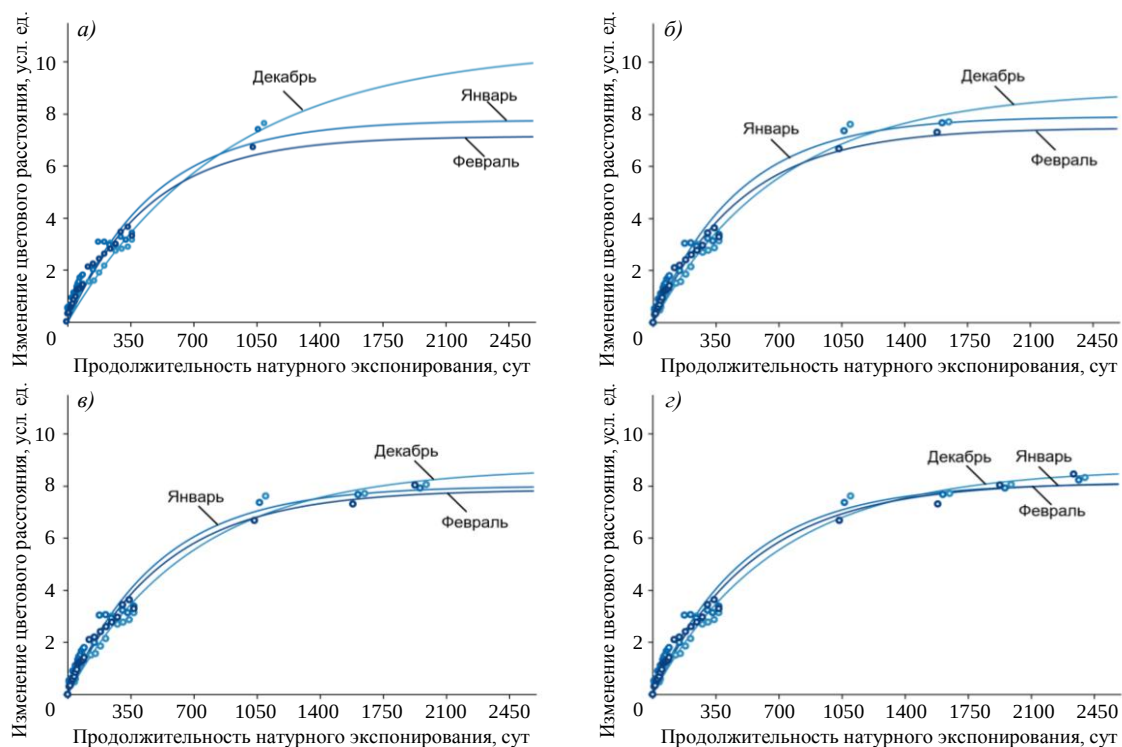


Рис. 4. Изменение цветового расстояния системы лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-140 при постановке на натурные испытания зимой с учетом данных, полученных при экспонировании в течение 3,5 (а), 5 (б), 6 (в) и 7 лет (г): точки – экспериментальные данные, линии – модель (1)

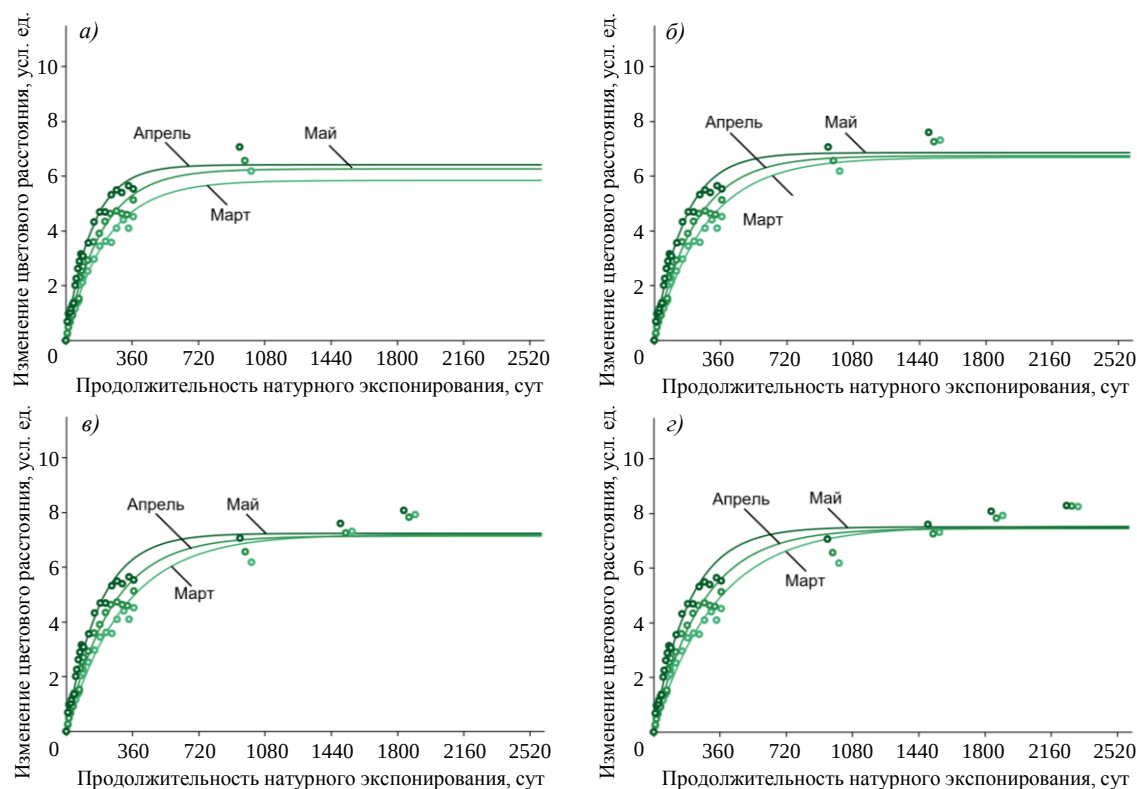


Рис. 5. Изменение цветового расстояния системы лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-140 при постановке на натурные испытания весной с учетом данных, полученных при экспонировании в течение 3,5 (а), 5 (б), 6 (в) и 7 лет (г): точки – экспериментальные данные, линии – модель (1)

Таблица 3

Параметры и ошибки модели (1) по данным, полученным при натурном экспонировании в течение 3,5; 5; 6 и 7 лет

Месяц начала экспони- рования	Значения параметров и ошибок модели (1) при продолжительности натурального экспонирования, годы															
	3,5				5				6				7			
	$\Delta E_{\max}$ усл. ед.	τ , сут	MSE	R^2	$\Delta E_{\max}$ усл. ед.	τ , сут	MSE	R^2	$\Delta E_{\max}$ усл. ед.	τ , сут	MSE	R^2	$\Delta E_{\max}$ усл. ед.	τ , сут	MSE	R^2
Июнь	7,42	192	0,19	0,87	7,79	211	0,19	0,98	8,01	222	0,20	0,98	8,21	232	0,21	0,98
Июль	8,13	172	0,23	0,97	8,29	179	0,22	0,98	8,17	174	0,22	0,98	8,46	186	0,25	0,98
Август	8,03	474	0,44	0,95	8,79	539	0,20	0,97	8,88	549	0,19	0,98	8,90	551	0,18	0,98
Сентябрь	5,94	339	0,37	0,87	6,46	389	0,36	0,91	6,60	402	0,35	0,93	6,69	411	0,34	0,95
Октябрь	9,70	822	0,37	0,90	8,45	684	0,38	0,93	8,25	660	0,37	0,94	8,17	651	0,35	0,96
Ноябрь	8,48	481	0,31	0,93	8,51	484	0,29	0,96	8,62	493	0,29	0,97	8,69	500	0,28	0,97
Декабрь	10,55	889	0,09	0,97	8,92	715	0,10	0,98	8,71	691	0,10	0,98	8,66	685	0,10	0,99
Январь	7,77	475	0,22	0,94	7,92	469	0,21	0,96	8,01	497	0,20	0,97	8,12	508	0,19	0,98
Февраль	7,15	454	0,07	0,98	7,49	486	0,07	0,99	7,87	523	0,07	0,99	8,16	554	0,08	0,99
Март	5,85	221	0,05	0,98	6,68	277	0,09	0,98	7,20	314	0,13	0,98	7,53	339	0,15	0,98
Апрель	6,26	193	0,05	0,98	6,74	220	0,07	0,98	7,14	243	0,10	0,98	7,45	262	0,13	0,98
Май	6,41	140	0,07	0,98	6,85	160	0,10	0,98	7,24	178	0,14	0,98	7,51	192	0,17	0,98

Примечание. $\Delta E_{\max}$ – предельное значение цветового расстояния; τ – срок достижения $0,63E_{\max}$; MSE – среднеквадратичная ошибка; R^2 – коэффициент детерминации.

Параметр τ ожидаемо минимален, когда наблюдается высокий уровень УФ-составляющей солнечного излучения (186 сут – в июле) и максимален, когда уровень

УФ-излучения низкий (685 сут – в декабре). Расчеты показывают, что образцы, выставленные в июле, достигают значения $0,95\Delta E_{\max}$ за ~700 сут, а образцы, которые начали экспонировать в декабре – за ~1800 сут. Таким образом, после 5 лет экспонирования значение изменения цветового расстояния для всех образцов становится близким, но продолжительность его достижения различается.

Заключения

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие основные выводы:

- экспоненциальная временная модель изменения цветового расстояния адекватно описывает экспериментальные данные для сроков экспонирования до 7 лет;
- изменение цветового расстояния систем ЛКП при экспонировании в течение 1 года существенно различается. Наибольшие изменения наблюдаются на образцах, экспонирование которых началось в месяцы с высоким уровнем УФ-излучения. Обнаруженный эффект сезонности следует учитывать при нанесении покрытий на технические системы, здания и сооружения при их эксплуатации в открытых климатических условиях, а также для обоснования сроков обслуживания;
- прямыми измерениями показано, что обнаруженный после 1 года экспонирования эффект сезонности существенно снижается после 3,5 лет и не наблюдается после 5 лет экспозиции: уровень изменения цветового расстояния становится сравнимым для образцов, выставленных на испытания в различные месяцы;
- параметры модели, полученные по экспериментальным данным за 5 лет натурального экспонирования, позволяют с высокой точностью прогнозировать изменение цветового расстояния на срок до 7 лет;
- программы климатических испытаний систем ЛКП должны включать контроль изменения цветовых показателей и иметь продолжительность не менее 5 лет.

Список источников

1. Кондрашов Э.К., Найденов Н.Д. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия авиационного назначения. Часть 1. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных и полиуретановых пленкообразователей (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-81-90.
2. Кондрашов Э.К., Найденов Н.Д. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия авиационного назначения. Часть 2. Эластомерные эрозионностойкие радиопрозрачные лакокрасочные покрытия (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-94-101.
3. Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Коврижкина Н.А. Влияние искусственного старения на свойства систем покрытий на основе бесхроматной грунтовки ВГ-44 с применением эпоксидных, полиуретановых, акрилуретановых и фторполиуретановых эмалей // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131.
4. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Куршев В.А., Емельянов В.В. Исследование топливо- и водостойкости покрытий на основе наполненных эпоксидно-тиоколовых полимерных композиций // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 10. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-93-102.
5. Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Загора А.Г., Куршев Е.В. Исследование параметров отверждения и защитной способности системы покрытия типа «база/лак» для окраски внешней поверхности авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 07. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.12.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
6. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 520 с.

7. Старцев В.О., Валева Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
8. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // Труды ВИАМ. 2015. № 12. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10.
9. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 12. С. 26–36.
10. Низина Т.А., Старцев В.О., Селяев В.П., Старцев О.В., Низин Д.Р. Анализ влияния актинометрических параметров на интенсивность изменения цветовых характеристик эпоксидных композитов в условиях морского климата // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 95–101.
11. Старцев В.О., Хрулёв К.А., Евдокимов А.А. Влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали ЭП-140 // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 31–36.
12. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // Russian Metallurgy (Metally). 2012. No. 4. P. 323–329.
13. Lebedev M.P., Startsev O.V. Regularities of aging of polymer and polymer composite materials in the conditions of the Far North // Russian Chemical Bulletin. 2023. Vol. 72. No. 2. P. 553–565.
14. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
15. Лебедев М.П., Старцев О.В., Коваль Т.В., Велигодский И.М. Мультиплетные релаксационные α -переходы во фторуретановом покрытии после климатического старения // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2024. Т. 516. № 1. С. 45–51.
16. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе фторопласта и особенности его деструкции // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
17. Cai G., Zhang D., Jiang D., Dong Z. Degradation of fluorinated polyurethane coating under UVA and salt spray. Part II: Molecular structures and depth profile // Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 124. P. 25–32.
18. Huang H., Guo H., Feng Y. Study on UV-aging performance of fluorinated polymer coating and application on painted muds // Materials Research Express. 2021. Vol. 8. No. 1. Art. 015301.
19. Molina M.T., Cano E., Ramírez-Barat B. Testing protective coatings for metal conservation: the influence of the application method // Heritage Science. 2023. Vol. 11. No. 1. Art. 94.
20. Zhang Ti., Zhang Te., He Y. et al. Corrosion and aging of organic aviation coatings: A review // Chinese Journal of Aeronautics. 2023. Vol. 36. No. 4. P. 1–35.
21. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler // Mechanics of Composite Materials. 1984. Vol. 20. No. 3. P. 271–274.
22. Старцев О.В., Болонин А.Б., Вапиров Ю.М., Кривов В.А., Владимирский В.Н., Офицерова М.Г. Улучшение вязкоупругих свойств акриловой эмали АС-1115 // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 4. С. 16–18.
23. Skrovanik D.J., Schöff C.K. Thermal mechanical analysis of organic coatings // Progress in Organic Coatings. 1988. Vol. 16. No. 2. P. 135–163.
24. Cristoforetti A., Rossi S., Deflorian F., Fedel M. On the Limits of the EIS Low-Frequency Impedance Modulus as a Tool to Describe the Protection Properties of Organic Coatings Exposed to Accelerated Aging Tests // Coatings. 2023. Vol. 13. No. 3. Art. 598.
25. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment // Polymer Composites. 1998. Vol. 19. No. 1. P. 65–70.

26. Garibiyan B.A. Determination of the elastic modulus of the coating using a spherical indenter // Turkish Journal of Computer and Mathematics Education. 2021. Vol. 12. P. 1594–1600.
27. Chen J., Li B., Zeng X. et al. Study on the Influence of Accelerated Aging on the Properties of an RTV Anti-Pollution Flashover Coating // Polymers. 2023. Vol. 15. No. 3. Art. 751.
28. Руднев В.П. Влияние окружающей среды влажных субтропиков на цветовые характеристики защитных полимерных покрытий // Системы контроля окружающей среды. 2020. № 3. С. 56–64.
29. Pánek M., Reinprecht L. Critical view on the possibility of color changes prediction in the surfaces of painted wood exposed outdoors using accelerated weathering in Xenotest // Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Vol. 16. No. 2. P. 339–352.
30. Zhumadilova Z., Selyaev V., Nurlybayev R. et al. Prediction of Durability of Thermal Insulating Epoxy Coatings with Regard to Climatic Ageing // Polymers. 2022. Vol. 14. No. 9. Art. 1650.
31. Cocuzzi D.A., Pilcher G.R. Ten-year exterior durability test results compared to various accelerated weathering devices: Joint study between ASTM International and National Coil Coatings Association // Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76. P. 979–984.
32. Malshe V.C., Waghoo G. Weathering study of epoxy paints // Progress in Organic Coatings. 2004. Vol. 51. No. 4. P. 267–272.
33. Al-Harbi F.A., Ayad N.M., Saber M.A. et al. Mechanical behavior and color change of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering in a hot and humid climate // The Journal of Prosthetic Dentistry. 2015. Vol. 113. No. 2. P. 146–151.
34. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. 188 с.
35. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.
36. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.
37. Pickett J.E., Gardner M.M., Gibson D.A., Rice S.T. Global weathering of aromatic engineering thermoplastics // Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol. 90. P. 405–417.
38. Pickett J.E., Gardner M.M. Reproducibility of Florida weathering data // Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol. 90. No. 3. P. 418–430.
39. Fairchild M.D. Color Appearance Models // Color Appearance Models. Wiley, 2013. 480 p.
40. Ibraheem N., Hasan M., Khan R., Mishra P. Understanding Color Models : A Review // ARPN Journal of Science and Technology. 2012. Vol. 2. No. 3. P. 265–275.
41. Schanda J. Colorimetry: Understanding the CIE System. Wiley, 2007. 398 p.

References

1. Kondrashov E.K., Naidenov N.D. Erosion resistant paint coverings of aviation purpose. Part 1. Erosion resistant paint coatings based on epoxy and polyurethane films forming (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-81-90.
2. Kondrashov E.K., Naidenov N.D. Erosion-resistant paint and varnish coatings for aviation purposes. Part 2. Elastomeric erosion resistant radio-transparent coatings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-94-101.
3. Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Marchenko S.A., Kovrizhkina N.A. The influence of artificial aging on the properties of coating systems based on chromate-free primer VG-44 using epoxy, polyurethane, acrylic urethane and fluoropolyurethane enamels. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131.
4. Kuznetsova V.A., Zheleznyak V.G., Kurshev E.V., Yemelyanov V.V. Research of fuel- and water resistance of coatings based on the filled epoxy-thiokol polymeric compositions. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-93-102.

5. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 31, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
6. Kablov E.N., Startsev V.O., Laptev A.B. *Aging of polymer composite materials*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2023, 520 p.
7. Startsev V.O., Valevin E.O., Gulyaev A.I. The influence of polymer composite materials' surface weathering on its mechanical properties. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
8. Startsev V.O., Nizina T.A. The modeling of epoxy polymers weathering by the color characteristics measurements. *Trudy VIAM*, 2015, no. 12, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10.
9. Startsev V.O., Molokov M.V., Startsev O.V., Nizina T.A., Nizin D.R. Effect of aliphatic diluent ETAL-1 on climatic resistance of epoxy polymers based on ED-20 resin. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2016, no. 12, pp. 26–36.
10. Nizina T.A., Startsev V.O., Selyaev V.P., Startsev O.V., Nizin D.R. Analysis of the effect of actinometric parameters on the intensity of change in the color characteristics of epoxy composites in marine climate conditions. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*, 2015, no. 5, pp. 95–101.
11. Startsev V.O., Khrulyov K.A., Evdokimov A.A. Influence of seasonality of climatic influence on the change in color characteristics of epoxy enamel EP-140. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2017, no. 6, pp. 31–36.
12. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 4, pp. 323–329.
13. Lebedev M.P., Startsev O.V. Regularities of aging of polymer and polymer composite materials in the conditions of the Far North. *Russian Chemical Bulletin*, 2023, vol. 72, no. 2, pp. 553–565.
14. Semenova L.V., Nefedov N.I., Belova M.V., Laptev A.B. Systems of paint coatings for helicopter equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
15. Lebedev M.P., Startsev O.V., Koval T.V., Veligodsky I.M. Multiplet relaxation α -transitions in a fluororethane coating after climatic aging. *Doklady Rossiyskoy akademii nauk. Khimiya, nauki o materialakh*, 2024, vol. 516, no. 1, pp. 45–51.
16. Pavlov A.V., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Merkulova Yu.I. Climatic tests of paint coating based on fluoroplastic and features of its destruction. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
17. Cai G., Zhang D., Jiang D., Dong Z. Degradation of fluorinated polyurethane coating under UVA and salt spray. Part II: Molecular structures and depth profile. *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 124, pp. 25–32.
18. Huang H., Guo H., Feng Y. Study on UV-aging performance of fluorinated polymer coating and application on painted muds. *Materials Research Express*, 2021, vol. 8, no. 1, art. 015301.
19. Molina M.T., Cano E., Ramírez-Barat B. Testing protective coatings for metal conservation: the influence of the application method. *Heritage Science*, 2023, vol. 11, no. 1, art. 94.
20. Zhang Ti., Zhang Te., He Y. et al. Corrosion and aging of organic aviation coatings: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2023, vol. 36, no. 4, pp. 1–35.
21. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler. *Mechanics of Composite Materials*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 271–274.
22. Startsev O.V., Bolonin A.B., Vapirov Yu.M., Krivov V.A., Vladimirsky V.N., Ofitserova M.G. Improving the viscoelastic properties of acrylic enamel AC-1115. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 1986, no. 4, pp. 16–18.
23. Skrovanik D.J., Schöff C.K. Thermal mechanical analysis of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1988, vol. 16, no. 2, pp. 135–163.
24. Cristoforetti A., Rossi S., Deflorian F., Fedel M. On the Limits of the EIS Low-Frequency Impedance Modulus as a Tool to Describe the Protection Properties of Organic Coatings Exposed to Accelerated Aging Tests. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 3, art. 598.

25. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment. *Polymer Composites*, 1998, vol. 19, no. 1, pp. 65–70.
26. Garibiyani B.A. Determination of the elastic modulus of the coating using a spherical indenter. *Turkish Journal of Computer and Mathematics Education*, 2021, vol. 12, pp. 1594–1600.
27. Chen J., Li B., Zeng X. et al. Study on the Influence of Accelerated Aging on the Properties of an RTV Anti-Pollution Flashover Coating. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 3, art. 751.
28. Rudnev V.P. Influence of the environment of humid subtropics on the color characteristics of protective polymer coatings. *Sistemy kontrolya okruzhayushchey sredy*, 2020, no. 3, pp. 56–64.
29. Pánek M., Reinprecht L. Critical view on the possibility of color changes prediction in the surfaces of painted wood exposed outdoors using accelerated weathering in Xenotest. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, vol. 16, no. 2, pp. 339–352.
30. Zhumadilova Z., Selyaev V., Nurlibayev R. et al. Prediction of Durability of Thermal Insulating Epoxy Coatings with Regard to Climatic Ageing. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 9, art. 1650.
31. Cocuzzi D.A., Pilcher G.R. Ten-year exterior durability test results compared to various accelerated weathering devices: Joint study between ASTM International and National Coil Coatings Association. *Progress in Organic Coatings*, 2013, vol. 76, pp. 979–984.
32. Malshe V.C., Waghoo G. Weathering study of epoxy paints. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 51, no. 4, pp. 267–272.
33. Al-Harbi F.A., Ayad N.M., Saber M.A. et al. Mechanical behavior and color change of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering in a hot and humid climate. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2015, vol. 113, no. 2, pp. 146–151.
34. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R. *Climatic resistance of epoxy polymers in a temperate continental climate*. Saransk: Publ. house of the Mordov. Univ., 2020, 188 p.
35. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 1. Influencing factors (review). *Korroziya: materialy, zashchita*, 2013, no. 12, pp. 6–18.
36. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 2. New approaches to assessing the corrosivity of coastal atmospheres. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 1, pp. 1–15.
37. Pickett J.E., Gardner M.M., Gibson D.A., Rice S.T. Global weathering of aromatic engineering thermoplastics. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 90, pp. 405–417.
38. Pickett J.E., Gardner M.M. Reproducibility of Florida weathering data. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 90, no. 3, pp. 418–430.
39. Fairchild M.D. *Color Appearance Models*. Wiley, 2013, 480 p.
40. Ibraheem N., Hasan M., Khan R., Mishra P. Understanding Color Models: A Review. *ARPJ Journal of Science and Technology*, 2012, vol. 2, no. 3, pp. 265–275.
41. Schanda J. *Colorimetry: Understanding the CIE System*. Wiley, 2007, 398 p.

Информация об авторах

Старцев Валерий Олегович, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Коган Алексей Маркович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey M. Kogan, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 02.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.12.2024.
The article was submitted 02.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 13.12.2024.

Научная статья

УДК 620.1:678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120

ВЛИЯНИЕ ВЕТРА НА СОДЕРЖАНИЕ ВЛАГИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Б. Лаптев¹, Г.Г. Матишов², В.Р. Садков¹, Е.В. Николаев¹, А.М. Коган¹

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 Южный научный центр Российской академии наук», Ростов-на-Дону, Россия; ssc-ras@ssc-ras.ru

Аннотация. Представлены расчетные зависимости изменения влагосодержания и температуры в объеме и на поверхности образца материала при воздействии ветра. Рассмотрен случай отсутствия свободной влаги на поверхности. Показано, что влияние ветра на влагосодержание заключается в воздействии на температуру поверхности за счет сил вязкого трения вблизи поверхности образца материала. При этом свободная влага в капиллярах испаряется с постоянной скоростью. Сорбированная влага в зависимости от градиента концентрации влаги, температуры и парциального давления влаги в объеме материала удаляется с уменьшающейся скоростью.

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

Для цитирования: Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Садков В.Р., Николаев Е.В., Коган А.М. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120.

Scientific article

THE WIND EFFECT ON THE HUMIDITY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS IN NATURAL CONDITIONS

A.B. Laptev¹, G.G. Matishov², V.R. Sadkov¹, E.V. Nikolaev¹, A.M. Kogan¹

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

²Federal state budgetary institution of science «Federal research centre Southern scientific centre of the Russian academy of science», Rostov-on-Don, Russia; ssc-ras@ssc-ras.ru

Abstract. The article considers the calculated dependencies of changes in the humidity and temperature in the volume and on the surface of a material sample under the influence of the wind. The study considers a case of the absence of free moisture on the surface. It is shown that the wind effect on the humidity of the surface is about affecting the surface temperature due to the viscous friction forces near the surface of the material sample. At the same time, free moisture in capillaries evaporates at a constant rate. Sorbed moisture, depending on the gradient of moisture concentration, temperature, and partial pressure of moisture in the bulk of the material, is removed at a decreasing rate.

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

For citation: Laptev A.B., Matishov G.G., Sadkov V.R., Nikolaev E.V., Kogan A.M. The wind effect on the humidity of polymer composite materials in natural conditions. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120.

Введение

Исследование климатической стойкости полимеров и прогнозирование значений их служебных (расчетных) характеристик являются важным этапом как паспортизации материала, так и эксплуатации изготовленных из него деталей, узлов и агрегатов [1–3]. Многообразие климатических факторов, их уровней и сочетаний, ежегодное изменение климата требуют создания алгоритмов расчета сохраняемости свойств материалов для каждого возможного региона эксплуатации. Наиболее значимые факторы, такие как влажность, тепло, солнечная радиация, можно количественно оценить и измерить. Их воздействие на материалы можно спрогнозировать с достаточной точностью [4, 5]. Необходимо отметить, что влияние ветра на материал, скорость и направление которого можно измерить, неоднозначно. Необходима разработка методов расчета его воздействия.

В работе [6] описано влияние ветра на влажную поверхность образца материала при экспозиции на открытой площадке. Показано, что скорость ветра напрямую влияет на время удаления влаги с поверхности и за счет интенсификации испарения дополнительно снижает температуру поверхности. После удаления свободной влаги с поверхности происходит объемная сушка или увлажнение (при высокой влажности воздуха) материала. Вопросам сушки материалов (строительных, пищевых и др.) посвящено большое количество различных публикаций, представленных в обзоре [7]. Методология промышленной сушки лишь отчасти описывает изменения, происходящие в материале при воздействии ветра в реальных условиях.

Цель данной работы – рассмотрение термодинамических закономерностей изменения температуры и влагосодержания материала под воздействием воздушных масс (ветра), содержащих влагу.

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

Материалы и методы

Процесс сушки материала при воздействии ветра зависит от большого количества факторов, связать которые в единую функциональную зависимость практически невозможно [8]. Неполный перечень включает следующие факторы:

- особенности химической структуры и физического состояния материала;
- форма полуфабриката, которая определяет длину пути влаги при высушивании;
- начальное и конечное влагосодержание;
- влажность и температура воздуха, скорость перемещения воздушной массы – ветра;
- характер и условия обтекания материала воздухом.

Зависимость средней за период измерения влажности материала отображается зависимостью в виде кривой сушки

$$u = f(\tau). \quad (1)$$

Скорость сушки можно определить как первую производную функции кривой сушки:

$$-\frac{\partial u}{\partial \tau} = f'(\tau) = f''(u). \quad (2)$$

Знак минус показывает, что количество влаги в материале при сушке уменьшается. Скорость сушки в реальных условиях непостоянна: в течение первых 2 сут происходит интенсивная сушка, далее процесс замедляется. В первый период сушки (0–2 сут) интенсивность диффузии влаги к поверхности превышает интенсивность испарения. Скорость сушки при этом лимитируется интенсивностью испарения влаги и определяется только температурой поверхности материала, его влагосодержанием и скоростью ветра над поверхностью. В течение второго периода сушки (2–11 сут) интенсивность сушки лимитируется диффузией влаги к поверхности из объема материала.

Тепломассоперенос во влажных материалах

Сушка материалов, содержащих влагу, представляет собой последовательные процессы диффузии влаги к поверхности и ее испарения.

Уравнение, описывающее движение влаги из объема материала на его поверхность, имеет следующий вид:

$$q_m = -a_m \rho_c \nabla u - a_m \rho_c \delta_t \nabla t - K \nabla p, \quad (3)$$

где q_m – плотность потока массы, кг/(м²·ч); a_m – коэффициент влагопроводности, м²/ч; ρ_c – плотность абсолютно сухого материала, кг/м³; δ_t – термоградиентный коэффициент, °C⁻¹; K – коэффициент фильтрации, кг/(м·ч·Па); $\nabla t = \partial t / \partial x$ – градиент температуры, °C/м; $\nabla u = \partial u / \partial x$ – градиент влагосодержания, м⁻¹; $\nabla p = \partial p / \partial x$ – градиент давления, Па/м.

Знаки минус в уравнении (3) означают, что направление потока влаги противоположно положительному значению соответствующих градиентов.

Коэффициент a_m при диффузии капиллярной свободной влаги и постоянной температуре остается постоянным. Значение δ_t уменьшается при увеличении температуры.

При расчетах влияния ветра на тепло- и влагоперенос внутри материала необходимо, прежде всего, установить градиенты – разность температур, влагосодержания и давления на поверхности и в объеме материала.

В работе [9] рассмотрен случай свободной конвекции (свободное движение потока воздуха в отсутствие ветра). Движение воздуха инициируется изменением плотности при изменении температуры и стремлением более нагретых объемов переместиться вверх.

Конвективный поток воздуха в пограничном слое у поверхности материала инициируется изменением температуры воздуха от t_b до t . Скорость конвективного потока максимальна в пограничном слое, а на удалении стремится к нулю.

При воздействии ветра со скоростью ω слой нагретого в начале поверхности воздуха мал, и течение ламинарное. По мере перемещения нагретого потока воздуха вдоль поверхности толщина слоя увеличивается, слои начинают завихряться и течение становится турбулентным. Режим течения зависит от протяженности и угла наклона поверхности γ по отношению к вектору скорости ветра ω .

Изучение интенсивности массо- и теплообмена в условиях конвекции позволило получить уравнения подобия, в которых в качестве определяющей принята температура воздушной массы над поверхностью t_b на высоте 0,5–2,0 м [10].

При перемещении воздуха со скоростью $>0,5$ м/с непосредственно над поверхностью наблюдается выделение/поглощение тепловой энергии под действием внутреннего трения. Энергия изменяется из-за рассеивания и перехода в теплоту части механической энергии движения потока воздуха. Происходит так называемая диссипация энергии движения.

Теплота в основном выделяется в ближайшем к стенке слое воздуха, что приводит к локальному повышению температуры воздуха. В зависимости от теплопроводности поверхность образца нагревается. Температура поверхности при этом называется адиабатной (t_p). Она устанавливается на поверхности при незначительном переносе теплоты через объем образца.

В случае, когда $t \neq t_p$, происходит теплообмен поверхности и воздуха. Если $t > t_p$, теплота передается от поверхности материала потоку воздуха, при $t < t_p$ – от воздуха поверхности. Необходимо отметить, что в случае $t > t_b$ происходит передача энергии диссипации из приграничного слоя от поверхности материала потоку воздуха.

Влияние потока воздуха на поверхность материала определяется в основном температурой t_p , которую можно вычислить по формуле

$$t_p = t_b + r \frac{\omega^2}{2c_p}, \quad (4)$$

где t_b – температура воздуха, расположенного на 0,5–2,0 м выше поверхности, °С; ω – скорость потока, находящегося выше поверхности, м/с; c_p – удельная теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К); r – коэффициент восстановления температуры (характеризует интенсивность отвода диссипативной энергии от стенки в слой выше поверхности).

Из формулы (4) видно, что разность t_p и t_b пропорциональна ω^2 и существенна при скоростях потока > 50 м/с. При более низких скоростях разница составляет несколько градусов, что при оценке длительного климатического воздействия может оказаться существенным. При скоростях потока $\omega > 100$ м/с разница между значениями t_p и t_b может достигать сотен градусов.

Для воздуха коэффициент r при направлении ветра, параллельном поверхности материала, имеет следующие значения: при ламинарном режиме течения воздуха вблизи поверхности $r = 0,84 \pm 0,20$ [11], при турбулентном – $r = 0,89 \pm 0,30$ [12]. Для деталей сложной формы коэффициент r определяется опытным путем [13–15].

При затормаживании потока воздуха в пристеночном слое кинетическая энергия потока $\frac{\omega^2}{2}$ расходуется на повышение давления $\frac{p_0}{\rho_0} - \frac{p}{\rho}$ и внутренней энергии воздуха $c_b(t_p - t_b)$:

$$\frac{\omega^2}{2} = \left(\frac{p_0}{\rho_0} - \frac{p}{\rho} \right) + c_b(t_p - t_b). \quad (5)$$

где p_0 и p – давление, ρ_0 и ρ – плотности воздуха на расстоянии 0,5–2,0 м от поверхности и на поверхности материала соответственно; c_b – функция изменения удельной теплоемкости воздуха от давления; t_p – температура торможения газового потока, при низкой теплопроводности материала равная адиабатной температуре поверхности.

В соответствии с термодинамическим равенством величина $\frac{p}{\rho} + c_b t_b = H_b$ – энтальпия воздуха. В то же время справедливо соотношение $H_b = c_p t_b$, где c_p – удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении. Поэтому уравнение (5) с учетом угла наклона поверхности γ к вектору скорости ω принимает вид:

$$\frac{\omega^2}{2} \sin \gamma = c_p(t_p - t_b)$$

или

$$t_p = t_b + \frac{\omega^2}{2c_p} \sin \gamma. \quad (6)$$

При вычислении разности температур в объеме и на поверхности материала t и t_p можно определить градиент температуры.

С использованием зависимостей, представленных в работе [16], можно вычислить/оценить изменение энергии системы «поверхность–воздух» при варьировании скорости ветра и температуры поверхности. Плотность потока влаги в материале пропорциональна градиенту абсолютного потенциала влажности $\nabla\Omega$:

$$q_m = a_m \nabla\Omega. \quad (7)$$

Для приближенных инженерных расчетов определение коэффициента влагопроводности материалов можно упростить. Если в сорбционной области в качестве определяющего процесса принять перенос парообразной влаги, а движением жидкой (пленочной) фазы влаги пренебречь, то коэффициент влагопроводности a_m можно определить по формуле

$$a_m = 13,24 \cdot 10^{-10} \mu, \quad (8)$$

где $13,24 \cdot 10^{-10}$ – размерный коэффициент, $\text{кг} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / (\text{мг} \cdot \text{с} \cdot (\text{кДж/кг}))$, определенный при температуре $t = 20^\circ\text{C}$ и средней относительной влажности воздуха 0,8 (ГОСТ 25898–2020); μ – коэффициент паропроницаемости материала, $\text{мг}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$ при $t = 20^\circ\text{C}$.

Значения коэффициента паропроницаемости строительных материалов приведены в СП 23-101–2004, для полимерных композиционных материалов показатель должен быть определен в соответствии с данной методикой.

Между относительным парциальным давлением водяного пара в материале $\frac{p_n}{p_s}$ и адсорбционным потенциалом Гиббса Θ_μ при данной температуре существует термодинамическое соотношение [17]:

$$\Theta_\mu = \frac{10^{-3} RT}{M} \ln \frac{p_n}{p_s}, \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $T = t + 273,15$ – температура, К ; M – молярная масса адсорбата, $\text{кг}/\text{моль}$; p_n – парциальное давление водяного пара в материале, Па ; p_s – давление насыщенного водяного пара в объеме набегающего воздуха, Па .

Для удобства практического применения шкалы потенциала влажности можно изменить формулу (9), используя выражение для абсолютного потенциала влагопереноса, полученное А.Г. Перехоженцевым [18] на основе фундаментального адсорбционного уравнения Гиббса применительно к влажному материалу. В качестве определяющего параметра для этого потенциала принята величина $1 - \frac{p_n}{p_s}$. Влияние температуры

на величину потенциала можно исключить, приняв значение температуры, равным эталонной температуре ($T = 293,15 \text{ К}$). С учетом этого при стандартных параметрах водяного пара ($R = 8,31451 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $M = 18,0153 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$) и эталонной температуре получена формула

$$\Omega = -135,3 \ln(1 - \varphi), \quad (10)$$

где $\varphi = p_n/p_s$ – относительное парциальное давление водяного пара в материале при эталонной температуре.

Абсолютный потенциал влажности Ω , определяемый по формуле (10), показывает изменение удельной энергии системы «влажный материал–воздух» при изменении

парциального давления водяного пара в материале по сравнению с давлением насыщенного водяного пара при эталонной температуре $t_0 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19]. Определение абсолютного потенциала влажности Ω исключает влияние вида материала и температуры, что полностью согласуется с идеей В.Н. Богословского, положенной в основу определения экспериментального потенциала влажности [20].

В работе [21] показано, что капиллярное давление (до предела капиллярной насыщенности) можно вычислить по относительной влажности воздуха в порах материала с помощью уравнения Кельвина

$$p_k = -\rho_w R_n T \ln \varphi, \quad (11)$$

где ρ_w – плотность воды, кг/м^3 ; R_n – газовая постоянная водяного пара ($461,5\text{ Дж/}(\text{кг}\cdot\text{К})$); φ – относительная влажность воздуха.

С учетом полученных зависимостей уравнение (3) можно записать в виде:

$$q_m = a_m \Omega - a_m \rho_c \delta_t (t - t_p). \quad (12)$$

Влагосодержание материала при постоянной скорости сушки $du/d\tau = \text{const}$ снижается по линейному закону [22]. Температура материала t в этом периоде сушки постоянна и равна температуре увлажненного термометра (при конвективной сушке с нулевой скоростью воздушного потока).

Продолжительность первого периода сушки рассчитывается по формуле

$$\tau_1 = \frac{u_0 - u_k}{q_m}, \quad (13)$$

где u_0 – начальное влагосодержание; u_k – критическое влагосодержание; $q_m = \frac{du}{d\tau}$ – скорость сушки в первом периоде.

Во втором периоде сушки температура материала увеличивается от температуры увлажненного термометра до температуры окружающего воздуха, а скорость сушки снижается с течением времени по степенной зависимости с показателем степени

$$\frac{du_2}{d\tau_2} = -q_m \left(\frac{u_p}{u_k} \right)^n, \quad (14)$$

где u_p – влагосодержание поверхностных слоев материала; q_m имеет положительный знак; n определяется в соответствии с данными работы [19].

Продолжительность второго периода сушки (при $n = 1$) может быть описана уравнением

$$\tau_2 = -\frac{u_k}{q_m} \ln \left(\frac{u_p}{u_k} \right) = \frac{u_k}{q_m} \ln \left(\frac{u_k}{u_p} \right) \quad (15)$$

или при $n \neq 1$

$$\tau_2 = -q_m^{-1} (u_k - u_p) \left(\frac{u_p}{u_k} \right)^n. \quad (16)$$

Общая продолжительность удаления капиллярной влаги из материалов представляет собой сумму продолжительностей периодов постоянной и уменьшающейся скорости сушки

$$\tau_c = \tau_1 + \tau_2. \quad (17)$$

Заключения

Рассмотрено влияние ветра на материалы при положительной температуре воздуха, отсутствии атмосферных осадков и неизменных атмосферном давлении и солнечной радиации. Влияние ветра на влагосодержание заключается в воздействии на температуру поверхности за счет сил вязкого трения вблизи поверхности образца материала. При этом свободная влага в капиллярах испаряется достаточно быстро с постоянной скоростью $q_m = \text{const}$. Сорбированная влага в зависимости от градиента концентрации влаги, температуры и парциального давления влаги в объеме материала удаляется с уменьшающейся скоростью.

Для расчета скорости сушки материала предложено использовать известные зависимости, полученные и обоснованные такими учеными, как В.Н. Богословский, К.Ф. Фокин, Э.Х. Одельский, А.М. Шкловер, Ф.В. Ушков, В.М. Ильинский, М.В. Поликанов, и усовершенствованные А.Г. Перехоженцевым, Д.А. Андреевым, В.А. Могутовым и А.Н. Цирлиным, В.В. Козловым, Н.М. Künzle, Н. Glaser и др.

С использованием представленных зависимостей и последовательности расчета можно определить влагосодержание материала и температуру его поверхности с учетом скорости ветра и угла наклона поверхности к вектору скорости (направлению ветра) или при локальной оценке скорости ветра на поверхности образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2024-528 от 24.04.2024 на реализацию КНП по приоритетным направлениям научно-технологического развития).

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. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. 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: 10.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
4. Вешкин Е.А., Старцев В.О., Постнов В.И., Баранников А.А. Климатические воздействия как оценка ремонтпригодности изделий из углепластика // *Труды ВИАМ*. 2019. № 8 (80). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-98-108.
5. 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: 02.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-71-82.
6. 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.
7. 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.
8. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 7-е. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1985. 830 с.
9. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. Изд. 2-е, стереотип. М.: Энергия, 1977. 344 с.

10. Михеев М.А., Михеева И.М. Краткий курс теплопередачи. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 33–55.
11. Широков М.Ф. Физические основы газодинамики и применение ее к процессам теплообмена и трения. М.: Физматгиз, 1958. 340 с.
12. Eckert E., Weise W. Messungen der Temoeraturverteilung auf der Oberfleche schnell angestromter unbeheizter Körper // Forschung Im Ingenieurwesen. 1942. Bd. 13. H. 6. S. 246–254.
13. Накорчевский А.И. Влияние климатических факторов на теплопередачу в верхней зоне грунтовых аккумуляторов теплоты // Инженерно-физический журнал. 2012. Т. 85. № 2. С. 392–407.
14. Храмцов П.П., Пенязьков О.Г., Грищенко В.М. и др. Влияние барьерного разряда на аэродинамическое сопротивление профиля Жуковского при различных режимах обдува // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. № 6. С. 1252–1256.
15. Голуб О.В., Котов Г.В., Фисенко С.П. Моделирование формирования облака пара в ветровом потоке при интенсивном испарении // Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83. № 4. С. 757–762.
16. Корниенко С.В. Повышение энергоэффективности зданий за счет совершенствования методов расчета температурно-влажностного режима ограждающих конструкций: дис. ... д-ра техн. наук. Волгоград: ВолгГАСУ, 2018. 380 с.
17. Лыков А.В. Тепломассообмен: справочник. М.: Энергия, 1978. 480 с.
18. Перехоженцев А.Г. Вопросы теории и расчета влажностного состояния неоднородных участков ограждающих конструкций зданий. Волгоград: ВолгГАСА, 1997. 273 с.
19. Корниенко С.В. Потенциал влажности для определения влажностного состояния материалов наружных ограждений в неизотермических условиях // Строительные материалы. 2006. № 4. С. 88–89.
20. Богословский В.Н., Гагарин В.Г. Потенциал влажности. Теоретические основы // Вестник отделения строительных наук Российской академии архитектуры и строительства. 1996. Вып. 1. С. 12–14.
21. Künzle H.M. Simultaneous Heat and Moisture Transport in Building Components: One- and two-dimensional calculation using simple parameters. Stuttgart: IRB Verl., 1995. 540 p.
22. Лакомкин В.Ю., Смородин С.Н., Громова Е.Н. Тепломассообменное оборудование предприятий (сушильные установки): учеб. пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. 142 с.

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. 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., 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: May 10, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
4. Veshkin E.A., Startsev V.O., Postnov V.I., Barannikov A.A. The climate impacts as the assessment of maintainability of products from carbon fiber. *Trudy VIAM*, 2019, no. 8 (80), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-98-108.
5. 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: June 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-71-82.
6. 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.

7. 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.
8. Kasatkin A.G. *Basic processes and apparatus of chemical technology*. Ed. 7th. Moscow: State Sci.-tech. Chem. Publ. House, 1985, 830 p.
9. Mikheev M.A., Mikheeva I.M. *Basics of Heat Transfer*. Ed. 2nd, stereotype. Moscow: Energiya, 1977, 344 p.
10. Mikheev M.A., Mikheeva I.M. *A short course in heat transfer*. Moscow: Publ. House of the USSR Academy of Sciences, 1960, pp. 33–55.
11. Shirokov M.F. *Physical foundations of gas dynamics and its application to heat transfer and friction processes*. Moscow: Fizmatgiz, 1958, 340 p.
12. Eckert E., Weise W. Messungen der Temoeraturverteilung auf der Oberfleche schnell angestromter unbeheizter Körper. *Forschung Im Ingenieurwesen*, 1942, bd. 13, h. 6, ss. 246–254.
13. Nakorchevsky A.I. Influence of climatic factors on heat transfer in the upper zone of ground heat accumulators. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*, 2012, vol. 85, no. 2, pp. 392–407.
14. Khramtsov P.P., Penyazkov O.G., Grishchenko V.M. et al. Influence of barrier discharge on the aerodynamic drag of Zhukovsky airfoil under different blowing conditions. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 1252–1256.
15. Golub O.V., Kotov G.V., Fisenko S.P. Modeling of vapor cloud formation in a wind flow with intense evaporation. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*, 2010, vol. 83, no. 4, pp. 757–762.
16. Kornienko S.V. *Increasing the energy efficiency of buildings by improving the methods for calculating the temperature and humidity conditions of enclosing structures*: thesis, Dr. Sc. (Tech). Volgograd: VolgGASU, 2018, 380 p.
17. Lykov A.V. *Heat and Mass Transfer: Handbook*. Moscow: Energiya, 1978, 480 p.
18. Perekhozhentsev A.G. *Issues of Theory and Calculation of the Humidity State of Heterogeneous Sections of Building Enclosing Structures*. Volgograd: VolgGASU, 1997, 273 p.
19. Kornienko S.V. Moisture potential for determining the moisture state of materials of external enclosures in non-isothermal conditions. *Stroitelnye materialy*, 2006, no. 4, pp. 88–89.
20. Bogoslovsky V.N., Gagarin V.G. Moisture potential. Theoretical foundations. *Vestnik otdeleniya stroitelnykh nauk Rossiyskoy akademii arkhitektury i stroitelstva*, 1996, is. 1, pp. 12–14.
21. Künzel H.M. *Simultaneous Heat and Moisture Transport in Building Components: One- and two-dimensional calculation using simple parameters*. Stuttgart: IRB Verlag, 1995, 540 p.
22. Lakomkin V.Yu., Smorodin S.N., Gromova E.N. *Heat and mass transfer equipment of enterprises (drying units)*: manual. St. Petersburg: VShTE SPbGUPTD, 2016, 142 p.

Информация об авторах

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

Матишов Геннадий Григорьевич, заместитель президента РАН, научный руководитель ЮНЦ РАН, академик РАН, д.г.н., ФГБУН ФИЦ ЮНЦ РАН, ssc-ras@ssc-ras.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

Коган Алексей Маркович, инженер, 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

Gennady G. Matishov, Deputy President RAS, Scientific adviser of the SSC RAS, Academician RAS, Doctor of Sciences (Geogr.), FSBIS FRC SSC of the RAS, ssc-ras@ssc-ras.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

Alexey M. Kogan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2024; получена после доработки 29.10.2024;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.10.2024.
The article was submitted 06.06.2024; received in revised form 29.10.2024;
approved and accepted for publication after reviewing 29.10.2024.



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.



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



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

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



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

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



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

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

на правах рекламы

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





ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ, РАКЕТНО- КОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ПЕРВЫЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА



Производство ответственных деталей авиационной, ракетно-космической и энергетической техники по технологиям селективного лазерного сплавления, селективного электронно-лучевого сплавления, прямого лазерного выращивания, электродуговой наплавки проволоки, а также лазерной стереолитографии керамических паст

до **10 000** шт. в год

Серийное производство металлопорошковых композиций (МПК) на основе реактивных и неактивных металлов и сплавов

до **190 000** кг в год

Решение научных и технических задач в области порошковой металлургии и аддитивного производства, разработка полного цикла изготовления заготовок с применением передовых аддитивных технологий и перспективных методов проектирования.

ПРЕИМУЩЕСТВА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

- возможность изготовления сложнопрофильных деталей с внутренними каналами, в том числе бионического дизайна, за один технологический цикл;
- увеличение коэффициента использования металла – до 0,9;
- сокращение цикла производства деталей методом СЛС в 7–10 раз по сравнению с традиционными технологиями изготовления.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий изготовления деталей методами СЛС, СЭЛС, ПЛВ, ЭДНП и лазерной стереолитографии;
- масштабирование и трансфер технологий на промышленные предприятия;
- общую квалификацию (паспортизацию) синтезированных материалов;
- серийную поставку МПК на основе никеля, титана, кобальта, железа, меди, алюминия и др.

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

на правах рекламы

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



АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ФРЕТТИНГОСТОЙКИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАП-2, ВАП-4, ВФП-5

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ
СКОЛЬЖЕНИЯ, УЗЛОВ С ВОЗВРАТНО-
ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ, ШАРНИРНЫХ
ПОДШИПНИКОВ, ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ, СИСТЕМ
ТРОСОВОЙ ПРОВОДКИ, СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕГКОСТИ СБОРКИ И РАЗБОРКИ
УЗЛОВ, В НОМИНАЛЬНО НЕПОДВИЖНЫХ
СОЧЛЕНЕНИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ
ОТНОСИТЕЛЬНЫХ МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Производственные мощности

до **800** кг покрытий
в год

ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- работоспособны при температурах от -130 до +250°C, на воздухе, в вакууме, в средах минеральных масел, керосиновых топлив, смазок на минеральной основе, гидрожидкостей, синтетических масел;



- покрытия не вызывают коррозии сплавов и не защищают от нее;
- способ нанесения — окунанием, кистью, наливом, краскопультом;
- обеспечивают коэффициент трения всухую $\leq 0,1$;
- оптимальная толщина покрытия 25–30 мкм;
- покрытия способны к шлифованию чугунами притирами или твердо-анодированными алюминиевыми сплавами.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- покрытия для деталей из стальных, алюминиевых, титановых сплавов, бронзы и латуни, применяемые в автомобильной, сельскохозяйственной, авиационной и космической промышленности, работающие в экстремальных условиях, при которых неэффективно применение масел и пластичных смазок.

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

на правах рекламы

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ,
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ
ОБРАЗЦОВ И ЭЛЕМЕНТОВ
КОНСТРУКЦИЙ

Производственные мощности

до **2500** кг паст
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- пасты: для удаления продуктов коррозии с деталей из алюминиевых сплавов (ВИП-А), сталей, в том числе коррозионностойких (ВПРГ-1, ВПТ-1, ВПТ-1И, ВПС-К), для местного химического оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (ВПО-А), для подготовки поверхности деталей из титановых сплавов под нанесение лакокрасочных покрытий (ВПФ-Т, ВФС-3), для локального фосфатирования цинкового или кадмиевого металлического покрытия (ВФС-2);
- коррозионные испытания: легких сплавов и сталей (ускоренные и натурные), на стойкость к воздействию различных климатических факторов и агрессивных газовых сред, на стойкость к высокотемпературной коррозии, агрессивности бензинов, топлив, масел.

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

на правах рекламы

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

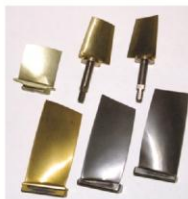


ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНОГО И ПОСТАВКА
СЕРИЙНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ: АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
УСТАНОВКИ ТИПА МАП (МАП-2, МАП-2М,
МАП-3, МАП-5), УОКС-3.

ПРОИЗВОДСТВО РАСХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ: КАТОДЫ И МИШЕНИ.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ располагает опытно-серийным комплексом оборудования для реализации полного цикла нанесения защитных (в том числе теплозащитных) покрытий на охлаждаемые и неохлаждаемые лопатки ГТД, ГТУ, ГПА.



Цилиндрический
металлический катод



Вакуумная ионно-плазменная установка
МАП-3



Установка среднечастотного магнетронного
напыления УОКС-3

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- защитные жаростойкие и теплозащитные покрытия с рабочей температурой до 1200°C (с забросами до 1250°C);
- эрозионностойкие покрытия для защиты от пылевой эрозии деталей ГТД и ЛА, повышающие эрозионную стойкость защищаемого материала до 10 раз;
- коррозионностойкие и антифреттинговые покрытия, работоспособные при температурах до 650°C;
- трибологические и износостойкие покрытия, работоспособные при температурах до 800°C.

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

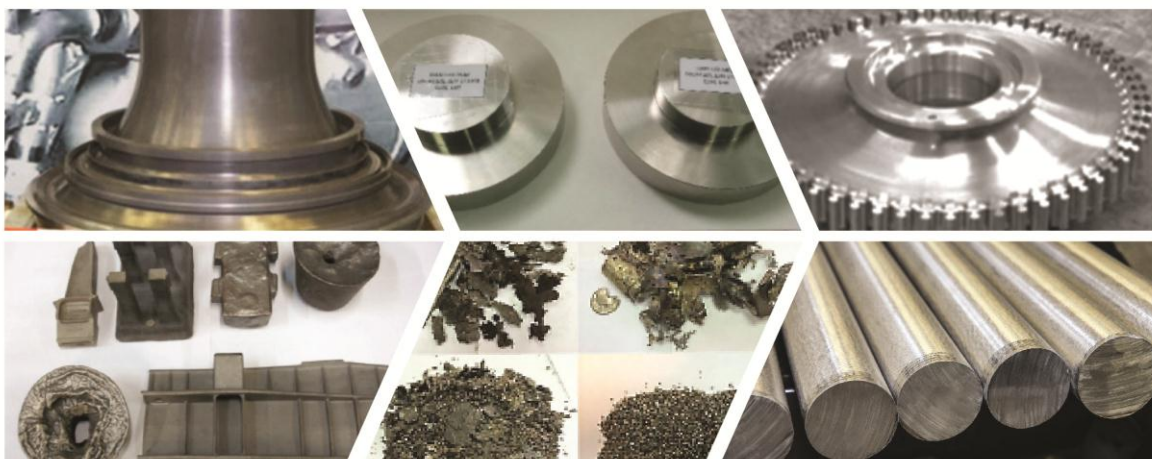
на правах рекламы

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



**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ,
ГРАНУЛИРУЕМЫЕ, СВАРИВАЕМЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ
ДЛЯ ДИСКОВ ТУРБИН И ДЕТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ТРАКТА
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И УСТАНОВОК**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ДО 100% ОТХОДОВ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ И СЕРИЙНЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ (ВЖ175, ВЖ172)
И ЛИТЕЙНЫХ (ВЖМ4, ВЖМ5, ЖС32,
ЖС26, ЖС6У, ЖС6К, ЖСЗДК, ВЖЛ12У,
ВХ4Л и др.) ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.**



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ПОЗВОЛИТ:

- увеличить рабочую температуру деталей;
- снизить массу деталей на 10–20%;
- повысить ресурс деталей в 2–3 раза.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку материалов и технологий на заданные параметры;
- поставку полуфабрикатов из сплавов ВЖ171, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178П;
- передачу лицензий на сплавы и технологии.

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

на правах рекламы

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



**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ: ДЕТАЛИ ТУРБИН
ГТД, МГТД, ВСУ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК, ДВС ТЕПЛОВЗОВ**

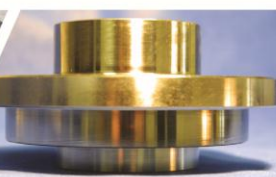
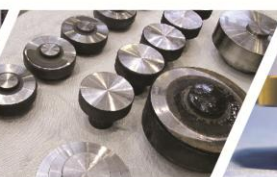
**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**ШТАМПОВКИ ДИАМЕТРОМ ДО 400 мм
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ8, ВТ8-1,
ВТ18, ВТ18У, ВТ25У, ВТ41 и др.**



Осуществляется серийная поставка заготовок дисков

более **2500** шт. в год



**МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ
НА ВОЗДУХЕ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:**

- увеличение КИМ в 2–3 раза;
- снижение трудоемкости и энергоемкости в 3–5 раз;
- повышение производительности в 10–15 раз.



ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ:

- увеличение ресурса работы штамповой оснастки в 3–5 раз.

Производственные мощности

более **30** марок покрытий
в год

до **40 000** кг в год

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление опытно-промышленных и серийных партий штамповок дисков и других деталей, в том числе из труднодеформируемых высокожаропрочных и высоколегированных сплавов;
- покрытия для термической обработки и изотермической штамповки на воздухе деталей и конструкций из высокопрочных сталей, никелевых, алюминиевых и титановых сплавов.

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

на правах рекламы

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



МАГНИЕВЫЕ И ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО НАБОРА

РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ
В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ, ЖАРОПРОЧНЫХ
МАГНИЕВЫХ И ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ МАГНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ



Производственные
мощности

35 000 кг магниевого
литья в год

35 000 кг алюминиевого
литья в год

10 000 кг противопригарной присадки
в год



Освоен полный технологический цикл изготовления отливок.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- отливки из серийных и новых магниевых и алюминиевых сплавов различной номенклатуры по передаваемой или изготавливаемой оснастке – ВМЛ18, ВМЛ20, ВМЛ25, ВМЛ26, АЛ4МС, ВАЛ20, ВАЛ16;
- противопригарный присадочный материал для песчано-глинистых смесей – ВМ-У.

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

на правах рекламы

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

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

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

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

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

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

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

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

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

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

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

9. Основные технические параметры рукописи:

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

10. Форма подачи рукописи:

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

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

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

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

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

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

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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