

№1
(155)
2026

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 1 (155) январь 2026

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» – ЦНИИ КМ «Прометей»)

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

Битюцкая О.Н., Петрушин Н.В., Висик Е.М., Кузьмина Н.А., Лонская Н.А. Структурные характеристики монокристаллических отливок и механические свойства жаропрочных никелевых сплавов с низким содержанием рения. Часть 1

Лаптев А.Б., Загорских О.А., Федоров А.С., Голубев И.А. Оптимизация параметров упрочнения поверхности труб из стали 12X18H10T с использованием регрессионной модели

Крылов С.А., Дружнов М.А., Севальнев Г.С., Новиков А.С., Егоров Е.В. Влияние параметров синтеза на структурообразование высокоазотистой коррозионностойкой стали

Легкие сплавы

Яшин М.С., Капитаненко Д.В. Особенности производства полуфабриката из никелевых жаропрочных, титановых и алюминиевых сплавов методом сварки давлением

Кашапов О.С., Павлова Т.В., Зайцев Д.В., Чучман О.В. Сравнительный анализ механических свойств поковок и штамповок дисков компрессора из сплава ВТ6, изготовленных в различных производственных условиях

Полимерные материалы

Пономаренко С.А., Лонский С.Л. Исследование стойкости термопластичного полиуретана при термоокислительной и термохимической обработке в среде диэтиленгликоля методами гель-проникающей хроматографии и микроструктурного анализа

Композиционные материалы

Евдокимов А.А., Ерасов В.С., Каблов Е.Н., Лаптев А.Б. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов с формообразованием при температурах до 40 °С. Часть 2. Углепластик марки ВКУ-51

Heat-resistant alloys and steels

Bityutskaya O.N., Petrushin N.V., Visik E.M., Kuzmina N.A., Lonskaya N.A. Structural characteristics of monocrystalline castings and mechanical properties of nickel-based superalloys with low renium content. Part 1

Laptev A.B., Zagorskikh O.A., Fedorov A.S., Golubev I.A. Optimization of the surface hardening parameters for 12X18H10T steel pipes using a regression model

Krylov S.A., Druzhnov M.A., Sevalnev G.S., Novikov A.S., Egorov E.V. Influence of synthesis parametres on the structure formation in high-nitrogen corrosion-resistant steel

Light-metal alloys

Yashin M.S., Kapitanenko D.V. Features of the production of semi-finished products from heat-resistant nickel, titanium and aluminum alloys by pressure welding

Kashapov O.S., Pavlova T.V., Zaitsev D.V., Chuchman O.V. Comparative analysis of mechanical properties of the material of BT6 alloy disk forgings, manufactured by various methods and production conditions

Polymer materials

Ponomarenko S.A., Lonskii S.L. Investigation of the resistance of thermoplastic polyurethane during thermooxidative and thermochemical treatment with diethylene glycole by gel permeation chromatography and microstructural analysis

Composite materials

Evdokimov A.A., Erasov V.S., Kablov E.N., Laptev A.B. Comprehensive assessment of the impact of operational and climatic tests on the change of strength properties of polymer composite materials with shaping at temperatures up to 40 °C. Part 2. Carbon fiber grade VKU-51

Бутузов А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 2. Состав и способы получения фотоотверждаемой полимерной предкерамической композиции

Викулин В.В., Мухин А.Н., Курбаткина Е.И., Заклякова О.В. Возможность получения керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния с регулируемой твердостью и высокими теплопрочностными характеристиками

Сарычев И.А., Серкова Е.А., Мишуров К.С., Паярель С.М. Эпоксидные связующие для диэлектриков класса FR-4

Потапов М.В., Бузенков А.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние легирования гадолинием на магнитные свойства спеченных магнитов Pr–Dy–Fe–Co–B

Мишуров К.С., Монахов А.Д., Сарычев И.А. Разработка и прогнозирование свойств эпоксидных композиций методами машинного обучения

Защитные и функциональные покрытия

Беспалов А.С., Салимов И.Э., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Пономаренко С.А. Исследование состава и структуры теплоизоляционного покрытия на основе полимерной матрицы и полых микросфер

Козлова А.А., Шунина М.А., Козлов И.А. Тенденции в области разработки пожаробезопасных лакокрасочных покрытий для окраски элементов интерьера пассажирского салона воздушного судна

Испытания материалов

Васильчук Е.А., Губин А.М., Гуляев И.Н., Клименко О.Н. Особенности подготовки и проведения испытаний на определение трансверсальной прочности при растяжении образцов слоистых углепластиков

102 **Butuzov A.V.** Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 2. Composition and methods of obtaining photo-curable polymer preceramic compounds

124 **Vikulin V.V., Mukhin A.N., Kurbatkina E.I., Zaklyakova O.V.** Possibility of obtaining ceramics based on reaction-bound silicon nitride with adjustable hardness and high heat strength characteristics

136 **Sarychev I.A., Serkova E.A., Mishurov K.S., Payarel S.M.** Epoxy binders for FR-4 grade dielectric materials

150 **Potapov M.V., Buzenkov A.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P.** Effect of gadolinium doping on the magnetic properties of sintered Pr–Dy–Fe–Co–B magnets

162 **Mishurov K.S., Monahov A.D., Sarychev I.A.** Development and prediction of properties of epoxy compositions using machine learning methods

Protective and functional coatings

174 **Bespalov A.S., Salimov I.E., Lonskii S.L., Kurshev E.V., Ponomarenko S.A.** Investigation of the composition and structure of a thermal insulation coating based on a polymer matrix and hollow microspheres

186 **Kozlova A.A., Shunina M.A., Kozlov I.A.** Trends in the development of fire-resistant paintwork coatings for painting elements of aircraft passenger cabin interiors

Material tests

197 **Vasilchuk E.A., Gubin A.M., Gulyaev I.N., Klimentko O.N.** Features of preparation and conducting tests to determine the transverse tensile strength of samples of laminated carbon fiber reinforced plastics

Научная статья

УДК 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-3-18

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛИВОК И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕНИЯ

Часть 1

О.Н. Битюцкая¹, Н.В. Петрушин¹, Е.М. Висик¹, Н.А. Кузьмина¹, Н.А. Лонская¹

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

Аннотация. Для нового жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ22 с 2 % (по массе) Re на основе полного факторного эксперимента типа $2^n + 2n + 1$, где $n = 3$ – количество переменных факторов (технологические параметры литья), получены данные по влиянию основных технологических параметров направленной кристаллизации на выход годных <001> монокристаллических отливок, угловое отклонение аксиальной кристаллографической ориентации <001> монокристалла, угловую разориентацию кристаллитов, объемные доли литейных пор и выделений эвтектической γ' -фазы, параметр дендритной ячейки в отливках сплава. Результаты обобщены в виде регрессионных моделей.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, рений, направленная кристаллизация, монокристаллы, дендритная структура, литейные поры, эвтектическая γ' -фаза, выход годных монокристаллических отливок, технологические параметры литья

Для цитирования: Битюцкая О.Н., Петрушин Н.В., Висик Е.М., Кузьмина Н.А., Лонская Н.А. Структурные характеристики монокристаллических отливок и механические свойства жаропрочных никелевых сплавов с низким содержанием рения. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 3–18. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-3-18.

Scientific article

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MONOCRYSTALLINE CASTINGS AND MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL-BASED SUPERALLOYS WITH LOW RENEUM CONTENT

Part 1

O.N. Bityutskaya¹, N.V. Petrushin¹, E.M. Visik¹, N.A. Kuzmina¹, N.A. Lonskaya¹

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

Abstract. For a new nickel-based superalloy VZhL22 with 2 % by weight of Re, based on a complete factor experiment of the type $2^n + 2n + 1$ (where $n=3$ is the number of variable factors – technological parameters of casting) data on the effect of the main technological parameters of directional solidification on the yield of suitable <001> single-crystal castings, the angular deviation of the axial crystallographic orientation <001> of a single-crystal, angular disorientation of crystallites, volume fractions of casting pores and eutectic γ' -phase secretions, and the parameter of the dendritic cell in the alloy castings were obtained. The results are summarized in the form of regression models.

Keywords: nickel-based superalloys, rhenium, directional solidification, single crystals, dendritic structure, casting pores, eutectic γ' phase, yield of suitable single-crystal castings, technological parameters of casting

For citation: Bityutskaya O.N., Petrushin N.V., Visik E.M., Kuzmina N.A., Lonskaya N.A. Structural characteristics of monocrystalline castings and mechanical properties of nickel-based superalloys with low rhenium content. Part 1. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 3–18. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-3-18.

Введение

В последние 15–20 лет наибольшие достижения в области создания жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) связаны с тем, что предложены литейные углеродсодержащие ЖНС с пониженным содержанием рения в качестве материалов для литья турбинных лопаток с различными вариантами структуры: как с поли- (равноосной и столбчатой), так и с монокристаллической [1–4]. К ним относится разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ литейный сплав марки ВЖЛ22 с 2 % (по массе) Re, обладающий высокой фазовой стабильностью и повышенной жаропрочностью: удельная длительная прочность монокристаллов сплава ВЖЛ22 с кристаллографической ориентацией (КГО) $\langle 001 \rangle$ при температуре 1000 °С за 100 ч составляет ~28 МПа/(г/см³) [3, 4].

Наибольшим уровнем механических свойств обладают изделия из ЖНС с монокристаллической структурой, получаемые методом направленной кристаллизации (НК). В отечественной практике для литья монокристаллических отливок турбинных лопаток и образцов широко используются промышленные установки для НК типа УВНК с автоматизированной системой управления технологическим процессом, в которых керамические литейные формы с расплавом перемещают из горячей зоны высокотемпературного нагревателя в жидкометаллический охладитель – алюминий (метод Liquid Metal Cooling – LMC) [5–8]. Формирование в отливках монокристаллической структуры жаропрочного сплава с аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ осуществляется с применением тугоплавких монокристаллических затравок из сплава системы Ni–W [9, 10]. Затравочная технология позволяет направленно выращивать монокристаллы требуемой ориентации как в аксиальном, так и в азимутальном направлениях.

Монокристаллические отливки ЖНС, полученные по технологии НК, характеризуются ячеисто-дендритным строением с выраженной структурной и химической неоднородностью в пределах дендритных ячеек, вызванной микросегрегацией легирующих элементов при затвердевании сплава [6, 11]. Легирующие элементы Re, W, Ru и Co преимущественно концентрируются в осях дендритов, тогда как Cr, Mo, Ti, Al, Ta, Nb и Hf – в междендритных областях, что способствует формированию в отливках неравновесной эвтектической (перитектической) γ' -фазы и образованию литейных пор. Такое распределение легирующих элементов связано с их различным влиянием на температуру плавления никеля – первые ее повышают, а вторые – снижают [12–16].

Практика монокристаллического литья методом НК лопаток и образцов показывает, что выход годных отливок по монокристаллической структуре, их структурное совершенство, химическая и структурная неоднородность сплава, наличие пор и выделений эвтектической (перитектической) γ' -фазы, размеры дендритных ячеек существенным образом зависят от технологических параметров литья [6, 17–24]. Следовательно, установление оптимальных значений технологических параметров процесса НК для качественных монокристаллических отливок из новых ЖНС предопределяет достижение и обеспечение их высоких служебных характеристик. В данном случае монокристалличность отливок из ЖНС характеризуется угловым отклонением КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от главной оси отливки и угловой разориентацией кристаллитов, составляющих монокристалл сплава (субструктура I уровня, отражающая совершенство монокристалла сплава [6]), не превышающими 10 и 3 градуса соответственно, а также отсутствием на поверхности отливки областей с большеугловыми и малоугловыми границами зерен, ликвационной полосчатости и других ростовых дефектов структуры [25, 26].

Цель первой части данной работы – установление влияния основных технологических параметров литья методом НК нового ЖНС марки ВЖЛ22 с пониженным содержанием рения на выход годных монокристаллических отливок (ВГМ) из сплава с КГО <001> и другие структурные характеристики: угловое отклонение аксиальной КГО <001> монокристалла сплава от главной оси отливки ($\alpha_{<001>}$), угловую разориентацию кристаллитов сплава в отливке ($\Delta\alpha_{<001>}$), расстояние между осями дендритов первого порядка (параметр дендритной ячейки λ), объемные доли литейных пор ($V_{\text{пор}}$) и эвтектических выделений γ' -фазы ($V_{\text{эвт}}$).

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

Материалы и методы

Исследования проводили на монокристаллических отливках образцов цилиндрической формы (длиной 165 мм, диаметром 15 мм) с заданной аксиальной КГО <001>, выполненных из нового литейного ЖНС марки ВЖЛ22, содержащего 2 % (по массе) рения. Сплав изготовлен методом вакуумной индукционной плавки по технологии выплавки ренийсодержащих ЖНС [27] и соответствует техническим условиям на литейную прутковую шихтовую заготовку сплава ВЖЛ22.

Процесс НК монокристаллических отливок образцов из полученного сплава проводили в промышленной установке типа УВНК путем перемещения блока литейных керамических форм (рис. 1, а) с расплавом из зоны нагрева через тепловой экран в зону охлаждения с заданной скоростью до полного погружения формы в охладитель. Формирование монокристаллической структуры в отливках образцов осуществляли с использованием затравочных монокристаллов (затравок) из сплава системы Ni–W с КГО <001>. После каждой НК-плавки получали блок отливок (рис. 1, б), состоящий из девяти цилиндрических образцов диаметром 15 мм и длиной ~165 мм (рис. 1, в). Температуру расплава в плавильном тигле измеряли термопарой погружения, температуру нагревателей печи установки – стационарными термопарами.

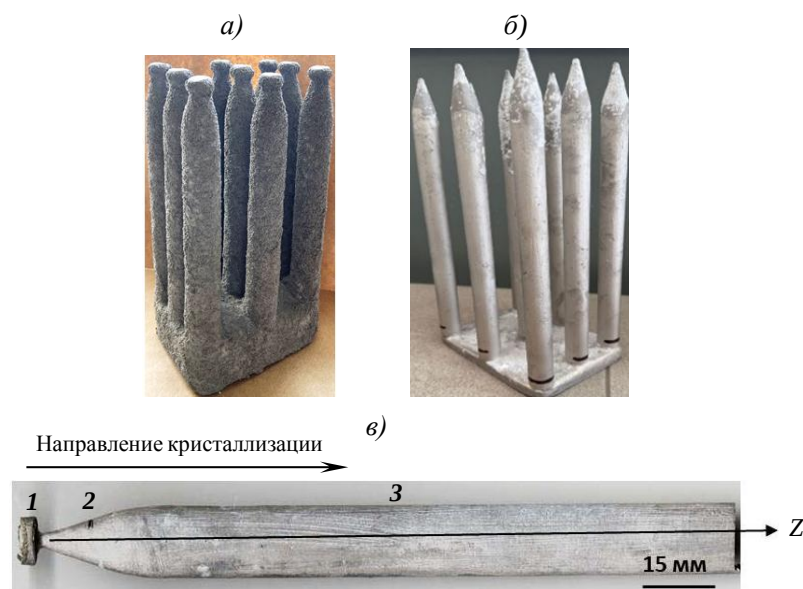


Рис. 1. Блок литейных керамических форм (а) и монокристаллические отливки образцов из сплава ВЖЛ22 (б, в): 1 – монокристаллическая затравка из сплава системы Ni–W; 2 – стартовый конус; 3 – цилиндрическая монокристаллическая отливка образца

Монокристаллические отливки образцов из сплава ВЖЛ22 получали на установке типа УВНК по различным технологическим параметрам литья (по девять отливок образцов в каждом блоке по каждому технологическому режиму НК), варьирование которых осуществляли согласно матрице ортогонального композиционного плана второго порядка полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа $2^n + 2n + 1$ с количеством переменных факторов $n = 3$ [28, 29]. В качестве переменных факторов, отражающих технологические параметры литья при НК, выбраны: температура расплава в тигле перед заливкой ($T_{\text{тиг}}$); температура расплава в керамических формах перед началом процесса кристаллизации ($T_{\text{форм}}$), определяемая температурой нижнего нагревателя установки типа УВНК, и скорость НК (R), соответствующая скорости перемещения формы с расплавом из зоны нижнего нагревателя установки в жидкометаллический охладитель (расплав алюминия). Остальные технологические параметры процесса монокристаллического литья, типичные для процесса НК турбинных лопаток из ренийсодержащих ЖНС в установках типа УВНК [30], при этом оставались неизменными.

Уровни и интервалы варьирования переменных факторов (технологические параметры монокристаллического литья) представлены в табл. 1, матрица плана ПФЭ в кодах – в табл. 2.

Таблица 1

Интервалы варьирования переменных технологических параметров литья при направленной кристаллизации сплава ВЖЛ22

Уровни варьирования параметров	Технологические параметры монокристаллического литья					
	Натуральные значения			Коды параметров		
	R , мм/мин ($\tilde{x}_1$)	$T_{\text{форм}}$, °C ($\tilde{x}_2$)	$T_{\text{тиг}}$, °C ($\tilde{x}_3$)	$\tilde{x}_1$	$\tilde{x}_2$	$\tilde{x}_3$
Нулевой	7	1605	1640	0	0	0
Нижний	4	1580	1600	–1	–1	–1
Верхний	10	1630	1680	+1	+1	+1
Интервал варьирования	3	25	40	–		

В табл. 1 символами $\tilde{x}_1$, $\tilde{x}_2$ и $\tilde{x}_3$ обозначены кодовые значения параметров литья: скорость НК R , температура расплава в керамических формах $T_{\text{форм}}$ и температура расплава в плавильном тигле установки перед заливкой в керамические формы $T_{\text{тиг}}$ соответственно. Пересчет фактических значений технологических параметров в кодовые осуществляется по формуле

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i}, \quad (1)$$

где x_i – фактическое значение i -го параметра в опыте; x_{0i} – значение i -го параметра в опыте на среднем уровне; Δx_i – интервал варьирования i -го параметра.

В табл. 2 в качестве функций отклика (y_k), отражающих зависимость исследуемых характеристик сплава от технологических параметров процесса монокристаллического литья, рассмотрены следующие показатели: ВГМ с КГО <001> (y_1), объемная доля литейных пор $V_{\text{пор}}$ (y_2), объемная доля неравновесных эвтектических выделений γ' -фазы $V_{\text{эвт}}$ (y_3), расстояние между осями дендритов первого порядка λ (y_4), угол между направлением аксиальной кристаллографической оси <001> монокристалла и продольной осью отливки $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ (y_5) и угловая разориентация кристаллитов $\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle}$ (y_6).

Таблица 2

**Матрица плана эксперимента и структурные характеристики
монокристаллических отливок образцов из сплава ВЖЛ22**

Условный номер опыта (плавки)	План в кодах			Средние значения характеристик					
	R , мм/мин ($\tilde{x}_1$)	$T_{\text{форм}}$, °C ($\tilde{x}_2$)	$T_{\text{тиг}}$, °C ($\tilde{x}_3$)	ВГМ, отн. ед. ($\bar{y}_{1i}$)	$V_{\text{пор}}$, % (объемн.) ($\bar{y}_{2i}$)	$V_{\text{эвт}}$, % (объемн.) ($\bar{y}_{3i}$)	λ , мкм ($\bar{y}_{4i}$)	$\alpha_{\langle 001 \rangle}$, градус ($\bar{y}_{5i}$)	$\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle}$, градус ($\bar{y}_{6i}$)
1	-1	-1	-1	0,67	0,25	2,6	284	2,9	2,0
2	+1	-1	-1	0,33	0,19	2,8	275	2,9	4,0
3	-1	+1	-1	0,61	0,24	3,5	315	1,7	2,1
4	+1	+1	-1	0,50	0,11	2,3	291	4,2	2,5
5	-1	-1	+1	0,44	0,45	3,5	363	3,3	2,5
6	+1	-1	+1	0,55	0,21	3,8	275	1,9	3,2
7	-1	+1	+1	0,61	0,25	2,3	305	2,5	2,5
8	+1	+1	+1	0,44	0,08	3,2	281	2,6	2,5
9	-1,215	0	0	0,78	0,12	2,6	338	4,1	1,5
10	+1,215	0	0	0,67	0,09	—	291	4,4	1,5
11	0	-1,215	0	0,67	0,10	—	314	5,1	2,1
12	0	+1,215	0	0,67	0,22	—	321	5,0	1,6
13	0	0	-1,215	0,56	0,10	—	310	3,4	1,9
14	0	0	+1,215	0,78	0,17	—	334	1,5	2,1
15	0	0	0	0,78	0,24	—	328	2,0	2,4
Дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2(\bar{y}_i)$				0,01	0,013	0,35	27,8	4,13	2,12

Для отливок с КГО $\langle 001 \rangle$ определяли ВГМ на основе анализа макроструктуры полученных образцов. Контроль осуществляли визуальным осмотром поверхности отливок под оптическим микроскопом после химического травления в растворе соляной кислоты (HCl) и перекиси водорода (H₂O₂). При этом выявляли наличие большеугловых и малоугловых границ зерен, а также дефектов роста – «струйной ликвации» (freckles), «прострелов», равноосных зерен и других структурных нарушений. Затем эти отливки подвергали рентгеноструктурному анализу с измерением углового отклонения аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от продольной оси отливки ($\alpha_{\langle 001 \rangle}$).

Для определения КГО отливок использовали стартовые конусы (рис. 1, в), отрезанные от монокристаллических образцов. Поперечный срез стартового конуса, на котором проявлялась дендритная структура материала, располагался перпендикулярно продольной оси цилиндрической отливки. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4 методом «качания» [31] в характеристическом излучении Cu K_{α1}. Результаты фиксировали в виде дифракционных рефлексов отражений от плоскостей (004), соответствующих аксиальной ориентации $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава (рис. 2).

Обработку полученных дифракционных рефлексов проводили с помощью российского программного обеспечения GLRDIF, рассчитывали угловое отклонение $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от продольной оси Z стартового конуса и, соответственно, всей монокристаллической отливки образца, а также разориентацию кристаллитов $\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle}$ как разность отклонений КГО $\langle 001 \rangle$ крайних (004) отражений в сложных рефлексах или как угловую ширину на половине высоты в простых рефлексах. В этих экспериментах диаметр пятна рентгеновского облучения исследуемого образца составил ~12 мм. Годной считали монокристаллическую отливку образца, если измеренные величины отклонений $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ и $\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle}$ не превышали 10 и 3 градуса соответственно.

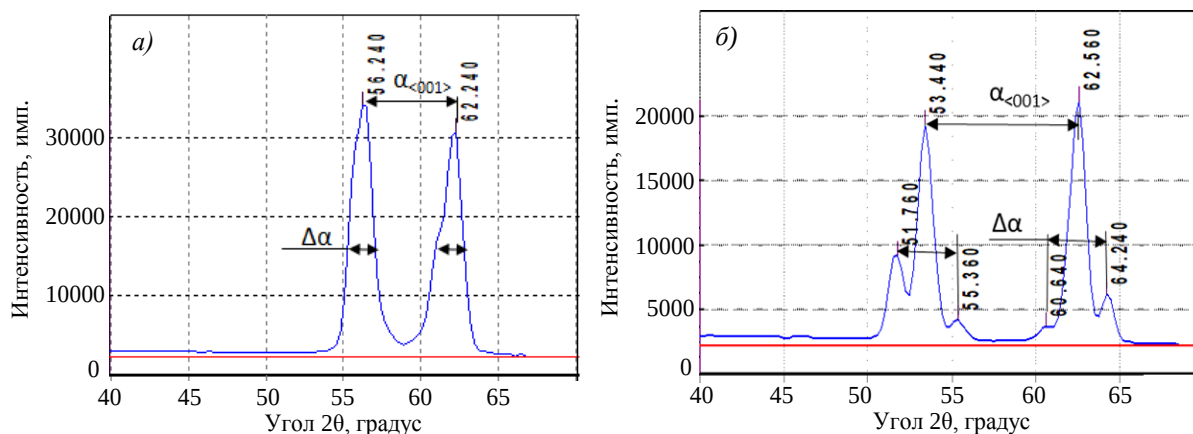


Рис. 2. Дифракционные рефлексы отражений (004) для аксиальной КГО <001> монокристаллических отливок из сплава ВЖЛ22: *а* – блочность структуры в отливке отсутствует, угол отклонения КГО <001> структуры сплава от оси Z отливки $\alpha_{<001>} = 3,00$ градуса соответствует половине углового расстояния между симметричными рефлексами, величина $\Delta\alpha = 1,71$ градуса соответствует ширине рефлекса на половине его высоты; *б* – отливка с блочной структурой, угол отклонения КГО <001> структуры сплава от оси Z отливки $\alpha_{<001>} = 4,56$ градуса соответствует половине углового расстояния между симметричными рефлексами с наибольшей интенсивностью

Количественное определение междендритного расстояния λ , объемных долей литейных пор $V_{\text{пор}}$ и выделений эвтектической γ' -фазы $V_{\text{эвт}}$ в структуре литых монокристаллических отливок образцов проводили с использованием металлографического комплекса посредством съемки изображений цифровой камерой.

Обработку изображений и подготовку данных для количественного анализа выполняли с помощью специального программного обеспечения [32]. Для каждого исследуемого образца проводили анализ 25 наихудших полей зрения при увеличении $\times 200$, площадь каждого анализируемого поля составляла $0,3 \text{ мм}^2$. Величину междендритного расстояния определяли как измеренное вдоль кристаллографического направления <100> расстояние между центрами осей дендритов первого порядка.

Микроструктурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе.

Результаты экспериментов по влиянию технологических параметров литья на структурные характеристики сплава аппроксимировали регрессионными уравнениями (моделями), описывающими зависимости средних значений изучаемых характеристик сплава от переменных факторов, вида [28]

$$y_k = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^n b_{ij} x_i x_j + b_{123} x_1 x_2 x_3 + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2, \quad (2)$$

где y_k – функция отклика; x_1, x_2, x_3 – технологические параметры литья; $b_0, b_i, b_{ij}, b_{123}, b_{ii}$ – коэффициенты регрессионных уравнений (моделей).

Результаты и обсуждение

Микроструктуры сплава ВЖЛ22 в полученных литых монокристаллических отливках представлены на рис. 3.

Сплав в отливках имел типичное дендритно-ячеистое строение и состоял из дендритов первого и второго порядков и междендритных пространств (рис. 3, *а, б*). Оси дендритов первого порядка имели КГО <001>, направлены вдоль продольной оси

отливки или отклонены от нее на небольшой угол (табл. 2). Дендриты и междендритные пространства представляют собой матрицу – никелевый γ -твердый раствор, упрочненный частицами γ' -фазы кубоидного типа на основе интерметаллида $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$. В междендритных пространствах отливки сплава также наблюдаются выделения пластинчатых частиц MC-карбидной фазы на основе тантала и эвтектической (перитектической) γ' -фазы (рис. 3, а, б). Дисперсные частицы γ' -фазы кубоидного типа в γ -дендритах и γ -междендритных пространствах имеют различные размеры, в γ -дендритах они менее крупные (рис. 3, в, з).

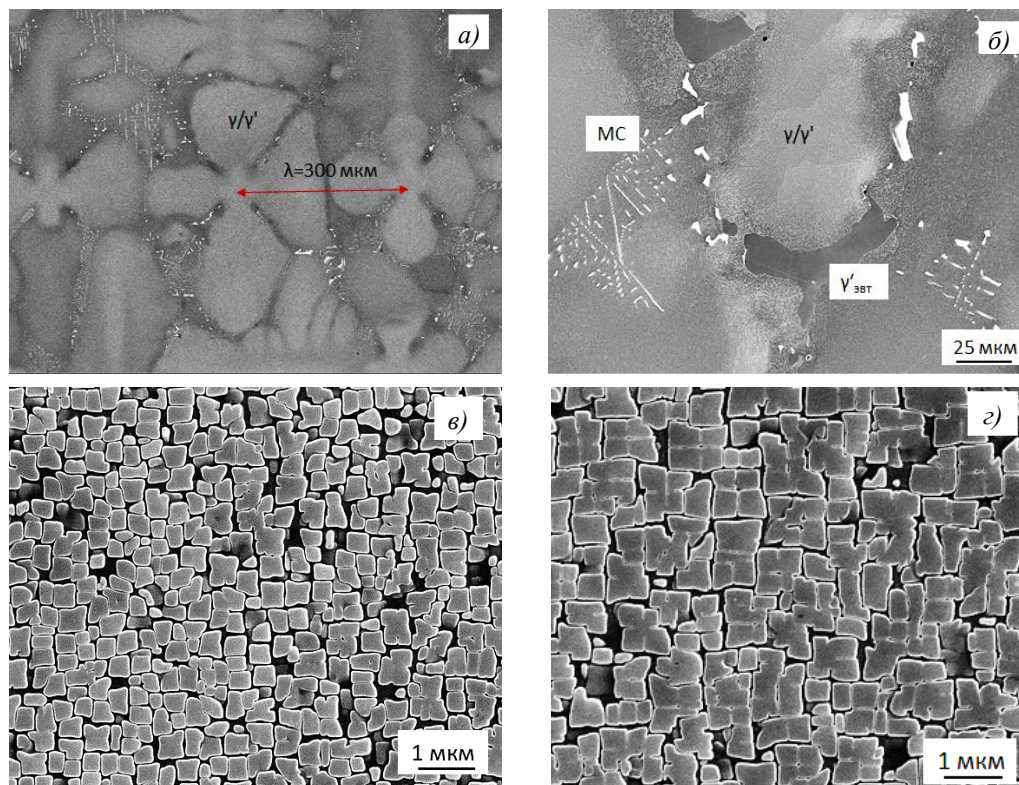


Рис. 3. Микроструктуры (поперечное сечение) жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ22 с 2 % (по массе) рения с КГО $\langle 001 \rangle$ после литья: а – дендритно-ячеистая структура; б – выделения MC-карбидов и эвтектической (перитектической) γ' -фазы в междендритных пространствах; в – частицы γ' -фазы в γ -дендритах первого порядка; з – частицы γ' -фазы в γ -междендритных пространствах

В табл. 2 приведены полученные результаты экспериментов по влиянию технологических параметров литья на структурные характеристики сплава, усредненные по отливкам образцов: для функций отклика $\bar{y}_{1i}$ (ВГМ), $\bar{y}_{5i}$ ($\alpha_{\langle 001 \rangle}$) и $\bar{y}_{6i}$ ($\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle}$) – по каждой из девяти отливок образцов каждой из 15 плавов, для функций отклика $\bar{y}_{2i}$ ($V_{\text{пор}}$), $\bar{y}_{3i}$ ($V_{\text{эвт}}$) и $\bar{y}_{4i}$ (λ) – по 25 полям зрения на микрошлифе из одной отливки образца каждой из девяти плавов.

Статистическую обработку результатов, включающую расчет коэффициентов b_0 , b_i , b_{ij} , b_{123} , b_{ii} регрессионных уравнений (моделей) (2), дисперсии воспроизводимости средних экспериментальных значений структурных характеристик в опытах $S_{\text{воспр}}^2(\bar{y}_i)$, дисперсии вычисленных значений коэффициентов моделей S_{bi}^2 и критических значений

доверительных интервалов Δb_i при доверительной вероятности $P_\alpha = 0,95$ (уровень значимости $\alpha = 0,05$) для коэффициентов моделей, выполняли по формулам из работы [33]:

$$S_{\text{воспр}(\bar{y}_i)}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{q=1}^n (y_{iq} - \bar{y}_i)^2}{N(n-1)}, \quad (3)$$

$$S_{bi}^2 = S_{\text{воспр}(\bar{y}_i)}^2 / \sum_{i=1}^N (\tilde{x}_{ji})^2, \quad (4)$$

$$\Delta b_i = t_{\text{кр}} S_{bi}, \quad (5)$$

где N – количество опытов; n – количество повторных определений в точках плана; $\bar{y}_i$ – среднее значение свойства в опыте i ; y_{iq} – фактическое значение свойства в q -ом наблюдении опыта i ; $t_{\text{кр}}$ – критическое значение t -статистики Стьюдента для принятых значений доверительной вероятности и числа степеней свободы $f = N (t_{\text{кр}} = 2,13$ при $\alpha = 0,05, f = 15)$.

В табл. 3 представлены рассчитанные коэффициенты $b_0, b_i, b_{ij}, b_{123}, b_{ii}$ моделей, а также значения дисперсий $S_{\text{воспр}(\bar{y}_i)}^2, S_{bi}^2$ и критических доверительных интервалов Δb_i для коэффициентов моделей при $\alpha = 0,05$. Согласно данным работы [33], значения коэффициентов b_i регрессионных уравнений (моделей) статистически значимы, если их абсолютные величины больше соответствующего доверительного интервала Δb_i , т. е. если выполняется условие

$$\Delta b_i = t_{\text{кр}} S_{bi} \leq |b_i|. \quad (6)$$

Таблица 3

Коэффициенты регрессионных моделей для структурных характеристик <001> монокристаллов сплава ВЖЛ22

Коды параметров литья	Коэффициенты моделей	Значения коэффициентов моделей для характеристик					
		ВГМ	$V_{\text{пор}}$	$V_{\text{эвт}}$	λ	$\alpha_{<001>}$	$\Delta \alpha_{<001>}$
$\tilde{x}_i$	b_i						
$\tilde{x}_0$	b_0	0,84	0,12	3,0	332,9	4,42	1,52
$\tilde{x}_1$	b_1	–0,059	–0,058	0,025	–18,45	0,14	0,283
$\tilde{x}_2$	b_2	0,016	–0,025	–0,175	0,32	–0,01	–0,247
$\tilde{x}_3$	b_3	–0,019	0,026	0,2	8,05	–0,34	0,031
$\tilde{x}_1 \tilde{x}_2$	b_{12}	–0,006	0	–0,1	6,13	0,5	–0,287
$\tilde{x}_1 \tilde{x}_3$	b_{13}	0,049	–0,027	0,275	–9,87	–0,47	–0,213
$\tilde{x}_2 \tilde{x}_3$	b_{23}	–0,006	–0,031	–0,275	–12,37	–0,03	0,087
$\tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \tilde{x}_3$	b_{123}	–0,064	0,017	0,251	9,87	–0,13	0,113
$\tilde{x}_1^2$	b_{11}	–0,019	0,011	–	–13,65	–0,3	0,157
$\tilde{x}_2^2$	b_{22}	–0,131	0,048	–	–11,62	0,24	0,394
$\tilde{x}_3^2$	b_{33}	–0,167	0,031	–	–8,57	–1,52	0,496
Дисперсии воспроизводимости средних значений характеристик $S_{\text{воспр}(\bar{y}_i)}^2$		0,008	0,013	0,35	27,8	4,13	2,12
Дисперсии вычисленных значений коэффициентов моделей S_{bi}^2		0,0006	0,001	0,04	2,54	0,38	0,19
Критические значения доверительных интервалов для коэффициентов моделей $\Delta b_i (\alpha = 0,05)$		0,057	0,073	0,39	3,38	1,29	0,93

Из сопоставления вычисленных коэффициентов моделей с величинами соответствующих доверительных интервалов следует (табл. 3), что значительное количество коэффициентов регрессии оказалось статистически незначимым. Поэтому проверку моделей на адекватность со значимыми коэффициентами регрессии выполняли в точках плана-матрицы (табл. 2) с помощью критерия Фишера F для уровня значимости $\alpha = 0,05$, вычисляя дисперсию адекватности $S_{\text{адек}}^2$ по формуле [33]

$$S_{\text{адек}}^2 = \frac{\sum_{iq=1}^N (\bar{y}_q - \hat{y}_q)^2}{N - d}, \quad (7)$$

где $\bar{y}_q$ – среднее значение характеристики в q -ом опыте, полученное по экспериментальным данным; $\hat{y}_q$ – значение характеристики, полученное для условий q -го опыта путем расчета по проверяемой на адекватность модели; N – количество экспериментальных точек плана ($N = 15$); d – количество членов в проверяемой на адекватность модели (количество статистически значимых коэффициентов модели, включая b_0).

Как следует из данных табл. 3, модели структурных характеристик со статистически значимыми по условию (6) коэффициентами регрессии могут быть представлены в следующем виде:

$$\text{ВГМ} = 0,84 - 0,059\tilde{x}_1 - 0,064\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3 - 0,131\tilde{x}_2^2 - 0,167\tilde{x}_3^2, \text{ отн. ед.}, \quad (8)$$

$$\lambda = 332,9 - 18,45\tilde{x}_1 + 8,05\tilde{x}_3 + 6,13\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - 9,87\tilde{x}_1\tilde{x}_3 - 12,37\tilde{x}_2\tilde{x}_3 + \\ + 9,87\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3 - 13,65\tilde{x}_1^2 - 11,62\tilde{x}_2^2 - 8,57\tilde{x}_3^2, \text{ мкм} \quad (9)$$

$$\alpha_{<001>} = 4,42 - 1,52\tilde{x}_3^2, \text{ градус}, \quad (10)$$

$$V_{\text{эвт}} = 30 \% \text{ (объемн.)}, \quad (11)$$

$$\Delta\alpha_{<001>} = 1,52 \text{ градуса}, \quad (12)$$

$$V_{\text{пор}} = 0,12 \% \text{ (объемн.)}. \quad (13)$$

Проверку моделей (8)–(13) на адекватность выполняли в точках плана-матрицы (табл. 2) с помощью F -критерия Фишера для 95%-ного уровня значимости ($\alpha = 0,05$) [33]. Рассчитанные значения F -критерия для моделей структурных характеристик не превышали табличного критического значения $F_{\text{кр}}$ (для заданной доверительной вероятности $P_\alpha = 0,95$). Следовательно, с доверительной вероятностью 95 % полученные модели (8)–(10) адекватно описывают влияние исследованных параметров литья на структурные характеристики ВГМ ($S_{\text{адек}}^2 = 0,008$), λ ($S_{\text{адек}}^2 = 17,5$) и $\alpha_{<001>}$ ($S_{\text{адек}}^2 = 0,58$) монокристаллических отливок из сплава ВЖЛ22, тогда как значения характеристик $\Delta\alpha_{<001>}$, $V_{\text{эвт}}$ и $V_{\text{пор}}$ для отливок при изменении параметров литья в интервале выбранных значений статистически остаются постоянными и составляют 1,52 градуса, 3,0 и 0,12 % (объемн.) соответственно. Показатель структурного параметра $\alpha_{<001>}$ зависит только от температуры расплава в плавильном тигле, с повышением (снижением) которой относительно среднего значения его величина уменьшается.

На рис. 4–6 представлены некоторые частные результаты анализа модели (8) выхода годных отливок в зависимости от технологических параметров монокристаллического литья. Как следует из полученных данных, во-первых, выход годных отливок при всех исследованных значениях температуры расплава в плавильном тигле и керамических формах существенно повышается при снижении скорости НК до 4 мм/мин.

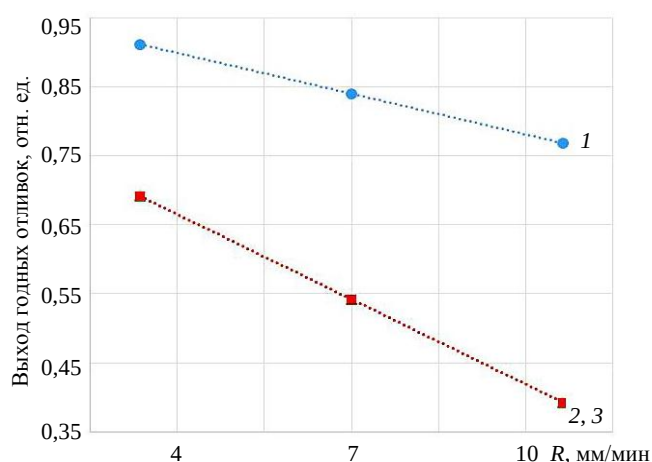


Рис. 4. Влияние скорости кристаллизации (R) на выход годных отливок при различных температурах расплава в керамических формах ($T_{\text{форм}}$) и плавильном тигле ($T_{\text{тиг}}$): 1 – $T_{\text{форм}} = 1605^\circ\text{C}$, $T_{\text{тиг}} = 1640^\circ\text{C}$; 2 – $T_{\text{форм}} = 1580^\circ\text{C}$, $T_{\text{тиг}} = 1600^\circ\text{C}$; 3 – $T_{\text{форм}} = 1630^\circ\text{C}$, $T_{\text{тиг}} = 1680^\circ\text{C}$

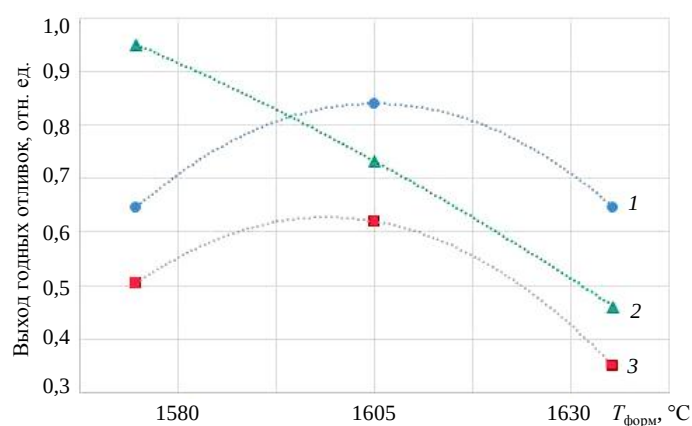


Рис. 5. Влияние температуры расплава в керамических формах ($T_{\text{форм}}$) на выход годных отливок при различной скорости кристаллизации (R) и температуре расплава в плавильном тигле ($T_{\text{тиг}}$): 1 – $R = 7$ мм/мин, $T_{\text{тиг}} = 1640^\circ\text{C}$; 2 – $R = 4$ мм/мин, $T_{\text{тиг}} = 1600^\circ\text{C}$; 3 – $R = 10$ мм/мин, $T_{\text{тиг}} = 1680^\circ\text{C}$

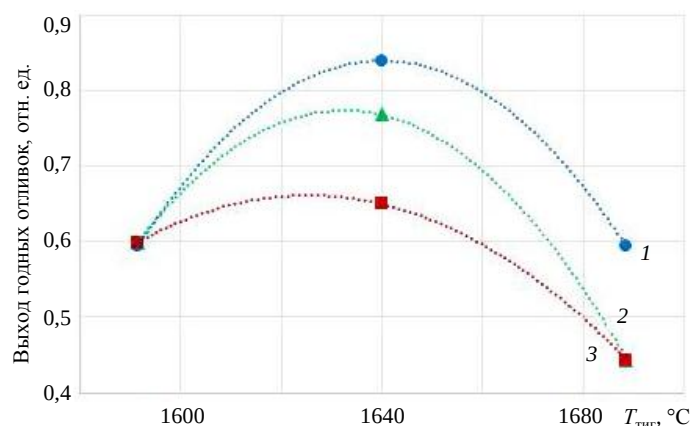


Рис. 6. Влияние температуры расплава в плавильном тигле ($T_{\text{тиг}}$) на выход годных отливок при различной скорости кристаллизации (R) и температуре расплава в керамических формах ($T_{\text{форм}}$): 1 – $R = 7$ мм/мин, $T_{\text{форм}} = 1605^\circ\text{C}$; 2 – $R = 4$ мм/мин, $T_{\text{форм}} = 1580^\circ\text{C}$; 3 – $R = 10$ мм/мин, $T_{\text{форм}} = 1630^\circ\text{C}$

Во-вторых, максимальные значения выхода годных отливок достигаются при температурах расплава в плавильном тигле и керамических формах по принятой технологии монокристаллического литья, соответствующих их среднему значению в интервале варьирования (табл. 1), т. е. при температурах 1640 и 1605 °С соответственно. При этих температурах и скорости НК 7 мм/мин рассчитанные по моделям (9) и (10) значения параметра дендритных ячеек монокристаллических отливок λ и углового отклонения аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от продольной оси отливки $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ составляют 332,9 мкм и 4,42 градуса соответственно.

Согласно модели (9), из всех исследованных параметров литья наиболее существенное влияние на расстояние между осями дендритов первого порядка λ оказывает скорость НК R . С увеличением R эта структурная характеристика монокристаллических отливок ЖНС снижается (рис. 7). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [18, 34, 35], в которых исследовали влияние скорости НК на параметры дендритной структуры ЖНС. Отметим, что увеличение или снижение температур расплава в керамических формах и плавильном тигле относительно их средних значений в интервалах варьирования усиливает понижающее влияние скорости НК на параметр λ .

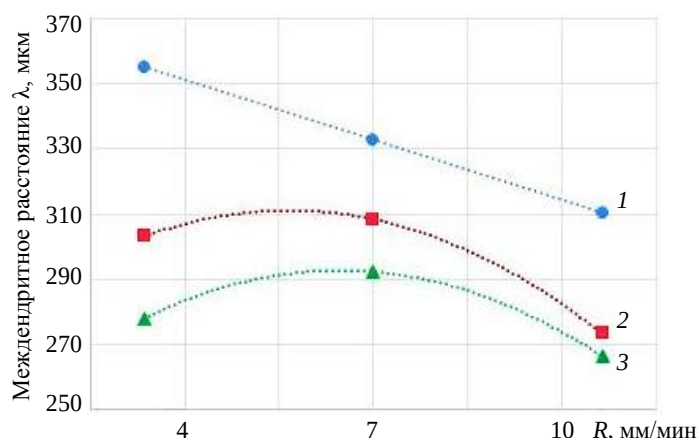


Рис. 7. Влияние скорости кристаллизации (R) на параметр дендритной ячейки λ при различных температурах расплава в керамических формах ($T_{\text{форм}}$) и плавильном тигле ($T_{\text{тиг}}$): 1 – $T_{\text{форм}} = 1605$ °С, $T_{\text{тиг}} = 1640$ °С; 2 – $T_{\text{форм}} = 1630$ °С, $T_{\text{тиг}} = 1680$ °С; 3 – $T_{\text{форм}} = 1580$ °С, $T_{\text{тиг}} = 1600$ °С

Заключения

С использованием ПФЭ типа $2^n + 2n + 1$ (где $n = 3$ – переменные факторы) для нового ЖНС марки ВЖЛ22 с 2 % (по массе) рения получены регрессионные уравнения (модели), адекватно описывающие влияние основных технологических параметров монокристаллического литья (температуры расплава в плавильном тигле установки перед заливкой в керамические формы, температуры расплава в керамических формах перед началом процесса кристаллизации и скорости НК) на выход годных $\langle 001 \rangle$ монокристаллических отливок образцов, угловое отклонение аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от продольной оси отливки и междендритное расстояние (параметр дендритной ячейки отливки).

В результате анализа полученных экспериментальных данных и регрессионных моделей при монокристаллическом литье отливок из сплава ВЖЛ22 выявлено:

- при всех выбранных значениях температуры расплава в плавильном тигле и керамических формах при снижении скорости НК с 10 до 4 мм/мин выход годных $\langle 001 \rangle$ монокристаллических отливок сплава существенно повышается;

– максимальный выход годных $\langle 001 \rangle$ монокристаллических отливок сплава наблюдается при средних значениях в выбранном интервале температур расплава в плавильном тигле и керамических формах, т. е. при температурах 1640 и 1605 °С соответственно;

– отклонение аксиальной КГО $\langle 001 \rangle$ монокристалла сплава от главной оси отливки зависит только от температуры расплава в плавильном тигле: с повышением или снижением $T_{\text{тиг}}$ относительно ее среднего значения в выбранном интервале варьирования $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ уменьшается;

– значения угловой разориентации кристаллитов, формирующих $\langle 001 \rangle$ монокристалл сплава в отливках (характеристика совершенства монокристалла сплава), а также объемных долей литейных пор и эвтектических выделений γ' -фазы при варьировании параметров литья в пределах выбранного диапазона статистически не изменяются и составляют 1,52 градуса, 0,12 и 3,0 % (объемн.) соответственно;

– наибольшее влияние на параметр дендритной ячейки $\lambda_{\langle 001 \rangle}$ монокристаллических отливок оказывает скорость НК, с увеличением которой эта структурная характеристика снижается, при этом повышение или снижение $T_{\text{тиг}}$ и $T_{\text{форм}}$ относительно их средних значений в выбранном интервале варьирования усиливает понижающее влияние скорости НК.

Во второй части статьи будут представлены данные экспериментальных исследований механических свойств $\langle 001 \rangle$ монокристаллов нового сплава ВЖЛ22, изготовленных по технологическим параметрам литья, выбранным по результатам проведенных исследований.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, к.т.н. Д.Н. Петрову за помощь в получении сплава марки ВЖЛ22, содержащего 2 % (по массе) рения.

Список источников

1. Nickel-base superalloy for high temperature, high strain application: pat. US 6632299 B1; appl. 19.10.00; publ. 14.10.03.
2. Ni-base superalloy and gas turbine component using the same: pat. US 2010/0047110 A1; appl. 09.08.09; publ. 25.02.10.
3. Литейный жаропрочный сплав на никелевой основе и изделие, выполненное из него: пат. 2530932 С1 Рос. Федерация; заявл. 29.10.13; опубл. 20.10.14.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Парфенович П.И. Конструирование литейных жаропрочных никелевых сплавов с поликристаллической структурой // Металловедение и термическая обработка металлов. 2018. № 2 (752). С. 47–55.
5. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. 632 с.
6. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
7. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 206–219.
8. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Развитие технологий и оборудования для получения лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурой // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). С. 3–14. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.

9. Толорайя В.Н., Остроухова Г.Н. Получение монокристалльных затравок [001] из сплавов системы Ni–W методом направленной кристаллизации // Вопросы материаловедения. 2021. № 2 (106). С. 55–65.
10. Толорайя В.Н., Остроухова Г.А. Получение монокристаллических отливок с заданной аксиальной и азимутальной ориентациями // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). С. 3–13. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-3-13.
11. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Nazarkin R.M. et al. Segregation of alloying elements in directionally solidified Re-Ru-containing Ni-based superalloy // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7. No. 6. P. 824–831. DOI: 10.1134/S2075113316060149.
12. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Шуртаков С.В., Мазалов И.С. Селективное лазерное сплавление: материалы и технологии для синтеза ресурсных деталей: учеб. пособие. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2024. 504 с.
13. Epishin A.I., Link T., Nolze G. et al. Diffusion processes in multicomponent nickel base superalloy-nickel system // The Physics of Metals and Metallography. 2014. Vol. 115. No. 1. P. 21–29. DOI: 10.1134/S0031918X14010050.
14. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 3–22. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
15. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys // Rare Metals. 2016. Vol. 35. Is. 2. P. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
16. Liliensten L., Kürnsteiner P., Mianroodi J.R. et al. Segregation of solutes at dislocations: A new alloy design parameter for advanced superalloys // Superalloys 2020. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2020. P. 41–51. DOI: 10.1007/978-3-030-51834-9_4.
17. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Дубровский А.В. Технологические аспекты управления структурой сплавов при направленной кристаллизации // Литейное производство. 1994. № 4. С. 7–8.
18. Светлов И.Л., Кулешова Е.А., Монастырский В.П. и др. Влияние направленной кристаллизации на фазовый состав и дисперсность структуры никелевых сплавов // Известия АН СССР. Металлы. 1999. № 1. С. 86–93.
19. Колядов Е.В., Висик Е.М., Герасимов В.В., Битюцкая О.Н. Особенности морфологии структуры жаропрочного никелевого сплава в зависимости от величин осевого и радиального градиентов температуры на фронте кристаллизации // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). С. 15–24. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-15-24.
20. Висик Е.М., Герасимов В.В., Колядов Е.В., Кузьмина Н.А. Влияние технологических режимов литья на параметры структуры монокристаллов новых жаропрочных сплавов // Металлургия машиностроения. 2016. № 5. С. 27–31.
21. Герасимов В.В., Демонис И.М., Каблов Е.Н., Шалин Р.Е. Монокристаллическое литье жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 285–296.
22. Pollock T.M., Murphy W.H. Grain defect formation directional solidification nickel base single crystals // Superalloys 1992. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1992. P. 123–134.
23. Miller J.D., Pollock T.M. Development and application of optimization protocol for directional solidification: integration fundamental theory, experimentation and modeling tools // Superalloys 2012. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2012. P. 653–662.
24. Miller J.D., Chaput K.J., Lee D.S., Uchic M.D. Application and validation of directional solidification model dendritic morphology criterion for complex single crystal castings // Superalloys 2016. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2016. P. 229–236.
25. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Остроухова Г.Н. Ростовая структура монокристаллических отливок из никелевых жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2004. Вып.: Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических лопаток ГТД. С. 107–131.

26. Кузьмина Н.А. Ростовые структурные дефекты в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). С. 15–26. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-15-26.
27. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. *Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование*. М.: ВИАМ, 2014. 368 с.
28. Задгенидзе И.Г. *Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем*. М.: Наука, 1976. 390 с.
29. Винарский М.С., Лурье М.В. *Планирование эксперимента в технологических исследованиях*. Киев: Техніка, 1975. 168 с.
30. Герасимов В.В., Колядов Е.В. Технические характеристики и технологические возможности установок УВНК-9А и ВИП-НК для получения монокристаллических отливок из жаропрочных сплавов // *Литейщик России*. 2012. № 11. С. 33–37.
31. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгеновский и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 2002. 358 с.
32. Исходжанова И.В., Бондаренко Ю.А., Лаптева М.А. Оценка структуры монокристаллического жаропрочного никелевого сплава, полученного при различных условиях направленной кристаллизации, с использованием методов количественного анализа видеозображений // *Труды ВИАМ*. 2015. № 12. С. 46–54. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.
33. Старова Е.Н., Должанский Ю.М., Сибилева Л.И. и др. *Обработка и анализ экспериментальных данных на ЭВМ «Наири-2»: методическое руководство*. М.: ОНТИ ВИАМ, 1979. 80 с.
34. Гайдук С.В., Кононов В.В., Петрик И.А., Налесный Н.Б. Влияние скорости кристаллизации и термической обработки на структуру и свойства монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник двигателестроения*. 2005. № 1. С. 150–153.
35. Каблов Е.Н., Орлов М.Р., Оспенникова О.Г. Механизмы образования пористости в монокристаллических лопатках турбины и кинетика их устранения при горячем изостатическом прессовании // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 117–129.

References

1. *Nickel-base superalloy for high temperature, high strain application*: pat. US 6632299 B1; appl. 19.10.00; publ. 14.10.03.
2. *Ni-base superalloy and gas turbine component using the same*: pat. US 2010/0047110 A1; appl. 09.08.09; publ. 25.02.10.
3. *Cast heat-resistant nickel-based alloy and products made from it*: pat. 2530932 C1 Rus. Federation; appl. 29.10.13; publ. 20.10.14.
4. Kablov E.N., Petrushin N.V., Parfenovich P.I. Design of Cast Heat-Resistant Nickel Alloys with Polycrystalline Structure. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2018, no. 2 (752), pp. 47–55.
5. *Cast Blades of Gas Turbine Engines. Alloys, Technologies, Coatings*. 2nd ed. Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka, 2006, 632 p.
6. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B. et al. *Single Crystals of Heat-Resistant Nickel Alloys*. Moscow: Mashinostroyeniye, 1997, 336 p.
7. Tolorayya V.N., Kablov E.N., Demonis I.M. Technology for producing single-crystal castings of gas turbine engine turbine blades of a given crystallographic orientation from rhenium-containing heat-resistant alloys. *Casting heat-resistant alloys. Effect of S.T. Kishkin*. Moscow: Nauka, 2006, pp. 206–219.
8. Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. Development of technologies and equipment for producing blades of the hot path of gas turbine engines from superalloys with directional and single-crystal structure. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), pp. 3–14. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 15, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.
9. Tolorayya V.N., Ostroukhova G.N. Obtaining single-crystal [001] seeds from Ni–W system alloys by directional solidification. *Voprosy materialovedeniya*, 2021, no. 2 (106), pp. 55–65.

10. Toloraya V.N., Ostroukhova G.A. Production of single-crystal castings with a given axial and azimuthal orientations. *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), pp. 3–13. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 23, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-3-13.
11. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Nazarkin R.M. et al. Segregation of alloying elements in directionally solidified Re-Ru-containing Ni-based superalloy. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 824–831. DOI: 10.1134/S2075113316060149.
12. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bakradze M.M., Nerush S.V., Shurtakov S.V., Mazalov I.S. *Selective laser melting: materials and technologies for the synthesis of resource parts: textbook manual*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2024, 504 p.
13. Epishin A.I., Link T., Nolze G. et al. Diffusion processes in multicomponent nickel base superalloy-nickel system. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 21–29. DOI: 10.1134/S0031918X14010050.
14. 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), pp. 3–22. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 30, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
15. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys. *Rare Metals*, 2016, vol. 35, is. 2, pp. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
16. Liliensten L., Kürnsteiner P., Mianroodi J.R. et al. Segregation of solutes at dislocations: A new alloy design parameter for advanced superalloys. *Superalloys 2020*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2020, pp. 41–51. DOI: 10.1007/978-3-030-51834-9_4.
17. Kablov E.N., Gerasimov V.V., Dubrovsky A.V. Technological aspects of controlling the structure of alloys during directional solidification. *Liteynoe proizvodstvo*, 1994, no. 4, pp. 7–8.
18. Svetlov I.L., Kuleshova E.A., Monastyrsky V.P. et al. The influence of directional solidification on the phase composition and dispersion of the structure of nickel alloys. *Izvestiya AN SSSR. Ser.: Metall*, 1999, no. 1, pp. 86–93.
19. Kolyadov E.V., Visik E.M., Gerasimov V.V., Bityutskaya O.N. Features of the morphology of the structure of nickel superalloy depending on the values of the axial and radial temperature gradients at the crystallization front. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), pp. 15–24. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 22, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-15-24.
20. Visik E.M., Gerasimov V.V., Kolyadov E.V., Kuzmina N.A. Influence of casting process modes on the structural parameters of single crystals of new heat-resistant alloys. *Metallurgiya mashinostroeniya*, 2016, no. 5, pp. 27–31.
21. Gerasimov V.V., Demonis I.M., Kablov E.N., Shalin R.E. Single-crystal casting of heat-resistant nickel alloys. *Aviation materials at the turn of the 20th–21st centuries*. Moscow: VIAM, 1994, pp. 285–296.
22. Pollock T.M., Murphy W.H. Grain defect formation directional solidification nickel base single crystals. *Superalloys 1992*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1992, pp. 123–134.
23. Miller J.D., Pollock T.M. Development and application of optimization protocol for directional solidification: integration fundamental theory, experimentation and modeling tools. *Superalloys 2012*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2012, pp. 653–662.
24. Miller J.D., Chaput K.J., Lee D.S., Uchic M.D. Application and validation of directional solidification model dendritic morphology criterion for complex single crystal castings. *Superalloys 2016*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2016, pp. 229–236.
25. Kablov E.N., Tolorayya V.N., Ostroukhova G.N. Growth structure of single-crystal castings from nickel-based heat-resistant alloys. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2004, is.: High-rhenium heat-resistant alloys, technology and equipment for the production of alloys and casting of single-crystal gas turbine engine blades, pp. 107–131.
26. Kuzmina N.A. Growth structural defects in single crystals of nickel heat-resistant alloys. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), pp. 15–26. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 22, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-15-26.

27. Sidorov V.V., Kablov D.E., Rigin V.E. *Metallurgy of Cast Heat-Resistant Alloys: Technology and Equipment*. Moscow: VIAM, 2014, 368 p.
28. Zadgenidze I.G. *Planning an Experiment for Studying Multicomponent Systems*. Moscow: Nauka, 1976, 390 p.
29. Vinarsky M.S., Lurye M.V. *Planning an Experiment in Technological Research*. Kyiv: Tekhnika, 1975, 168 p.
30. Gerasimov V.V., Kolyadov E.V. Technical Characteristics and Technological Capabilities of UVNK-9A and VIP-NK Units for Producing Single-Crystal Castings from Heat-Resistant Alloys. *Liteyshchik Rossii*, 2012, no. 11, pp. 33–37.
31. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *X-ray and electron-optical analysis*. Moscow: MISiS, 2002, 358 p.
32. Iskhodzhanova I.V., Bondarenko Yu.A., Lapteva M.A. Evaluation of the structure of monocrystalline Ni superalloys derived in different conditions of directional solidification using methods of quantitative analysis of video images. *Trudy VIAM*, 2015, no. 12, pp. 46–54. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 08, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.
33. Starova E.N., Dolzhansky Yu.M., Sibileva L.I. et al. *Processing and analysis of experimental data on the Nairi-2 computer: a methodological guide*. Moscow: ONTI VIAM, 1979, 80 p.
34. Gaiduk S.V., Kononov V.V., Petrik I.A., Nalesny N.B. Influence of crystallization rate and heat treatment on the structure and properties of single crystals of heat-resistant nickel alloys. *Vestnik dvigatelestroyeniya*, 2005, no. 1, pp. 150–153.
35. Kablov E.N., Orlov M.R., Ospennikova O.G. Mechanisms of formation of porosity in single crystals turbine blades and kinetics of its elimination at hot isostatic pressing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 117–129.

Информация об авторах

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

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

Висик Елена Михайловна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузьмина Наталия Александровна, старший научный сотрудник, к.г.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

Elena M. Visik, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia A. Kuzmina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Geol. & Mineral.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 03.12.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.12.2025.

The article was submitted 03.12.2025; approved and accepted for publication after reviewing 09.12.2025.

Научная статья

УДК 669.15:621.787

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-19-29

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 12X18H10T С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ*А.Б. Лаптев¹, О.А. Загорских², А.С. Федоров³, И.А. Голубев³*

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

²Акционерное общество «ОДК-Пермские моторы», Пермь, Россия; pmz@pmz.ru

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия; office@spbstu.ru

Аннотация. В процессе эксплуатации турбореактивных двигателей трубопроводы внешней обвязки подвержены усталостному разрушению, вызванному фреттинг-коррозией. Приведены результаты построения модели изменения стойкости труб размером 8×1 мм из стали 12X18H10T к фреттинг-коррозии после различных видов обработки. Показано, что максимальная стойкость к фреттинг-коррозии достигается при твердости $HV_{0,025} = 2510$ МПа, глубине измененного слоя >44 мкм, величине средних сжимающих остаточных напряжений >208,5 МПа и шероховатости $R_a < 1,18$ мкм.

Ключевые слова: фреттинг-коррозия, фреттинг-усталость, нержавеющая сталь, упрочнение поверхности, оптимизация, регрессионная модель

Для цитирования: Лаптев А.Б., Загорских О.А., Федоров А.С., Голубев И.А. Оптимизация параметров упрочнения поверхности труб из стали 12X18H10T с использованием регрессионной модели // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 19–29. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-19-29.

Scientific article

OPTIMIZATION OF THE SURFACE HARDENING PARAMETERS FOR 12X18H10T STEEL PIPES USING A REGRESSION MODEL*A.B. Laptev¹, O.A. Zagorskikh², A.S. Fedorov³, I.A. Golubev³*

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

²Joint Stock Company «UEC-Perm Engines», Perm, Russia; pmz@pmz.ru

³Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia; office@spbstu.ru

Abstract. During the operation of turbojet engines, the pipelines of the external systems are subject to fatigue failure caused by fretting corrosion. The article presents the results of developing a model describing the change in the resistance of 8×1 mm pipes made of 12X18H10T steel to fretting corrosion after various types of processing. It is shown that maximum resistance to fretting corrosion is achieved at: microhardness $HV_{0,025} = 2510$ MPa, modified layer depth greater than 44 microns, average compressive residual stresses greater than 208,5 MPa and roughness, R_a less than 1,18 microns.

Keywords: fretting corrosion, fretting fatigue, stainless steel, surface hardening, optimization, regression model

For citation: Laptev A.B., Zagorskikh O.A., Fedorov A.S., Golubev I.A. Optimization of the surface hardening parameters for 12X18H10T steel pipes using a regression model. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 19–29. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-19-29.

Введение

Одной из основных причин зарождения большинства усталостных дефектов, приводящих к поломкам деталей при эксплуатации, является фреттинг-износ или фреттинг-коррозия (ФК) [1]. Опыт эксплуатации показывает, что, например, при работе лопаток газотурбинных двигателей с бандажными и антивибрационными полками с течением времени предварительный натяг на полках исчезает, постепенно может появиться зазор. Его образование приводит к увеличению амплитуды виброперемещений и величины переменных напряжений пера, что снижает вибрационную прочность и приводит к усталостной поломке.

Переменный характер нагрузок при эксплуатации (вибрация, пульсирующие или ударные нагрузки, скручивающие нагрузки под действием крутильных колебаний и т. п.) может вызвать взаимные механические колебания контактирующих деталей и их локальные смещения, которые, в свою очередь, приводят к развитию ФК и фреттинг-усталости.

В процессе эксплуатации трубопроводов внешней обвязки турбореактивных двигателей имеют место случаи усталостных разрушений труб из высоколегированных сталей типа 12X18H10T, работающих при температуре $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 2]. Разрушение труб вызвано ФК в результате трения между колодочным хомутом и трубкой из-за вибрации и попадания коррозионной среды (рис. 1) [3–6]. Нарботка трубопроводов до момента усталостного разрушения может снижаться до 1200 ч.



Рис. 1. Фреттинг-коррозия на поверхности трубы (а, в, д) и вид излома (з, д) по направлению усталостной трещины, образовавшейся при контакте с хомутом (б)

Согласно работе [7], ФК – это процесс, возникающий при циклическом нагружении в зоне контакта деталей, образующих между собой прессовые или малоподвижные соединения (болтовые, шлицевые, замковые и др., а также соединения в электрических контактах). Величина амплитуды относительных перемещений деталей в зоне контакта, достаточная для возникновения процесса, находится в пределах упругих деформаций поверхностного слоя детали. Согласно работе [8], амплитуда взаимных смещений контртел сопоставима с расстоянием между вершинами микронеровностей. В работах [9, 10] фреттинг описан как процесс колебательных микродвижений (в диапазоне $\sim(2\text{--}100)$ мкм) двух контактирующих поверхностей. Минимальная амплитуда, при которой наблюдается процесс, может не превышать 100 мкм, а при амплитуде $\sim(200\text{--}300)$ мкм

доминирующим становится процесс фреттинг-износа. При серьезных случаях коррозии фреттинг часто связан с усталостным разрушением [1].

Таким образом, фреттинг включает несколько процессов изнашивания/механического повреждения поверхности: абразивное, коррозионное и усталостное. Кроме того, могут иметь место электрохимические процессы, когда между сопряженными поверхностями возникают гальванические пары. Каждый из этих процессов в зависимости от условий может стать доминирующим и определять вид и характер износа [11].

Процесс фреттинга вызывает образование характерных пятен в зоне контакта с наличием вторичных продуктов износа (оксидов и частиц разрушенной поверхности), следов абразивного изнашивания, питтингов и усталостных микротрещин (степень повреждения поверхности зависит от ее исходного состояния, параметров и интенсивности процесса) [12]. Следствием фреттинга является снижение долговечности и сокращение времени эксплуатационной надежности конструкции. При повышенных температурах проблема фреттинг-усталости сохраняется.

Фреттинг часто сопровождается химическими процессами на поверхности трения (ФК) [13]. При фреттинг-износе трибологической пары создаются благоприятные условия для протекания химической реакции с кислородом окружающей среды, на поверхности образуется оксидная пленка. Кислород интенсифицирует повреждения при ФК [14]. При этом значительно ухудшается качество поверхности детали (изменяются параметры шероховатости, возможно появление глубоких каверн в результате взаимодействия твердых частиц оксидов с поверхностью сопряжения), наблюдаются разупрочнение структуры поверхностных слоев и ярко выраженные следы коррозии.

Процесс ФК инициируется при контакте сопряженных деталей в условиях агрессивной среды и при циклической нагрузке (вибрации) в коррозионно-активной среде [7]. Процессы истирания сопряженных поверхностей в условиях фреттинга и сопутствующая коррозия вызывают быстрое и разрушительное действие [8–10]. Развитие ФК усиливается при контакте металлов различной природы и с гальванической коррозией [11, 12].

В работах [13–17] показано, что при нагрузках, допускающих проскальзывание, более интенсивно будет протекать процесс ФК; при нагрузках, допускающих незначительное перемещение деталей относительно друг друга, интенсивность изнашивания больше и зависит от твердости поверхности изнашивания [18–21].

Фреттинг-изнашивание и ФК усугубляют напряженно-деформированное состояние деталей, нарушают расчетные параметры зазоров и натягов, увеличивают изнашивание трущихся поверхностей [15]. Наиболее тяжелые последствия процесса фреттинга – усталостное разрушение деталей в прессовых и малоподвижных соединениях, поврежденных ФК [1]. Предел выносливости соединения в этом случае может снижаться в 5 раз [22]. По данным работы [23], на начальных этапах процесса определяющим является повреждающий фактор (фреттинг-фактор), в дальнейшем преобладающими становятся реологический и геометрический факторы.

В случаях, когда контактные (монтажные) давления и вибрация приводят к локальной выработке твердой смазки на поверхности втулки, труба и втулка из одной стали вступают в непосредственный контакт. Создаются благоприятные условия для «прихватывания» и появления очагов ФК [23–25]. Штатная втулка в хомуте с покрытием кремнийорганической смазкой не обеспечивает необходимый межремонтный период трубы в условиях возникновения ФК.

Состояние поверхностного слоя оказывает значительное влияние на эксплуатационные характеристики стали 12X18H10T. При упрочнении пластической деформацией

строение поверхностного слоя, как правило, отличается от основного материала. В процессе обработки поверхности (наклепа) будет формироваться «дефектный» слой с искаженной структурой (в процессе сдвига в зернах металла, искажения кристаллической решетки, изменения формы и размеров зерен, образования текстуры). В наклепанном металле увеличивается количество дислокаций и вакансий, происходит концентрация дислокаций вокруг линий сдвигов, что приводит к изменению свойств металла (повышению твердости и прочности поверхности). В случаях, когда наклеп вызывает формирование напряжений сжатия в поверхностных слоях, повышается предел выносливости стали. Согласно работам [23–25], величина остаточных напряжений и характер эпюр при поверхностном упрочнении зависят от применяемого метода упрочнения, а при механической обработке – от условий и режимов резания. Знак остаточных напряжений зависит от того, какой фактор превалирует – пластическая деформация (силовой фактор) или состояние ползучести (температурный фактор).

Цель работы – поиск оптимальных режимов упрочнения для повышения устойчивости материала трубы к ФК.

Материалы и методы

Приведены результаты испытания образцов труб размером 8×1 мм, выполненных из высоколегированной стали 12X18H10T, после обработки стеклянной дробью и в исходном (шлифованном) состоянии.

Для определения качественных и количественных характеристик, физико-механических свойств рабочих поверхностей, для исследования процессов упрочнения трубопроводов и процессов изнашивания использованы известные методы проведения механических и виброиспытаний, оценки шероховатости, уровня остаточных напряжений и твердости, изучена морфология поверхности труб и покрытий в зоне трения, проведены микро- и рентгеноструктурные исследования на сканирующем электронном микроскопе [26–28].

Режим упрочняющей обработки образцов приведен в работе [29]. Вид поверхности образцов до и после обработки показан на рис. 2.

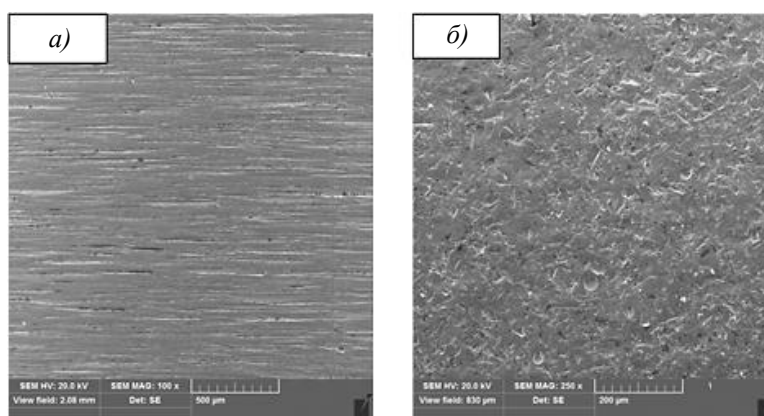


Рис. 2. Поверхности образцов в шлифованном состоянии без дополнительной обработки (а) и после гидродробеструйного упрочнения стеклянной дробью (б)

Поверхностное упрочнение стеклянной дробью не повлияло на предел прочности при растяжении и относительное удлинение образцов (в сравнении с исходным состоянием). Механические свойства всех испытанных образцов соответствуют требованиям стандарта на материал.

Усталостные испытания выполнены на вибродинамическом стенде при изгибных колебаниях по симметричному циклу напряжений с частотой основного тона на базе $20 \cdot 10^6$ циклов с консольным зажатием образца в замок с одного конца. Уровень переменных напряжений задавали и контролировали по двум тензорезисторам и амплитуде перемещения конца образца.

Детальное описание методики испытаний и основы выбора методов изложены в работах [30–32].

Для оптимизации режимов упрочнения стали использован метод линейной регрессии – наиболее распространенный тип регрессионного анализа. Он направлен на установление линейной зависимости между двумя переменными. Обычный метод наименьших квадратов используется для вычисления линейной зависимости, которая минимизирует разницу во второй степени между наблюдаемыми точками данных и прогнозируемыми значениями. Это позволяет оценить ожидаемое значение зависимой переменной, учитывая конкретные значения независимых переменных. Другие формы регрессии используют методы для оценки параметров и ожиданий в более сложных моделях. Регрессионный анализ позволяет, во-первых, прогнозировать и проводить прогностическое моделирование. Во-вторых, регрессионный анализ можно использовать для выявления причинно-следственных связей между переменными.

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

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования усталостной долговечности образцов труб из стали 12X18H10T с различной обработкой поверхности

Показатель	Значения показателей для образца					
	шлифованного				упрочненного гидродробеструйной обработкой	
	1-1.1	1-1.2	1-2.1	1-2.2	2-1.1	2-1.2
Максимальная шероховатость R_a , мкм	1,48	1,48	0,65	0,65	1,17	1,17
Твердость, МПа: HV _{0,010} (на расстоянии 0,01 мм от края образца)	3020	3020	3060	3060	4119	4119
HV _{0,025} (на расстоянии 0,02 мм от края образца)	2314	2314	2824	2824	3393	3393
Глубина измененного (упрочненного) слоя, мкм	40,0	40,0	60,0	60,0	80,0	80,0
Сжимающие остаточные напряжения по методу Давиденкова, МПа:						
средние	140	140	209	209	243	243
максимальные	219	209	477	198	294	269
Сжимающие остаточные напряжения XSTRESS, МПа:						
средние	162,75	162,75	363,575	363,575	481,925	481,925
максимальные	188,50	188,50	371,70	371,10	493,00	487,80
Количество наработанных циклов $N \cdot 10^{-6}$ (при напряжении 235 МПа в условиях фреттинг-коррозии)	3,432	1,84	0,375	0,351	8,265	20

Усталостные испытания образцов труб в условиях, исключающих фреттинг (с использованием изолирующей прокладки между трубой и замком), показали, что образцы, упрочненные стеклянной дробью, и со шлифованной наружной поверхностью выдержали без разрушения максимальное напряжение 255 и 177 МПа соответственно. При этом виде испытания очаговые зоны развития трещин на шлифованных образцах совпадали с отдельными кольцевыми рисками на поверхности (рис. 3).

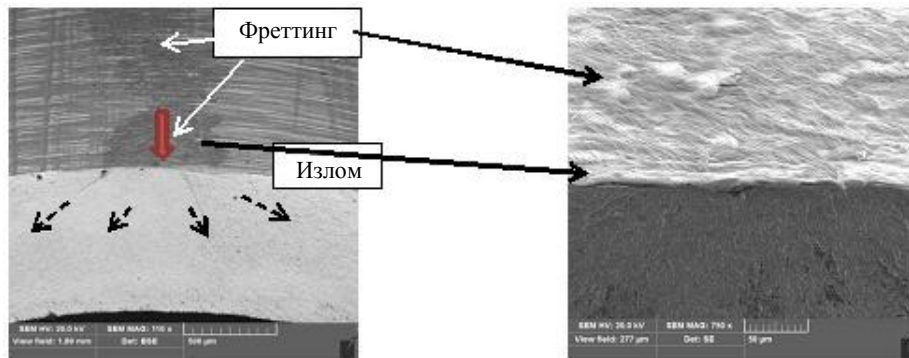


Рис. 3. Вид усталостной трещины по месту участка фреттинг-коррозии на поверхности трубы со шлифованной наружной поверхностью. Трещина образовалась в процессе усталостных испытаний в условиях возникновения фреттинга

При испытании в условиях возникновения фреттинга (без использования изолирующей прокладки между трубой и замком) и одинаково заданном напряжении 235 МПа упрочненный образец наработал $8,265 \cdot 10^6$ циклов до разрушения, что в 2,4 раза больше по сравнению с образцом в шлифованном состоянии ($3,432 \cdot 10^6$ циклов). Очагами зарождения усталостных трещин при испытании образцов в условиях фреттинга (без изолирующей прокладки) как в упрочненном, так и в исходном (шлифованном) состояниях являлись участки фреттинг-коррозии.

На основании полученных результатов методом наименьших квадратов построена математическая модель, выраженная уравнением

$$N = -39,4226 + 0,046HV + 3,6475h - 0,4633\sigma_{\text{ост}} - 19,3456R_a,$$

где N – количество циклов до разрушения; HV – твердость материала на расстоянии 0,01 мм от края образца, МПа; h – глубина измененного слоя, мкм; $\sigma_{\text{ост}}$ – среднее значение сжимающих остаточных напряжений по четырем образцам, МПа; R_a – максимальное значение параметра шероховатости R_a , мкм.

Коэффициент детерминации модели R^2 составляет 0,997, что свидетельствует о хорошей сходимости.

Показатель твердости и величины средних сжимающих напряжений на поверхности трубы коррелируют друг с другом так же, как и с глубиной измененного (наклепанного) слоя. Сжимающие напряжения можно убрать с помощью термообработки, а шероховатость – шлифовкой и полировкой поверхности, поэтому при фиксированных значениях глубины поврежденного слоя и твердости можно построить график зависимости изменения количества циклов до разрушения от средних сжимающих напряжений 400 МПа и шероховатости поверхности 1 мкм.

Из рис. 4 видно, что количество наработанных циклов при напряжении 235 МПа в условиях ФК увеличивается при повышении твердости поверхности и глубины измененного слоя, а также при уменьшении показателей средних сжимающих напряжений на поверхности стали и ее шероховатости.

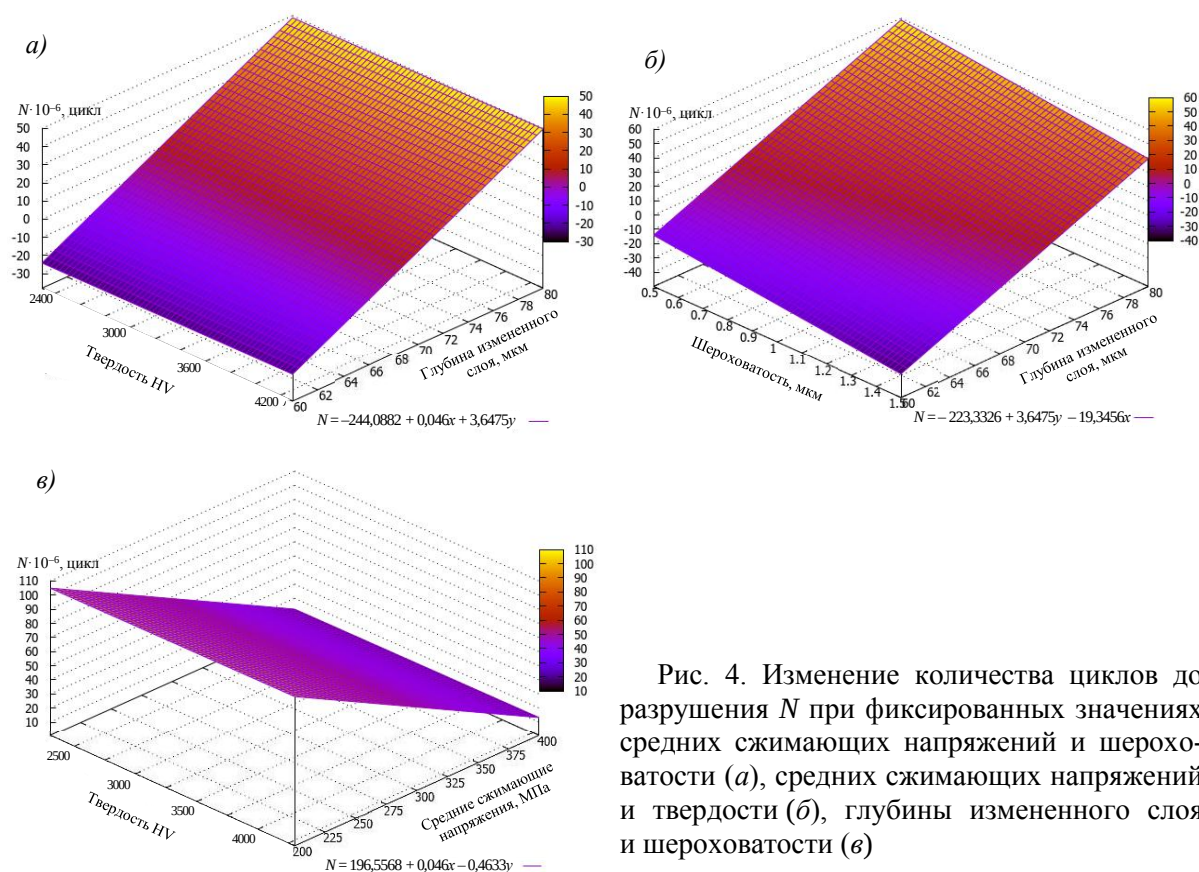


Рис. 4. Изменение количества циклов до разрушения N при фиксированных значениях средних сжимающих напряжений и шероховатости (а), средних сжимающих напряжений и твердости (б), глубины измененного слоя и шероховатости (в)

Проведен поиск оптимальных параметров труб из стали 12Х18Н10Т в условиях ФК. Результаты расчетов приведены в табл. 2. При твердости $HV_{0,025}$ (на расстоянии 0,02 мм от края образца), равной 2510 МПа, глубине измененного слоя >44 мкм, сжимающих остаточных напряжениях $XSTRESS >208,5$ МПа и шероховатости $<1,18$ мкм достигается максимальная устойчивость к ФК поверхности труб из нержавеющей аустенитной стали.

Таблица 2

**Результаты математического моделирования
процесса упрочнения поверхности стали 12Х18Н10Т**

Твердость $HV_{0,025}$, МПа	Глубина измененного слоя h , мкм	Средние сжимающие остаточные напряжения $\sigma_{ост}$, МПа	Максимальное значение параметра шероховатости R_a , мкм	Количество наработанных циклов $N \cdot 10^{-6}$ (при напряжении 235 МПа в условиях фреттинг-коррозии)
Расчетные значения				
2314	40,0	188,5	0,9	2,7
2824	60,0	371,1	0,4	0,3
3393	80,0	487,8	0,8	12,5
Экстраполированные значения				
2314	40	188,5	1,20	-2,96017
2412	42	198,5	1,19	-0,057714
2510	44	208,5	1,18	2,844742

Заключения

Упрочняющая обработка поверхности труб из аустенитной нержавеющей стали стеклянной дробью по заданному режиму приводит к образованию поверхностного упрочненного слоя, обладающего повышенным уровнем сжимающих остаточных напряжений относительно исходного (шлифованного) состояния. Кроме того, упрочняющая обработка образцов устраняет кольцевую ристочность на поверхности шлифованных труб и нивелирует отрицательное действие отдельных глубоких рисок, являющихся очагами развития усталостных трещин.

Определены оптимальные параметры поверхности труб, в частности максимальная устойчивость к ФК достигается при твердости $HV_{0,025}$ (на расстоянии 0,02 мм от края образца), равной 2510 МПа, глубине измененного слоя >44 мкм, средних сжимающих остаточных напряжениях $XSTRESS > 208,5$ МПа и шероховатости <1,18 мкм.

Список источников

1. Mystkowska J., Lysik D., Klekotka M. Effect off Saliva and Mucin-Based Saliva Substitutes on Fretting Processes of 316 Austenitic Stainless Steel // *Metals*. 2019. Vol. 9. P. 178.
2. Петухов А.Н. Фреттинг-коррозия и фреттинг-усталость в малоподвижных соединениях // *Вестник СГАУ им. академика С.П. Королева*. 2006. № 2-1 (10). С. 115–120.
3. Мубояджян С.А., Коннова В.И., Горлов Д.С., Александров Д.А. Исследование фреттингостойкости стали ЭП866Ш // *Труды ВИАМ*. 2015. № 7. С. 3–7. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-1-1.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник РАН*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов; 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
7. Максаров В.В., Красный В.А. Механизмы трения тонкослойных покрытий в условиях фреттинг-коррозии // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2015. № 3 (226). С. 111–120.
8. Любимов Р.В. Прогнозирование и технологическое обеспечение эксплуатационных свойств деталей ГТД, работающих в условиях фреттинг-коррозии: дис. ... канд. техн. наук. Рыбинск, 2000. 202 с.
9. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталость металлов. М.: Наука, 2015. 484 с.
10. Островский М.С. Фреттинг как причина снижения надежности горных машин // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2011. № S3. С. 315–331.
11. Хаинг Мин, Петухов А.Н., Павлов Ю.И. Обеспечение несущей способности замковых соединений лопаток компрессора авиадвигателя при действии фреттинг-коррозии // *Авиационная промышленность*. 2012. № 1. С. 12.
12. Иванова В.С., Гуревич С.Е., Копьев И.М. и др. Усталость и хрупкость металлических материалов. М.: Наука, 1968. 219 с.
13. Асланян И.Р., Семенов В.И., Шустер Л.Ш. Определение факторов, существенно влияющих на фреттинг-изнашивание электролитических NiP покрытий // *Вестник УГАТУ*. 2012. Т. 16. № 1 (46). С. 57–61.
14. Асланян И.Р., Селис Ж.П., Шустер Л.Ш. Влияние добавок карбида кремния SiC на изнашивание электролитических NiP покрытий // *Трение и износ*. 2010. Т. 31. № 5. С. 353–361.
15. Загорских О.А., Лаптев А.Б. Особенности фреттинг-коррозии нержавеющей аустенитных сталей (обзор) // *Актуальные проблемы защиты от коррозии нефтегазового оборудования и трубопроводов (КОРРОЗИЯ–2023): сб. материалов I Междунар. науч.-техн. конф. (15 мая 2023 г., г. Уфа)*. Уфа, 2023. С. 40–42.

16. Асланян И.Р., Шустер Л.Ш. Изнашивание электролитических NiP покрытий при фреттинге // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3. С. 38–43. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-38-43.
17. Асланян И.Р. Повышение эффективности применения износостойких электролитических покрытий: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Уфа, 2014. 39 с.
18. Асланян И.Р., Криони Н.К., Шустер Л.Ш. Трибологические характеристики электролитических покрытий в различных условиях трения // *Вестник УГАТУ*. 2013. Т. 17. № 8 (61). С. 24–28.
19. Докшанин С.Г. Влияние смазочных композиций с ультрадисперсными добавками на фреттинг-усталостные процессы // *Вестник СИБГАУ*. 2014. № 3 (55) С. 198–201.
20. Шевеля В.В., Олександренко В.П. Реологические аспекты влияния фреттинга на коррозионное растрескивание стали // *Вестник двигателестроения*. 2006. № 1. С. 95–100.
21. Забиров Ф.Ш., Мансуров Р.Р. О негативном влиянии фреттинг-коррозии в резинометаллической опоре шпинделя турбобура // *Аллея науки*. 2017. Т. 2. № 9. С. 412–414.
22. Петухов А.Н. Фреттинг и фреттинг-усталость конструкционных материалов и деталей // *Авиационная промышленность*. 2014. № 4. С. 45–50.
23. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 1 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). С. 30–50. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
24. Погоньшев В.А., Тищенко С.В. Метод повышения фреттингостойкости деталей машин путем улучшения их демпфирующих свойств // *Современные тенденции в науке, технике, образовании: сб. науч. тр. по материалам III Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. (31 марта 2018 г., г. Смоленск)*. Смоленск: НОВАЛЕНКО, 2018. Ч. 2. С. 77–80.
25. Смыслов А.М., Селиванов К.С. Разработка и исследование технологических методов повышения фреттинг стойкости рабочих лопаток из титановых сплавов // *Вестник УГАТУ*. 2007. Т. 9. № 1 (19). С. 77–83.
26. Фридман З.Г., Вейцман М.Г. Влияние механико-термической обработки на циклическую прочность листов из стали 1X18H9 // *Усталость металлов и сплавов: сб. материалов V совещания по усталости металлов*. М.: Наука, 1971. С. 123.
27. Fouvry S., Kapsa P., Vincent L. Quantification of fretting damage // *Wear*. 1996. Vol. 200. P. 186–205. DOI: 10.1016/j.wear.2009.09.012.
28. Loto R.T. Assessment of pitting corrosion of austenitic stainless steel type 304 in an acid-chloride environment // *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2013. Vol. 4 (4). P. 448–459.
29. Dabrowski J.R., Klekotka M., Sidun J. Fretting and fretting corrosion of 316L implantation steel in the oral cavity environment // *Eksplotacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*. 2014. Vol. 16. P. 441–446. DOI: 10.3390/ma13071561.
30. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей // *Труды ВИАМ*. 2022. № 4 (110). С. 118–130. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.
31. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р., Горбовец М.А. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 2. Образование пассивных пленок и сероводородное растрескивание сталей // *Труды ВИАМ*. 2022. № 5 (111). С. 138–146. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-138-146.
32. Загорских О.А., Лаптев А.Б. Предотвращение фреттинг-коррозии легированной стали аустенитного класса формированием упрочненного слоя на поверхности // *Вестник ПНИПУ. Сер.: Машиностроение, материаловедение*. 2024. Т. 26. № 4. С. 5–18. DOI: 10.15593/2224-9877/2024.4.01.

References

1. Mystkowska J., Lysik D., Klekotka M. Effect off Saliva and Mucin-Based Saliva Substitutes on Fretting Processes of 316 Austenitic Stainless Steel. *Metals*, 2019, vol. 9, p. 178.
2. Petukhov A.N. Fretting corrosion and fretting fatigue in low-mobility joints. *Vestnik SGAU im. akademika S.P. Koroleva*, 2006, no. 2-1 (10), pp. 115–120.
3. Muboyadzhyan S.A., Konnova V.I., Gorlov D.S., Alexandrov D.A. The study of steel EP866Sh fretting resistance. *Trudy VIAM*, 2015, no. 7, pp. 3–7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 01, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-1-1.
4. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik RAN*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
5. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
6. Kablov E.N. *Trends and Guidelines for Innovative Development of Russia*: Collection of Scientific and Information Materials; 3rd ed., rev. and enl. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
7. Maksarov V.V., Krasnyy V.A. Friction Mechanisms of Thin-Film Coatings under Fretting Corrosion Conditions. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SpbGPU*, 2015, no. 3 (226). pp. 111–120.
8. Lyubimov R.V. *Forecasting and Technological Support of Performance Properties of GTE Parts Operating under Fretting Corrosion Conditions*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Rybinsk, 2000, 202 p.
9. Terentyev V.F., Korableva S.A. *Metal Fatigue*. Moscow: Nauka, 2015, 484 p.
10. Ostrovsky M.S. Fretting as a Cause of Reduced Reliability of Mining Machines. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2011, no. S3, pp. 315–331.
11. Khaing Min, Petukhov A.N., Pavlov Yu.I. Ensuring the Load-Bearing Capacity of Lock Joints of Aircraft Engine Compressor Blades under the Effect of Fretting Corrosion. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2012, no. 1, p. 12.
12. Ivanova V.S., Gurevich S.E., Kopyev I.M. et al. *Fatigue and Brittleness of Metallic Materials*. Moscow: Nauka, 1968, 219 p.
13. Aslanyan I.R., Semenov V.I., Shuster L.Sh. Determination of factors significantly influencing fretting wear of electrolytic NiP coatings. *Vestnik UGATU*, 2012, vol. 16, no. 1 (46), pp. 57–61.
14. Aslanyan I.R., Selis Zh.P., Shuster L.Sh. Effect of silicon carbide SiC additives on wear of electrolytic NiP coatings. *Trenie i iznos*, 2010, vol. 31, no. 5, pp. 353–361.
15. Zagorskikh O.A., Laptev A.B. Features of fretting corrosion of stainless austenitic steels (review). *Actual problems of corrosion protection of oil and gas equipment and pipelines (CORROSION–2023): collection of materials of the I Int. scientific and technical conf.* Ufa, 2023, pp. 40–42.
16. Aslanian I.R., Schuster L.Sh. Wear of electrolytic NiP coatings at fretting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 3 (36), pp. 38–43. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-38-43.
17. Aslanyan I.R. *Improving the efficiency of wear-resistant electrolytic coatings*: thesis abstract, Dr. Sc. (Tech.). Ufa, 2014, 39 p.
18. Aslanyan I.R., Krioni N.K., Shuster L.Sh. Tribological characteristics of electrolytic coatings under various friction conditions. *Vestnik UGATU*, 2013, vol. 17, no. 8 (61), pp. 24–28.
19. Dokshanin S.G. Influence of lubricating compositions with ultradispersed additives on fretting fatigue processes. *Vestnik SIBGAU*, 2014, no. 3 (55), pp. 198–201.
20. Shevelya V.V., Oleksandrenko V.P. Rheological aspects of the influence of fretting on stress-corrosion cracking of steel. *Vestnik dvigatelestroyeniya*, 2006, no. 1, pp. 95–100.
21. Zabiroy F.Sh., Mansurov R.R. On the Negative Impact of Fretting Corrosion in a Rubber-Metal Bearing of a Turbodrill Spindle. *Alleya nauki*, 2017, vol. 2, no. 9, pp. 412–414.
22. Petukhov A.N. Fretting and Fretting Fatigue of Structural Materials and Components. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2014, no. 4, pp. 5–50.
23. 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 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), pp. 30–50. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.

24. Pogonyshch V.A., Tishchenko S.V. Method for Increasing Fretting Resistance of Machine Parts by Improving Their Damping Properties. *Current Trends in Science, Technology, and Education: Coll. of Scientific Papers Based on the Proceedings of the III Int. Res. and Pract. Conf.:* in 2 Parts (March 31, 2018, Smolensk). Smolensk: NOVALENTO, 2018, part 2, pp. 77–80.
25. Smyslov A.M., Selivanov K.S. Development and Research of Technological Methods for Improving Fretting Resistance of Titanium Alloy Working Blades. *Vestnik UGATU*, 2007, vol. 9, no. 1 (19), pp. 77–83.
26. Fridman Z.G., Veitsman M.G. The influence of mechanical and thermal treatment on the cyclic strength of sheets of 1X18N9 steel. *Fatigue of metals and alloys: coll. of materials of the 5th Conference on metal fatigue*. Moscow: Nauka, 1971, p. 123.
27. Fouvry S., Kapsa P., Vincent L. Quantification of fretting damage. *Wear*, 1996, vol. 200, pp. 186–205. DOI: 10.1016/j.wear.2009.09.012.
28. Loto R.T. Assessment of pitting corrosion of austenitic stainless steel type 304 in an acid-chloride environment. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2013, vol. 4 (4), pp. 448–459.
29. Dabrowski J.R., Klekotka M., Sidun J. Fretting and fretting corrosion of 316L implantation steel in the oral cavity environment. *Eksplotacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*, 2014, vol. 16, pp. 441–446. DOI: 10.3390/ma13071561.
30. Laptev A.B., Zakirova L.I., Zagorskikh O.A., Pavlov M.R. Methods of investigation of the processes of corrosion-mechanical destruction and hydrogenation of metals (review). Part 1. Investigation of corrosion-mechanical destruction of steels. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), pp. 118–130. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 01, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.
31. Laptev A.B., Zakirova L.I., Zagorskikh O.A., Pavlov M.R., Gorbovets M.A. Methods of investigation of the processes of corrosion-mechanical destruction and hydrogenation of metals (review). Part 2. Formation of passive films and hydrogen sulfide cracking of steels. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), pp. 138–146. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 01, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-138-146.
32. Zagorskikh O.A., Laptev A.B. Prevention of fretting corrosion of austenitic alloy steel by forming a hardened layer on the surface. *Bulletin PNIPU. Ser.: Mechanical Engineering, Materials Science*, 2024, vol. 26, no. 4, pp. 5–18. DOI: 10.15593/2224-9877/2024.4.01.

Информация об авторах

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

Загорских Ольга Анатольевна, заместитель главного металлурга, заместитель главного инженера, АО «ОДК-Пермские моторы», pmz@pmz.ru

Федоров Александр Сергеевич, инженер, ФГАОУ ВО «СПбПУ», office@spbstu.ru

Голубев Иван Андреевич, руководитель направления, к.т.н., ФГАОУ ВО «СПбПУ», office@spbstu.ru

Information about the authors

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

Olga A. Zagorskikh, Deputy Chief Metallurgist, Deputy Chief Engineer, UEC-Perm Engines, pmz@pmz.ru

Alexander S. Fedorov, Engineer, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, office@spbstu.ru

Ivan A. Golubev, Head of Department, Candidate of Sciences (Tech.), Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, office@spbstu.ru

Статья поступила в редакцию 26.03.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.04.2025.

The article was submitted 26.03.2025; approved and accepted for publication after reviewing 03.04.2025.

Научная статья

УДК 621.791.724

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-30-40

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

С.А. Крылов¹, М.А. Дружнов¹, Г.С. Севальнев¹, А.С. Новиков¹, Е.В. Егоров¹

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

Аннотация. Проведен анализ влияния технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления (СЛС) на формирование структуры, уровень пористости и комплекс механических свойств образцов из высокоазотистой коррозионностойкой подшипниковой стали. Установлено, что превышение оптимальных значений энергии в процессе СЛС приводит к значительным изменениям в формирующейся микроструктуре материала. Чрезмерное увеличение удельной плотности энергии вызывает перегрев расплава и связанные с этим негативные явления, включая газовыделение и образование дефектов, тогда как недостаточное энергетическое воздействие приводит к неполному проплавлению порошкового материала и формированию неоднородной структуры.

Ключевые слова: высокоазотистая сталь, аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, пористость, энергия, свойства

Для цитирования: Крылов С.А., Дружнов М.А., Севальнев Г.С., Новиков А.С., Егоров Е.В. Влияние параметров синтеза на структурообразование высокоазотистой коррозионностойкой стали // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 30–40. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-30-40.

Scientific article

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETRES ON THE STRUCTURE FORMATION IN HIGH-NITROGEN CORROSION-RESISTANT STEEL

S.A. Krylov¹, M.A. Druzhnov¹, G.S. Sevalnev¹, A.S. Novikov¹, E.V. Egorov¹

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 analysis of the influence of selective laser melting (SLM) technological parameters on the formation of structure, level of porosity and on the complex of mechanical properties of samples made of high-nitrogen corrosion-resistant bearing steel. It was found that exceeding the optimal energy values in the SLM process leads to significant changes in the resulting microstructure of the material. Excessive increase in specific energy density causes overheating of the melt and the associated negative phenomena, including gas release and defect formation, while insufficient energy exposure leads to incomplete fusion of the powder material and the formation of a heterogeneous structure.

Keywords: high-nitrogen steel, additive technologies, selective laser melting, porosity, energy, properties

For citation: Krylov S.A., Druzhnov M.A., Sevalnev G.S., Novikov A.S., Egorov E.V. Influence of synthesis parametres on the structure formation in high-nitrogen corrosion-resistant steel. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 30–40. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-30-40.

Введение

В мировой практике для изготовления прецизионных подшипников малых размеров (от нескольких миллиметров до сантиметров), а также для режущих инструментов активно применяют коррозионностойкие мартенситные стали [1]. Эти сплавы сочетают высокую твердость (≥ 58 HRC) и устойчивость к коррозии. Примером такого материала являются стали 95X18, 110X18 и их зарубежные аналоги марок 440C и 154CM [2–4].

В настоящее время актуальным является развитие технологии производства коррозионностойких мартенситных сталей со сверхравновесным содержанием азота. Азот в данных сталях действует аналогично углероду – увеличивает кратковременную прочность, но при этом сохраняет значение пластичности на уровне высоколегированных сталей, повышает коррозионную стойкость и способствует стабилизации структуры стали с получением однородной микроструктуры, содержащей дисперсные карбонитридные частицы размером до 10 мкм [5–7].

Ведущими странами по налаженному промышленному производству сталей со сверхравновесным содержанием азота являются США, Япония, Китай, Германия и Австрия. Высокоазотистые стали марок P800, P900, P2000 и Cronidur 30 используются для изготовления различных деталей и узлов, в том числе крепежа, подшипников, упругих элементов (пружин, рессор, датчиков) [8, 9].

Для получения таких сталей требуются специализированные методы металлургической обработки, например электрошлаковый переплав под давлением азота, обеспечивающий плотную беспористую структуру слитков. Эти технологии позволяют добиться высокой чистоты сплава и равномерного распределения азота [10–12].

Отечественным аналогом стали Cronidur 30 является разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ сталь ВНС78. Сталь обеспечивает высокие прочностные характеристики: предел прочности при растяжении 1900–2100 МПа, твердость 58–60 HRC; мелкозернистую структуру, содержащую дисперсные карбонитридные частицы размером до 3 мкм (в сталях типа 95X18 размер карбидов составляет 20–25 мкм) [13, 14].

Наравне с традиционными подходами к производству высокоазотистых сталей активно развиваются методы селективного лазерного сплавления (СЛС) для синтеза деталей как из высоколегированных, так и экономнолегированных сталей, но с высоким содержанием азота [15, 16]. Преимущества аддитивного подхода следующие: сокращение сроков производства – исключение трудоемких операций механической обработки, изготовление заготовок сложной формы с минимальными припусками под финишную обработку, получение уникальных свойств, недостижимых при традиционных методах (например, градиентная микроструктура) [17, 18]. Для производства подшипников из стали 30X15АМФ (ВНС78) перспективно использование СЛС, так как эта технология открывает новые возможности для авиационной и машиностроительной отраслей. Метод СЛС позволяет добиться оптимального баланса между механическими характеристиками и экономической эффективностью, с его помощью можно изготавливать сложнопрофильные подшипники с небольшим сроком изготовления конечного изделия.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали высокоазотистую коррозионностойкую подшипниковую сталь системы легирования Fe–Cr–Mo–Ni–V–C–N [1].

Металлографический анализ структур стали после упрочняющей термической обработки проводили на оптическом инвертированном микроскопе при увеличении

×500 и ×1000. Твердость HV_1 определяли по методу Виккерса с помощью твердомера при нагрузке 1 кг (10 Н) в соответствии с ГОСТ 2999–75. Твердость HRC определяли по методу Роквелла с помощью твердомера при нагрузке 150 кг (1500 Н) в соответствии с ГОСТ 9013–59.

Испытания на статическое растяжение проводили на сервогидравлической разрывной машине в соответствии с ГОСТ 1497–2023 при скорости перемещения траверсы 5 мм/мин.

Испытания на ударный изгиб для определения ударной вязкости проводили на образцах с U-образным надрезом в соответствии с ГОСТ 9454–78.

Исследования триботехнических характеристик осуществляли в условиях сухого трения скольжения по схеме «шарик–диск» при линейной скорости перемещения образца относительно контртела ~0,18 м/с и нагрузке 10 Н с использованием трибометра. Контртелом являлся шарик диаметром 6 мм из хромистой стали ШХ15-ШД (аналог – сталь AISI 52100) твердостью 64 HRC. Для оценки пути трения до приработки ($L_{пр}$) использовали график кинетики изменения коэффициента сухого трения скольжения при фрикционном взаимодействии образца и контртела. Интенсивность изнашивания (W) рассчитывали по формуле [19]

$$W = \frac{ls}{PL} [\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})],$$

где l – длина окружности, мм; s – площадь поперечного сечения дорожки износа, мм^2 ; P – нагрузка, Н; L – путь трения, м.

Износ объема поверхности контртела ($\Delta V_{\text{шар}}$) рассчитывали по формуле

$$\Delta V_{\text{шар}} = \pi h^2 (r - 1/3h),$$

где $h = r - (r^2 - (d/2)^2)^{1/2}$; d – диаметр пятна износа, мм; r – радиус шарика, мм; h – толщина изношенного сегмента, мм.

Интенсивность изнашивания контртела ($W_{\text{контр}}$) рассчитывали по аналогичной формуле, что и для образца:

$$W_{\text{контр}} = \frac{\Delta V_{\text{шар}}}{PL}.$$

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

Результаты и обсуждение

Проведенные ранее эксперименты по применению СЛС высокоазотистой стали ВНС78 выявили ряд существенных технологических сложностей:

- потерю азота в процессе синтеза – при стандартных параметрах печати наблюдали снижение содержания азота на 15–25 % от исходного состава порошка, наиболее значительные потери происходили в поверхностных слоях образцов;

- образование дефектов структуры выражается повышенной пористостью (до 3–5 %) из-за газовыделения, неоднородностью распределения нитридных фаз, появлением хрупких участков в структуре и образованием карбонитридных сегрегаций;

- проблемы с механическими свойствами – снижение прочности и ухудшение трибологических свойств из-за изменения фазового состава и увеличения объемной доли пор.

Основные факторы, повлиявшие на неудовлетворительные результаты: печать в атмосфере вакуума, ограничения по мощности и фокусировке лазера, что приводит

к деазотации поверхностных слоев, а также термообработка данной стали в среде вакуума. Несмотря на первоначальные неудачи, современные исследования демонстрируют возможность решения выявленных проблем. Так, для достижения требуемых свойств необходимо проведение расширенных исследований, а именно – доработать режим СЛС с помощью отработки режима синтеза в атмосфере азота, а также подобрать упрочняющую термическую обработку, способствующую более полному растворению избыточных фаз и снижению степени охрупчивания, влияющую на формирование механических (в частности, прочностных) характеристик и интенсивность изнашивания. Данный способ позволит исключить негативное влияние формирования сегрегаций карбонитридов [20, 21].

При выполнении работ получили металлическую порошковую композицию исследуемой марки стали. Как и ранее в работе [22], процесс производства порошка осуществляли методом распыления расплава с использованием промышленного тигельного атомайзера. В результате проведенного гранулометрического анализа установлено, что полученный материал преимущественно (>86 % от общей массы) состоит из частиц размером 10–63 мкм, что соответствует целевой фракции (табл. 1).

Таблица 1

Гранулометрический состав порошка после распыления слитков, полученных методом открытой индукционной плавки

Гранулометрический состав порошка						
Средний размер частиц (параметр D [4, 3]), мкм	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Содержание частиц, %		
	мкм			<10 мкм	10–63 мкм	>80 мкм
44,5	17,60	36,80	65,10	0,60	85,60	4,68

При проведении микроструктурных исследований порошкового материала выявлено, что частицы характеризуются однородным строением без признаков образования поверхностных нитридных пленок. Данные рентгенофазового анализа (рис. 1) свидетельствуют о «чистоте» поверхности гранул, на которой отсутствуют какие-либо нитридные соединения.

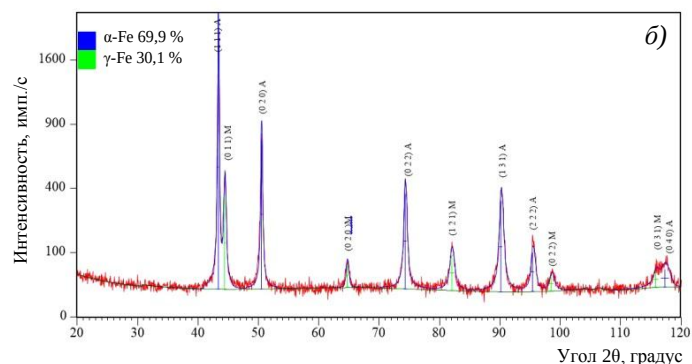
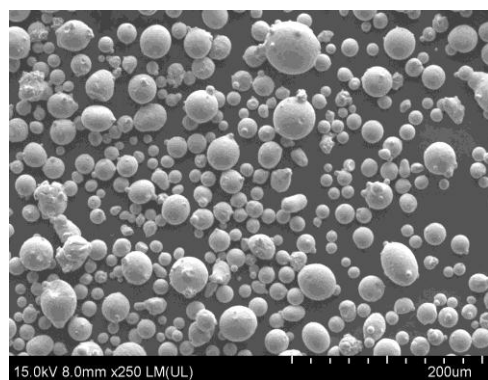


Рис. 1. Сферичные гранулы порошка (а) и дифрактограмма рентгеновских спектров излучения (б)

Такие структурные особенности порошка обеспечивают важное технологическое преимущество – при последующем синтезе полностью исключается возможность появления хрупких нитридных выделений вдоль границ зерен, что существенно улучшает механические свойства готовых изделий.

Далее для исследований синтезирована партия образцов металлических порошков на установке СЛС, оснащенной Yb:YAG оптоволоконным лазером с диодной накачкой мощностью 400 Вт и длиной волны 1069 нм с системой подогрева платформы до 200 °С и рабочим пространством зоны построения размером 250×250×280 мм. В качестве инертной среды использовали азот (высший сорт по ГОСТ 10157–79).

При СЛС высокоазотистых сталей основной задачей является удержание азота в металлической матрице, несмотря на высокотемпературное воздействие. Это достигается за счет комбинации металлургических принципов и технологических параметров печати. Азот в высокоазотистых сталях типа ВНС78 связывается с легирующими элементами (Cr, Mo, V), образуя термически стабильные нитриды и карбонитриды типа CrN и VN. Эти соединения не разлагаются даже при температурах, близких к точке плавления стали (1200–1400 °С), а также замедляют диффузию азота в расплаве, предотвращая его испарение.

Материал ВНС78 применительно к технологии СЛС является наиболее новым сплавом. Соответственно, для разработки технологии синтеза необходимо выполнить полный комплекс работ по отработке параметров экспонирования, отличающийся от ранее использованной технологии.

Основным параметром для процесса СЛС, определяющим количество энергии, передаваемое единице объема порошкового материала за время воздействия лазера, служит диапазон удельной объемной плотности подводимой энергии, который является интегральным дескриптором качества аддитивного процесса, связывая технологические параметры с качеством готового изделия.

Первичный выбор «энергетического окна» (диапазона удельной объемной плотности подводимой энергии) проводили, исходя из химического состава сплава ВНС78 при сравнении с режимами синтеза сталей разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Главная особенность сплава – высокая коррозионная стойкость, для достижения которой материал имеет относительно высокое содержание хрома и относительно небольшое содержание Mo и Ni, что означает относительно невысокую для него энергетику процесса СЛС. Сталь ВНС78 относится к мартенситному классу сталей. Соответственно, диапазон «энергетического окна» выбран, исходя из плотности энергии при синтезе аналогичных сталей, с небольшим запасом энергии для более углубленной отработки режима синтеза. Базовые параметры синтеза основного материала выбирали, исходя из средней мощности лазера (для предотвращения растрескивания при увеличении скорости кристаллизации). Из опыта работы с литейными сплавами межтрековое расстояние выбирали равным 0,07 и 0,05 мм, как величины, обеспечивающие переплав наиболее «слабой» части трека – осевой зоны, т. е. зоны схождения субструктурных составляющих. Остальные параметры выбирали, исходя из заданной удельной плотности энергии, рассчитываемой по формуле

$$E = \frac{P}{dVh},$$

где E – удельная плотность энергии, Дж/мм³; P – мощность лазера, Вт; d – межтрековое расстояние, мм; V – скорость перемещения лазера, мм/с; h – толщина слоя, мм.

На основании анализа сформирована сетка проведения эксперимента. Для выбора оптимального режима синтеза построена сетка режимов в направлении XY для отработки процесса по исследованию микроструктуры (рис. 2).

Исследование структуры образцов на определение отсутствия трещин и оценку пористости проводили на образцах размером 10×10×15 мм с использованием металлографического комплекса (рис. 3).



Рис. 2. Кубики, синтезированные по разработанной сетке режимов

Рис. 3. Отображение режимов синтеза стали марки ВНС78 с плотностью энергии ≤ 80 (а), ≤ 95 (б) и ≤ 105 Дж/мм³ (в)

На основании полученных данных построена диаграмма (рис. 4). На основании научно-технических литературных данных обнаруженные структурные дефекты будут оказывать существенное влияние на эксплуатационные характеристики материала, определяя его прочностные свойства и износостойкость, а присутствие пор и микро-трещин способствует хрупкому характеру разрушения образцов. При этом в условиях контактного нагружения наблюдались процессы микрорезания поверхности, что существенно снижает ресурс деталей. Проведенные исследования демонстрируют критическую важность контроля структурного состояния материала для обеспечения требуемых механических свойств.

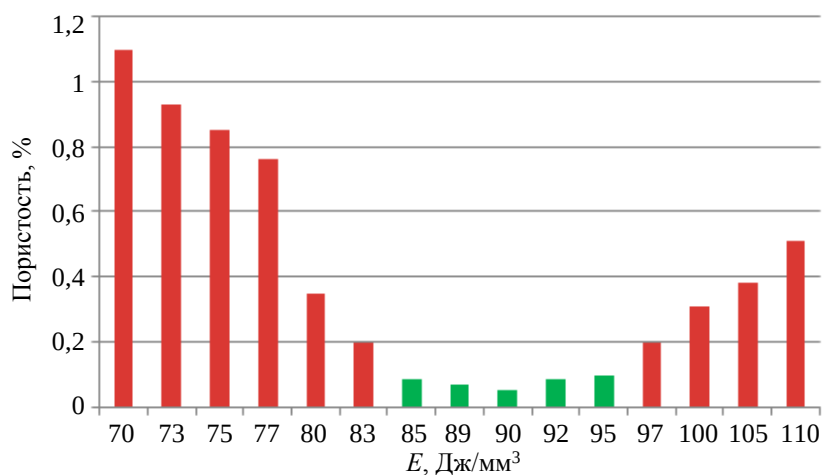


Рис. 4. Экспериментальные результаты зависимости пористости от удельной плотности энергии

Анализ экспериментальных данных выявил характерную зависимость пористости синтезированных образцов от величины удельной энергии. В диапазоне $E = 70\text{--}80$ Дж/мм³ наблюдается увеличение доли пор, что свидетельствует о недостаточном проплавлении материала. При дальнейшем росте энергетического воздействия фиксируется постепенное уменьшение пористости. Данный эффект объясняется следующими факторами:

- увеличением объема расплавленного порошка;
- продлением времени существования расплавленной зоны;
- улучшением заполнения пустот жидкой фазой.

В интервале $E = 85\text{--}95$ Дж/мм³ подтверждается ожидаемое снижение количества дефектов пористости. Однако при превышении порогового значения 95 Дж/мм³ возникают негативные явления: термическая перегрузка материала, ухудшение условий формирования слоев, интенсивное газовыделение (испарение азота) и образование новых поровых дефектов. Полученные результаты демонстрируют существование оптимального «энергетического окна» для обеспечения минимальной пористости в диапазоне 85–95 Дж/мм³.

Анализ пористости полученных образцов в плоскостях ХУ и вдоль оси Z показал значения в диапазоне 0,05–0,07 %, что можно считать отличным результатом, особенно учитывая отсутствие избыточного давления азотсодержащей газовой среды в рабочей камере.

После синтеза часть образцов, полученных при плотности энергии 85–95 Дж/мм³, передана для проведения горячего изостатического прессования (ГИП). Оценена пористость заготовок после синтеза и после ГИП. В образцах после ГИП пористость составила 0,05 %, как и в образцах после синтеза без применения ГИП. Трещины в структуре материала отсутствуют. Соответственно, испытания полученных материалов можно проводить без применения ГИП, т. е. только после применения соответствующей для данной стали термической обработки.

Термообработку синтезированных образцов проводили по новому режиму, отличному от стандартного режима для стали 30X15AMФ (ВНС78), который применяется для термообработки прутков, изготавливаемых методом вакуумной индукционной выплавки с последующим электрошлаковым переплавом и деформационной обработкой. С целью упрочнения структуры материала и предотвращения охрупчивания термообработку синтезированных образцов проводили в камерной электропечи, что в отличие от вакуумных печей исключает десорбцию атомов азота в атмосферу печи с поверхности металла из-за отсутствия высокого вакуума. Исходя из этого, можно сделать вывод, что, как в металлпорошковой композиции, так и в синтезированном образце после термической обработки достигается сверхравновесная концентрация азота.

На рис. 5 представлена микроструктура синтезированной стали 30X15AMФ (ВНС78), полученной при различных плотностях энергии с проведением полного цикла термообработки.

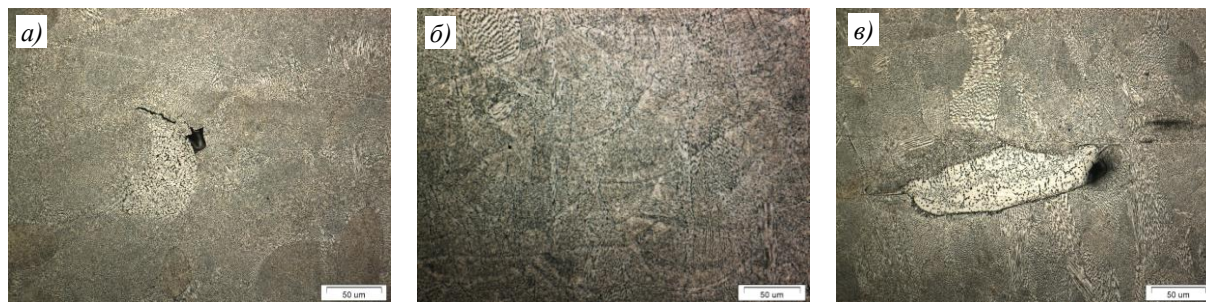


Рис. 5. Микроструктура после синтеза и термической обработки при плотности энергии ≤ 80 (а), ≤ 95 (б) и ≤ 105 Дж/мм³ (в)

Для подтверждения эксплуатационных характеристик материала синтезированы образцы, предназначенные для комплексного исследования механических свойств. После проведения термообработки получены следующие результаты механических испытаний (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты механических испытаний синтезированных образцов
из стали марки 30X15AMФ (ВНС78)**

Свойства	Значения свойств для образцов, полученных по технологиям	
	традиционной	аддитивной
Ударная вязкость, Дж/см ²	5	5
Твердость HV	660±15	665±12
Твердость HRC	58±1	58±1
Предел прочности при растяжении, МПа	1800–2100	1915
Интенсивность изнашивания $W \cdot 10^5$, мм ³ /(Н·м)	5,4	3,4

Правильно подобранные параметры синтеза, а также последующая термообработка позволили получить довольно высокие свойства синтезированной стали марки 30X15AMФ (ВНС78), по сравнению с деформированным материалом. По всем характеристикам (твердость, прочность, ударная вязкость) синтезированный материал не уступает деформированному, а по некоторым показателям (например, интенсивность изнашивания) даже превосходит его в несколько раз.

Заключения

В современном машиностроении активно внедряются аддитивные технологии для производства деталей сложной геометрической формы, где качество изделий напрямую зависит от точной настройки технологических параметров. Особый интерес представляют высокоазотистые стали, сочетающие высокую прочность и коррозионную стойкость, которые успешно применяются при изготовлении тяжелонагруженных подшипников качения специальных конструкций.

Технология СЛС открывает новые возможности для производства сложнопрофильных изделий. Однако применение высокоазотистых сталей в аддитивных процессах сопряжено с технологическими сложностями, связанными с сохранением азота в синтезируемых деталях.

В данной работе установлено, что недостаточная энергия приводит к неполному спеканию материала и открытой пористости, избыточная энергия вызывает газовыделение азота и образование замкнутых пор, поэтому оптимальный диапазон удельной плотности энергии крайне узок и составил 85–95 Дж/мм³.

Механические характеристики образцов, полученных методом аддитивного производства с последующей термической обработкой, демонстрируют полное соответствие аналогичным показателям изделий, изготовленных традиционными металлургическими методами. Это свидетельствует о возможности частичного замещения традиционных технологических процессов аддитивным производством при изготовлении ответственных деталей.

Список источников

1. 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.

2. Теплостойкая подшипниковая сталь: пат. 2447183 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 10.04.12.
3. Высокопрочная коррозионно-стойкая сталь: пат. 2724766 Рос. Федерация; заявл. 23.05.19; опубл. 25.06.20.
4. Ahmed N., Barsoum I., Haidemenopoulos G., Al-Rub R.A. Process parameter selection and optimization of laser powder bed fusion for 316L stainless steel: A review // *Journal of Manufacturing Processes*. 2022. Vol. 75. P. 415–434.
5. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Проф. Марин Дринов, 1995. 272 с.
6. Berns H., Escher C., Streich W.D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature // *Materials science forum*. Trans Tech Publications Ltd, 1999. Vol. 318. P. 443–448.
7. Lukin E.I., Ashmarin A.A., Bannykh I.O. et al. Effect of the Reduction during Cold Rolling on the Phase Composition, Texture, and Residual Stresses in 20Kh15AN3MD2 Steel // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2023. Vol. 2023. No. 11. P. 1598–1605.
8. Дегтярев С.А., Леонтьев М.К., Попов В.В. К определению податливости «беличьего колеса» в опорах роторов авиационных газотурбинных двигателей // *Вестник СГАУ им. академика С.П. Королева (НИУ)*. 2014. № 4 (46). С. 52–60.
9. Белоусов А.И., Балякин В.Б., Новиков Д.К. Теория и проектирование гидродинамических демпферов опор роторов / под ред. А.И. Белоусова. Самара: СНЦ РАН, 2002. 335 с.
10. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer Science & Business Media, 1999. 364 p.
11. Агбалян С.Г., Симонян В.А. Обзор особенностей, методов производства и перспектив использования мартенситно-стареющих сталей // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2022. № 8. С. 1–12.
12. Tavaresa S.S.M., Abreub H.F.G., Netoc J.M. et al. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 358. P. 152–156.
13. Коробова Е.Н., Севальнев Г.С., Громов В.И., Леонов А.В. Стали для изготовления подшипников качения специального назначения (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 11 (105). С. 3–11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
14. Перкас М.Д. Структура, свойства и области применения высокопрочных мартенситно-стареющих сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1985. № 5. С. 23–33.
15. Бакрадзе М.М., Вознесенская Н.М., Леонов А.В., Крылов С.А., Тонышева О.А. Разработка и исследование высокопрочной коррозионно-стойкой стали для деталей подшипников // *Металлург*. 2019. № 11. С. 39–44.
16. Cronidur 30 Stainless Steel // PASU (Progressivealloy). URL: <https://www.progressivealloy.com/cronidur-30-stainless-steel> (дата обращения: 24.10.2024).
17. Севальнев Г.С. Бериллийсодержащие стали – перспективный материал с высоким уровнем физико-механических свойств // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). С. 15–29. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
18. Pei Y.T., de Hosson J.T.M. Functionally graded materials produced by laser cladding // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. P. 2617–2624.
19. Севальнев Г.С., Нефедкин Д.Ю., Дульнев К.В., Скорикова М.А. Исследование характеристик мартенситостареющей стали при триботехническом нагружении // *Труды ВИАМ*. 2024. № 10 (140). С. 3–12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-10-3-12.
20. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. № 62 (3). С. 173–187. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187.

21. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Известия вузов. Черная металлургия. 2005. № 10. С. 36–46.
22. Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование микроструктуры и свойств коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). С. 3–13. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.

References

1. 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.
2. *Heat-resistant bearing steel*: pat. 2447183 Rus. Federation; appl. 05.04.11; publ. 10.04.12.
3. *High-strength corrosion-resistant steel*: pat. 2724766 Rus. Federation; appl. 23.05.19; publ. 25.06.20.
4. Ahmed N., Barsoum I., Haidemenopoulos G., Al-Rub R.A. Process parameter selection and optimization of laser powder bed fusion for 316L stainless steel: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, vol. 75, pp. 415–434.
5. Rashev Ts.V. *High-nitrogen steels. Pressure metallurgy*. Sofia: Prof. Marin Drinov, 1995, 272 p.
6. Berns H., Escher C., Streich W.D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature. *Materials science forum*, 1999, vol. 318, pp. 443–448.
7. Lukin E.I., Ashmarin A.A., Bannykh I.O. et al. Effect of the Reduction during Cold Rolling on the Phase Composition, Texture, and Residual Stresses in 20Kh15AN3MD2 Steel. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2023, vol. 2023, no. 11, pp. 1598–1605.
8. Degtyarev S.A., Leontyev M.K., Popov V.V. To determine the compliance of the «squirrel wheel» in the rotor supports of aircraft gas turbine engines. *Vestnik SGAU im. akademika S.P. Koroleva (NIU)*, 2014, no. 4 (46), pp. 52–60.
9. Belousov A.I., Balyakin V.B., Novikov D.K. *Theory and design of hydrodynamic dampers for rotor supports*. Ed. A.I. Belousov. Samara: SNTs RAS, 2002, 335 p.
10. Gavriljuk V.G., Berns H. *High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications*. Springer Science & Business Media, 1999, 364 p.
11. Agbalyan S.G., Simonyan V.A. Review of features, production methods and prospects for the use of maraging steels. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*, 2022, no. 8, pp. 1–12.
12. Tavaresa S.S.M., Abreub H.F.G., Netoc J.M. et al. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 358, pp. 152–156.
13. Korobova E.N., Sevalnev G.S., Gromov V.I., Leonov A.V. Steels for the manufacture of roller bearings for special purposes (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), pp. 3–11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 24, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
14. Perkash M.D. Structure, properties and areas of application of high-strength maraging steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1985, no. 5, pp. 23–33.
15. Bakradze M.M., Voznesenskaya N.M., Leonov A.V., Krylov S.A., Tonysheva O.A. Development and research of high-strength corrosion-resistant steel for bearing parts. *Metallurg*, 2019, no. 11, pp. 39–44.
16. Cronidur 30 Stainless Steel. Available at: <https://www.progressivealloy.com/cronidur-30-stainless-steel> (accessed: October 24, 2024).
17. 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), pp. 15–29. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
18. Pei Y.T., de Hosson J.T.M. Functionally graded materials produced by laser cladding. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, pp. 2617–2624.

19. Sevalnev G.S., Nefedkin D.Yu., Dulnev K.V., Skorikova M.A. Study of the characteristics of maraging steel under tribotechnical loading. *Trudy VIAM*, 2024, no. 10 (140), pp. 3–12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 22, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-10-3-12.
20. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen and high-nitrogen steels. Industrial technologies and properties. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 2019, no. 62 (3), pp. 173–187. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187.
21. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen-alloyed steels. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 2005, no. 10, pp. 36–46.
22. Bogachev I.A., Sulyanova E.A., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Microstructure and properties investigations of Fe–Cr–Ni stainless steel obtained by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), pp. 3–13. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 01, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.

Информация об авторах

Крылов Сергей Алексеевич, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Новиков Антон Сергеевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.07.2025.

The article was submitted 05.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 16.07.2025.

Научная статья

УДК 621.791

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-41-50

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУФАБРИКАТА ИЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ

М.С. Яшин¹, Д.В. Капитаненко¹

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

Аннотация. Проведен анализ ряда работ, в которых описывается современное состояние изготовления продукции методом сварки давлением из различных конструкционных материалов, используемых в авиационной промышленности. На основании этого анализа сформированы необходимые этапы подготовки свариваемых заготовок для получения сварного шва требуемого качества. Уровень свойств и структура полученного соединения удовлетворительно отвечают требованиям как в случае с титановыми и алюминиевыми сплавами, так и жаропрочными никелевыми сплавами.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, титановые сплавы, алюминиевые сплавы, обработка давлением, горячее изостатическое прессование, газотурбинные двигатели, сварка давлением

Для цитирования: Яшин М.С., Капитаненко Д.В. Особенности производства полуфабриката из никелевых жаропрочных, титановых и алюминиевых сплавов методом сварки давлением // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 41–50. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-41-50.

Scientific article

FEATURES OF THE PRODUCTION OF SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM HEAT-RESISTANT NICKEL, TITANIUM AND ALUMINUM ALLOYS BY PRESSURE WELDING

M.S. Yashin¹, D.V. Kapitanenko¹

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 analyzes a number of works describing the current state of manufacturing products by pressure welding from various structural materials used in the aviation industry. Based on this analysis, the necessary preparation stages of welded blanks were formed to obtain the required weld quality. The level of properties and the structure of the resulting joints satisfactorily meet the requirements for both titanium and aluminum alloys, as well as heat-resistant nickel alloys.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, titanium alloys, aluminum alloys, pressure processing, hot isostatic pressing, gas turbine engines, pressure welding

For citation: Yashin M.S., Kapitanenko D.V. Features of the production of semi-finished products from heat-resistant nickel, titanium and aluminum alloys by pressure welding. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 41–50. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-41-50.

Введение

В настоящее время особо актуальной является проблема переработки и использования металлических отходов в машиностроительном производстве. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ведутся работы по оптимизации изготовления такой продукции, уменьшению негативного воздействия на окружающую среду и снижению расходов. Очень часто в кузнечно-штамповом производстве используются крупногабаритные полуфабрикаты, которые нарезают в соответствии с требуемыми размерами для производства поковок и штамповок. Однако зачастую после таких операций остаются отходы прутка, размеры или форма которых не удовлетворяют необходимым требованиям для изготовления кондиционной продукции.

Утилизация обрезков полуфабриката экономически нецелесообразна, поэтому в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ищут способы возможного повторного использования отходов прутков в производстве. Переплавка таких обрезков сопряжена с рядом сложностей. Например, необходимо производить сложную подготовку сырья, которая включает очистку, сепарацию и резку обрезков до необходимых размеров. Кроме того, изготавливаемая продукция требует определенных значений свойств, таких как размер зерна, длительная и кратковременная прочность, сопротивление разрыву и т. д. [1]. Для получения требуемых характеристик необходимо использовать высокотехнологичные и дорогостоящие методы переплава.

В качестве альтернативного метода повторного использования обрезков прутков в кузнечно-штамповом производстве рассматривается сварка давлением, при помощи которой можно получать цельные заготовки требуемого размера из нескольких обрезков полуфабрикатов. Сварка давлением – это процесс, при котором сварное соединение образуется в результате деформации в области контакта двух металлических поверхностей [2]. Основное значение при такой сварке имеет давление, которое прилагается на стыках соединения. Именно оно активизирует силы сцепления в результате пластической деформации [3]. В этом процессе важен нагрев металла, однако существуют технологии применения сварки без нагрева.

Исходя из этого, сварка давлением может быть классифицирована в зависимости от температуры:

- холодная сварка при комнатной температуре;
- сварка при высокой температуре без оплавления, т. е. металл подогревается до температур, достаточных для осуществления сварки, однако не подвергается расплавлению;
- сварка при высокой температуре с оплавлением металла.

Процесс сварки давлением при высоких температурах состоит из двух операций: нагрев области соединения свариваемых заготовок до требуемой температуры (нагрев может осуществляться путем химической реакции, трения, электроэнергии, в печах и т. д.), последующая осадка путем приложения нагрузки к соединяемым частям, что вызывает в нагретом металле пластическую деформацию, которая провоцирует сцепление, приводящее к сращиванию материала [4, 5].

При сварке давлением выдвигаются особые требования к свариваемым поверхностям. Одной из основных проблем при сварке давлением является образование оксидных пленок на поверхностях заготовок. Они приводят к охрупчиванию сварного соединения и ухудшению прочих свойств [2]. Поэтому для образования надежного сварного соединения с требуемыми механическими свойствами необходимо либо избежать образования оксидных пленок, либо прибегнуть к их разрушению.

Кроме того, изготавливаемая продукция, которая находит применение в авиационной, космической и энергетической промышленности, должна соответствовать высокому уровню свойств [6, 7], т. е. обладать функционально-градиентными характеристиками, которые достигаются при определенной структуре [8]. В частности, для соответствия требуемой структуре необходимо получить мелкое зерно при выделении упрочняющей

γ' -фазы определенного размера [9, 10]. Одной из технологий, которая позволяет получить требуемые функционально-градиентные характеристики в изготавливаемых полуфабрикатах, является сварка давлением.

Основная цель данной работы – анализ современных технологических решений при осуществлении операции сварки давлением. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Обзор технологий получения полуфабриката путем сварки давлением

Сварка давлением алюминиевых и титановых сплавов

В работе [11] представлены результаты экспериментов, которые проводились на титановых и алюминиевых сплавах, используемых в авиационной и космической технике [12]. Эти сплавы обладают мелкозернистой структурой, что обеспечивает им требуемые характеристики, а также устойчивость к длительной горячей обработке давлением.

Перед сваркой давлением заготовки подвергали предварительной обработке для подготовки поверхностей. Контактные зоны алюминиевых заготовок протравливали в азотной кислоте, а затем промывали и сушили. Далее следовала ионная обработка в среде аргона, после чего на контактные поверхности напыляли медное покрытие толщиной 0,5–0,7 мкм. Поверхности титановых заготовок зачищали при помощи металлических щеток, а после промывали в бензине.

Сварку алюминиевых заготовок производили в вакуумной пресс-камере при давлении $133,3 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 510–530 °С, сварку титановых заготовок – при давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ – $133,3 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 875–930 °С. Окисленные слои на контактных поверхностях растворяли в среде инертных газов или в вакууме.

Результаты экспериментов показали [11], что наиболее благоприятные условия для сварки давлением создаются после ионного травления поверхностей вместе с нанесением тонкого слоя меди. Исследование сварного шва показало образование общих зерен по большей части соединения. После термообработки, включающей закалку при 450 °С и старение при 110 °С в течение 10 ч с охлаждением на воздухе, прочность сварного шва приблизилась к прочности исходного материала. Произошла взаимная диффузия материалов, о чем свидетельствует прерывистая граница раздела сопрягаемых материалов в месте сварки (рис. 1).

Эксперименты по сварке титана показали, что качество сварного шва, полученного в вакууме и в аргоне, практически идентично. Наблюдается сплошная зона соединения, в которой присутствуют общие зерна. Прочность сварного шва сопоставима с прочностью материала заготовки. В работе [11] выявлена зависимость давления от продолжительности выдержки. В случае титановых сплавов с увеличением этой выдержки в процессе сварки давление уменьшается.



Рис. 1. Структура материала в зоне сварного соединения алюминия (а, б) и титана (е) [11]

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводились работы по сварке давлением титановых жаропрочных сплавов [13]. Высокая трудоемкость и сложность процессов изготовления деталей, применяющихся в авиакосмической промышленности, заставляют искать альтернативные, более технологичные способы изготовления полуфабрикатов. Одно из таких технологических решений – использование сварки давлением, которая уменьшает время и затраты на изготовление продукции.

Эксперименты проводили на составных заготовках типа «диск–диск», которые изготавливали из двух типов титановых сплавов: центральную часть дискового полуфабриката – из сплава типа ВТ8, в то время как для лопаточной периферийной зоны выбрали сплав типа ВТ8М-1. Для того чтобы получить необходимую структуру, исходные заготовки подвергали предварительной обработке в виде всестороннейковки в $(\alpha + \beta)$ -области со значениями степени деформации не менее 50 %, поскольку однородность структуры материалов после обработки давлением напрямую зависит от величины степени деформации. Охлаждение заготовок осуществляли на воздухе [13].

Для недопущения окисления поверхностей соединяемых заготовок необходимо обеспечить надлежащую защиту. В условиях НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ наиболее оптимальным способом защиты области соединения от окисления является предварительная пайка соединяемых поверхностей. Для осуществления этой операции использовали припой ВПр16 [14]. Применение припоя позволило обеспечить должное качество паяного соединения, чтобы не было несплошностей и непропаев [13]. Оценку пайки производили при помощи визуального контроля.

Сварку давлением осуществляли в три этапа. Первый этап включал предварительную деформацию составных заготовок в изотермических условиях. Для создания максимального давления в зоне соединения осадку заготовок проводили в закрытом контейнере. Следующим этапом являлось диффузионное соединение заготовок методом горячего изостатического прессования. Конечную изотермическую деформацию проводили на прессе, оснащенной установкой индукционного нагрева, в закрытом контейнере. Заготовка, полученная в результате сварки давлением, показана на рис. 2 [13].



Рис. 2. Составная заготовка из сплавов ВТ8 и ВТ8М-1 после заключительной изотермической деформации [13]

Из зоны сварного шва вырезали образцы, на которых исследовали микроструктуру. Изучение образцов показало наличие сформировавшейся дифференцированной структуры. В области диска обнаружена структура с полностью рекристаллизованной β -фазой и пластинчатой морфологией выделений низкотемпературной α -фазы (рис. 3). Такая структура обеспечивает увеличение вязкости разрушения, способность сопротивляться малоцикловой усталости и ползучести. В лопаточной части заготовки морфология структуры глобулярно-пластинчатая с выделениями α -фазы, которая также приводит к улучшению сопротивляемости многоциклической усталости и ползучести.

Иными словами, полученное при помощи сварки давлением изделие обладает оптимальной структурой в дисковых и лопаточных частях полуфабриката [13].

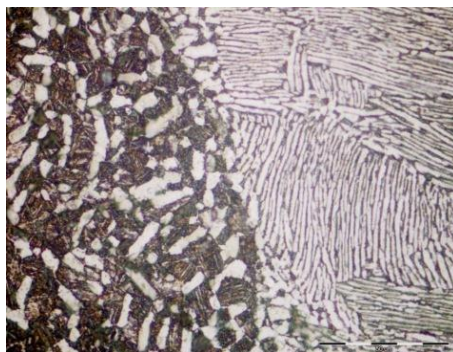


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1000$) зоны соединения составной заготовки типа «диск–диск» (левая часть – сплав VT8M-1, правая часть – сплав VT8)

Кроме того, проведены испытания на прочность образцов, вырезанных из области сварного шва. При испытании выявлено, что значения кратковременной прочности сварного соединения соответствуют значениям для сплавов типа VT8 и VT8M-1. Разрушение образцов проходило вне линии сварного шва, на участке сплава VT8M-1 (рис. 4).



Рис. 4. Образцы из титановых сплавов VT8 и VT8M-1 из зоны соединения после испытаний на кратковременный разрыв [13]

Сварка давлением жаропрочных никелевых сплавов

В работе [15] представлены результаты экспериментов по сварке давлением заготовок из высоколегированных никелевых сплавов ЭП975 и ЭК61 с разным типом упрочняющей фазы, изучена микроструктура твердосплавного сварного соединения.

Перед сваркой заготовки предварительно подготовлены – в частности, получена мелкозернистая микроструктура микродуплекс на образцах из сплава ЭП975 с упрочняющей γ' -фазой и ультрамелкозернистая структура на образцах из сплава ЭК61, упрочняемая γ'' -фазой на основе интерметаллида Ni_3Nb . Сварку давлением осуществляли в вакууме в специальном герметичном контейнере. Скорость деформации составляла 10^{-4} с^{-1} , поддерживалась температура $\sim 925^\circ \text{C}$. Проведены два эксперимента: сварке давлением подвергли два цилиндрических образца под воздействием нормальных сжимающих напряжений и заготовки типа «диск–вал», где действуют касательные сжимающие напряжения (рис. 5) [15].

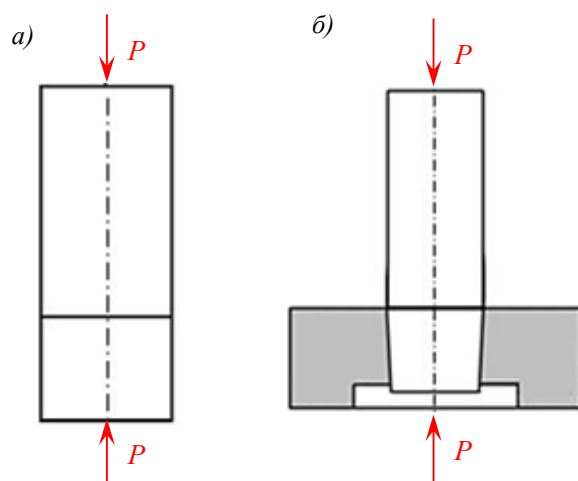


Рис. 5. Схема сварки давлением цилиндрических (а) и модельных образцов по схеме «диск-вал» (б) [15]

Анализ сварного соединения показал, что бо́льшая часть деформации приходится на менее прочный сплав ЭК61 с ультрамелкозернистой структурой. Это объясняется возникновением эффекта низкотемпературной сверхпластичности при сварке давлением в интервале температур 750–925 °С для сплава ЭК61, в то время как более жаропрочный сплав ЭП975 практически не деформировался. Его морфология и размер фаз не претерпели значительных изменений относительно исходных структур.

В обоих экспериментах получено твердофазное соединение. На рис. 6 отчетливо видна линия соединения между сплавами. Относительная протяженность пор составляет <15 %.

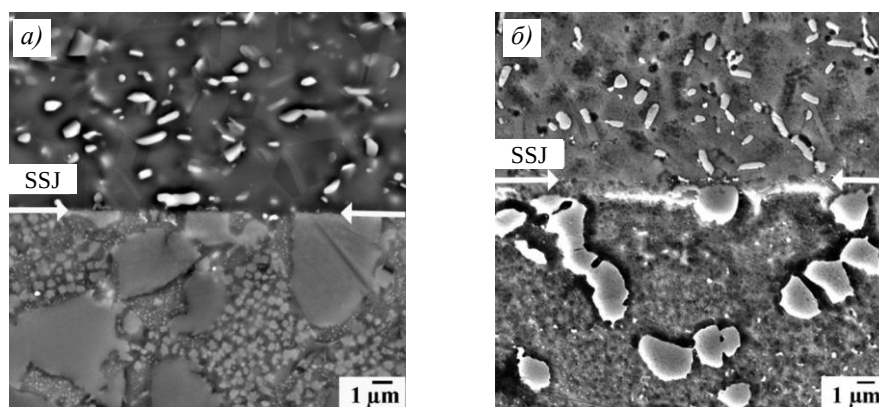


Рис. 6. Микроструктура зоны твердофазного сварного соединения после сварки давлением при различных схемах [15]: а – цилиндрические образцы; б – модельные образцы по схеме «диск-вал»

Фаза δ частично растворилась в процессе сварки давлением при температуре 925 °С, ее доля значительно уменьшилась по сравнению с изначальным состоянием. Химический состав материала в зоне сварного шва – промежуточный по содержанию легирующих элементов между химическими составами сплавов исходных заготовок. При сварке давлением по схеме «диск-вал» образуется более плавная и широкая зона диффузионного взаимодействия по сравнению со сваркой двух цилиндрических образцов.

Эти эксперименты показали, что обе схемы сварки давлением приводят к формированию твердофазного сварного соединения, отвечающего требуемым параметрам.

Между сплавами ЭП975 и ЭК61 создается переходная диффузионная область в зоне сварного шва. Иными словами, сварка давлением как по схеме «диск–вал», так и между двумя цилиндрами, является эффективным способом получения качественного соединения [15].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводилось изучение сварки давлением никелевых жаропрочных сплавов. В частности, в работе [13] представлены результаты изготовления полуфабриката типа «диск–вал» из сплавов типа ЭП975-ИД и ЭП742-ИД. Перед операцией сварки давлением обе исходные заготовки проходили этап подготовки, который заключался во всесторонней ковке при температурах, которые соответствуют температуре ниже полного растворения γ' -фазы, со степенью обжатия не менее 50 %.

Для защиты сопрягаемых поверхностей от окисления проведена пайка в вакуумной печи. В качестве припоя выбран материал ВПр27. Контроль качества пайки на предмет несплошностей и непропаев осуществляли визуально [13].

Обработку давлением составных заготовок проводили на гидравлических прессах в закрытом контейнере, который должен обеспечить степень деформации не менее 50 %. Охлаждение проводили на воздухе. Вторым этапом является горячее изостатическое прессование заготовок типа «диск–вал» из жаропрочных титановых сплавов, которое обеспечит запуск диффузионных процессов и уменьшит рост зерна. Длительность процесса составляла до 3 ч [13]. Полученная штамповка показана на рис. 7.



Рис. 7. Составная заготовка из сплавов типа ЭП975-ИД и ЭП742-ИД после заключительной изотермической деформации [13]

Из полотна штамповки на сварном соединении изготовлены образцы для изучения свойств и структуры. После термической обработки микроструктура в области сварного шва соответствует регламентированной с величиной зерна 3–4 балла с большим количеством γ' -фазы, т. е. полученная структура сварного соединения является типичной структурой жаропрочных сплавов типа ЭП742-ИД и ЭП975-ИД (рис. 8) [13].

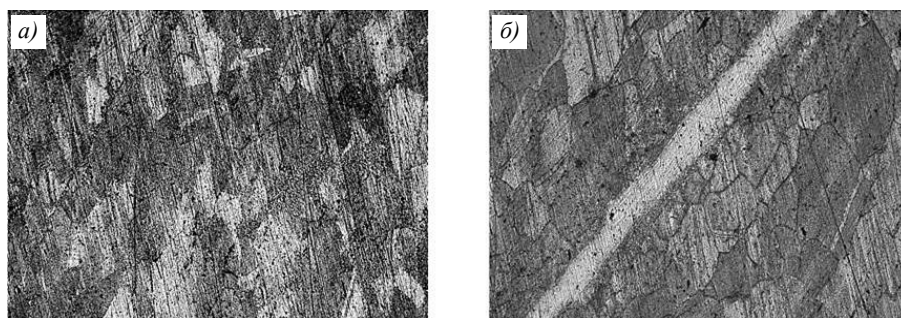


Рис. 8. Микроструктуры ($\times 100$) зоны соединения составных заготовок из сплавов типа ЭП742-ИД (а) и ЭП975-ИД (б) [13]

Проведены исследования механических свойств сварного шва заготовки «диск–вал» из жаропрочных никелевых сплавов. Прочность сварного соединения составила ~80 % от прочности материала типа ЭП975-ИД. Значения пластичности при испытании на растяжение образцов из области сварного шва ниже по сравнению с аналогичными значениями для образцов из цельных сплавов типа ЭП742-ИД и ЭП975-ИД [13].

Заключения

Технология сварки давлением широко применяется в современном машиностроении. С ее помощью можно изготавливать полуфабрикаты разных габаритов и форм. Возможно изготовление как цилиндрических изделий, так и изделий более сложной формы – например, по схемам «диск–вал» или «диск–диск». Применение технологии сварки давлением допускается как для титановых и алюминиевых сплавов, так и для жаропрочных никелевых сплавов. Важной операцией при получении сварного соединения с помощью сварки давлением является подготовка поверхности – недопущение образования оксидов. Этого можно достичь нанесением специальных защитных материалов (например, меди), проведением сварки в вакууме или в среде инертных газов, а также путем предварительной пайки соединений. Полученные сварные швы обладают удовлетворительной микроструктурой и отвечают требованиям по характеристикам.

Список источников

1. 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). С. 35–50. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-3-35-50.
2. Гельман А.С. Основы сварки давлением. М.: Машиностроение, 1970. 311 с.
3. Ахунова А.Х., Галиева Э.В., Поварова К.Б., Базылева О.А., Валитов В.А., Дмитриев С.В., Дроздов А.А., Аргинбаева Э.Г. Моделирование сварки давлением разнородных литых и деформируемых сплавов на основе никеля в условиях объемного пластического течения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. № 1. С. 131–135.
4. Галиева Э.В., Поварова К.Б., Дроздов А.А., Валитов В.А. Строение и свойства твердофазных соединений деформируемого никелевого сплава ЭП975 и монокристаллического интерметаллидного сплава ВКНА-25, полученных сваркой давлением со степенью деформации 24 % в условиях сверхпластичности сплава ЭП975 // Металлы. 2018. № 6. С. 64–72.
5. Valitov V.A., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Ovsepyan S.V., Galieva E.V. Research of solid compound formation during thermal deformation effect on intermetallic Ni₃Al-alloy with a heat-resistant alloy EP975 and influence on the physical, mechanical and performance properties // Materials Science Forum. 2016. Vol. 838–839. P. 523–527. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.838-839.523.
6. Крохина В.А., Путырский С.В., Грибков М.С. Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из титанового сплава ВТ22М // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). С. 52–62. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.
7. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
8. Поварова К.Б., Валитов В.А., Дроздов А.А., Базылева О.А., Галиева Э.В., Аргинбаева Э.Г. Формирование градиентных структур в зоне соединения деформируемого никелевого и монокристаллического интерметаллидного сплава при термодиффузионной сварке давлением и термической обработке // Металлы. 2018. № 1. С. 48–57.

9. Gabb T.P., Kantzos P.T., Telesamn J. et al. Fatigue resistance of the grain size transition zone in a dual microstructure superalloy // *International journal of fatigue*. 2011. Vol. 33. No. 3. P. 414–426.
10. Smarsly W. Aero Engine Materials – MTU Aero Engines. URL: http://www.mtu.de/en/technologies/engineering_news (дата обращения: 10.12.2024).
11. Перепелкин А.А., Матасов И.И., Платонов В.И. Экспериментальные исследования операции изотермической сварки давлением высокопрочных материалов // *Известия ТулГУ. Сер.: Технические науки*. 2015. Т. 1. № 8. С. 154–158.
12. 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). С. 23–35. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
13. Способ изготовления составных заготовок типа «диск-диск» и «диск-вал» из жаропрочных титановых и никелевых сплавов: пат. RU 2610658 С2 Рос. Федерация; заявл. 05.08.15; опубл. 14.02.17.
14. Наприенко С.А., Ерак А.Д., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Давыденко А.Н. Изменение структуры и свойств паяных припоем ВПр16 соединений при различных температурных воздействиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). С. 115–125. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-115-125.
15. Galieva E.V., Klassma E.Y., Valitov V.A. Effect of the pressure welding scheme on the microstructure of solid-state joints from nickel-based superalloys ek61 and ep975 with different phase compositions // *Materials Technologies Design*. 2024. Vol. 6. No. 2 (17). P. 59–66. DOI: 10.54708/26587572_2024_621759.

References

1. 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. 3 (76), pp. 35–50. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-3-35-50.
2. Gelman A.S. *Fundamentals of Pressure Welding*. Moscow: Mashinostroenie, 1970, 311 p.
3. Akhunova A.Kh., Galieva E.V., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Valitov V.A., Dmitriev S.V., Drozdov A.A., Arginbaeva E.G. Modeling of Pressure Welding of Dissimilar Cast and Wrought Nickel-Based Alloys under Bulk Plastic Flow Conditions. *Fundamentalnye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2016, vol. 13, no. 1, pp. 131–135.
4. Galieva E.V., Povarova K.B., Drozdov A.A., Valitov V.A. Structure and properties of solid-phase joints of deformable nickel alloy EP975 and single-crystal intermetallic alloy VKNA-25 obtained by pressure welding with a degree of deformation of 24% under conditions of superplasticity of the EP975 alloy. *Metally*, 2018, no. 6, pp. 64–72.
5. Valitov V.A., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Ovsepyan S.V., Galieva E.V. Research of solid compound formation during thermal deformation effect on intermetallic Ni₃Al-alloy with a heat-resistant alloy EP975 and influence on the physical, mechanical and performance properties. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 838–839, pp. 523–527. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.838-839.523.
6. Krokhnina V.A., Putyrskiy S.V., Gribkov M.S. Analysis of structure and mechanical properties of welded joint from titanium alloy VT22M. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), pp. 52–62. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.
7. Kablov E.N. Quality control of materials – a guarantee of safe operation of aviation equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2001, no. 1, pp. 3–8.
8. Povarova K.B., Valitov V.A., Drozdov A.A., Bazyleva O.A., Galieva E.V., Arginbaeva E.G. Formation of gradient structures in the joint zone of a deformable nickel and single-crystal intermetallic alloy during thermodiffusion pressure welding and heat treatment. *Metally*, 2018, no. 1, pp. 48–57.

9. Gabb T.P., Kantzos P.T., Telesamn J. et al. Fatigue resistance of the grain size transition zone in a dual microstructure superalloy. *International journal of fatigue*, 2011, vol. 33, no. 3, pp. 414–426.
10. Smarsly W. Aero Engine Materials – MTU Aero Engines. Available at: http://www.mtu.de/en/technologies/engineering_news (accessed: December 10, 2024).
11. Perepelkin A.A., Matasov I.I., Platonov V.I. Experimental studies of the operation of isothermal pressure welding of high-strength materials. *Izvestiya TulGU. Ser.: Tekhnicheskiye nauki*, 2015, vol. 1, no. 8, pp. 154–158.
12. 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), pp. 23–35. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-23-35.
13. *Method for manufacturing composite blanks of the «disk-disk» and «disk-shaft» types from heat-resistant titanium and nickel alloys*: pat. RU 2610658 C2 Rus. Federation; appl. 05.08.15; publ. 14.02.17.
14. Naprienko S.A., Erak A.D., Afanasev-Khodykin A.N., Davidenko A.N. Structure variation and properties of soldered joints ВПp16 under various temperature exposures. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), pp. 115–125. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-115-125.
15. Galieva E.V., Klassma E.Y., Valitov V.A. Effect of the pressure welding scheme on the microstructure of solid-state joints from nickel-based superalloys ek61 and ep975 with different phase compositions. *Materials Technologies Design*, 2024, vol. 6, no. 2 (17), pp. 59–66. DOI: 10.54708/26587572_2024_621759.

Информация об авторах

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

Капитаненко Денис Владимирович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 03.07.2025.

Научная статья

УДК 669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-51-66

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКОВОК И ШТАМПОВОК ДИСКОВ КОМПРЕССОРА ИЗ СПЛАВА ВТ6, ИЗГОТОВЛЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

О.С. Кашапов¹, Т.В. Павлова¹, Д.В. Зайцев¹, О.В. Чучман¹

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 дисков из сплава ВТ6, изготовленных в различных производственных условиях, отличающихся режимами термической обработки. Результаты исследований получены в начальный период работ по внедрению сплава ВТ6 для деталей двигателя и подтверждены в дальнейшем при паспортизации штамповок дисков массой до 100 кг. Приведено сравнение характеристик механических свойств штамповок одного вида из сплавов марок ВТ6 и ВТ3-1. Рассмотрены причины снижения характеристик вязкости материала.

Ключевые слова: титановые сплавы, ВТ6, ВТ6ч, Ti6-4, микроструктура, механические свойства, термомеханическая обработка, термическая обработка, диски компрессора

Для цитирования: Кашапов О.С., Павлова Т.В., Зайцев Д.В., Чучман О.В. Сравнительный анализ механических свойств поковок и штамповок дисков компрессора из сплава ВТ6, изготовленных в различных производственных условиях // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 51–66. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-51-66.

Scientific article

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

O.S. Kashapov¹, T.V. Pavlova¹, D.V. Zaitsev¹, O.V. Chuchman¹

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 VT6 alloy disk forgings manufactured under various production conditions with different heat treatment modes. The research results presented in the main part of the article were obtained in the initial period of work on the introduction of VT6 alloy for engine parts and were confirmed later during the certification of disk forging weighing up to 100 kg. A comparison of the mechanical properties of stampings of the same type made of VT6 and VT3-1 alloys is given. The discussion pays special attention to the factors leading to a decrease in the viscosity characteristics of the material.

Keywords: titanium alloys, VT6, VT6ch, Ti6-4, microstructure, mechanical properties, thermomechanical treatment, heat treatment, compressor disks

For citation: Kashapov O.S., Pavlova T.V., Zaitsev D.V., Chuchman O.V. Comparative analysis of mechanical properties of the material of VT6 alloy disk forgings, manufactured by various methods and production conditions. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 51–66. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-51-66.

Введение

Представленная статья продолжает тему качества материала штамповок из сплава ВТ6 для ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Ранее подробно рассмотрен вопрос о влиянии методов изготовления штамповок рабочих лопаток из сплава ВТ6 на механические свойства материала, проведен сравнительный анализ серийных штамповок лопаток из сплавов ВТ3-1 и ВТ6 с учетом анизотропии характеристик в зависимости от места (перо, замок) и направления (продольное, поперечное) вырезки образцов [1].

Переходя от штамповок лопаток к поковкам и штамповкам дисков, следует отметить следующие особенности технологии изготовления:

- изготовление исходных прутковых заготовок протяжкой в фигурных (вырезных) бойках с большой степенью накопленной деформации в двухфазной области на окончательных операциях, использование закалки в воде на операциях изготовления промежуточной заготовки;
- осадка в торец мерных заготовок, штамповка с возможностью некоторого варьирования температуры нагрева под деформацию при температурах двухфазной области;
- проведение термической обработки штамповок возможно по нескольким режимам (одноступенчатый отжиг, двойной отжиг с охлаждением на спокойном воздухе, под вентилятором или в воде после высокотемпературной ступени отжига).

При освоении изготовления штамповок дисков из сплава ВТ6 стояла задача по замене сплава ВТ3-1 по аналогии с штамповками из сплава ВТ6 для лопаток. Вариант сплава ВТ6 для дисков и лопаток отличался повышенным содержанием алюминия, ванадия и железа при меньшем содержании кислорода относительно зарубежного сплава-аналога Ti–6Al–4V [2–5]. Особо отметим, что в начальный период освоения сплава ВТ6 содержание кислорода в нем было заметно меньше. В данной статье представлены результаты исследования промышленных штамповок дисков, изготовленных в середине 1980-х гг. из слитков нескольких плавов с различным химическим составом. Проведено сравнение механических свойств поковок из сплава ВТ6, изготовленных в настоящее время, представлены результаты металлофизических исследований материала этих поковок, позволяющие указать причину снижения ударной вязкости и вязкости разрушения.

Материалы и методы

Исследуемые в работе штамповки дисков изготавливали в промышленных условиях. По результатам анализа химического состава сплава ВТ6 содержание всех элементов и примесей соответствует действующим нормам. При этом для «фигурных» промышленных штамповок содержание примесей железа составило 0,35–0,40 % (по массе), кремния и углерода – по 0,01 % (по массе). Для штамповок в виде шайб специально варьировалось содержание железа: одна плавка была изготовлена без шихтовки железом (содержание железа в сплаве определялось содержанием примеси железа в титановой губке и шихтовых материалах), вторая плавка шихтовалась на предельное для сплава ВТ6 содержание железа, которое вводили в шихту в виде стружки. Уровень легирования плавов сплава ВТ6, использованных в данной работе, выраженный в алюминиевом и молибденовом структурных эквивалентах [6], приведен в табл. 1. Для сравнения

там же приведены средние значения по поковкам и штамповкам из сплава ВТ6 для деталей ГТД, изготавливаемым в настоящее время, а также для сплава ВТ6ч по имеющимся результатам приемо-сдаточных испытаний.

Таблица 1

**Уровень легирования материала штамповок дисков сплава ВТ6,
исследованных в работе**

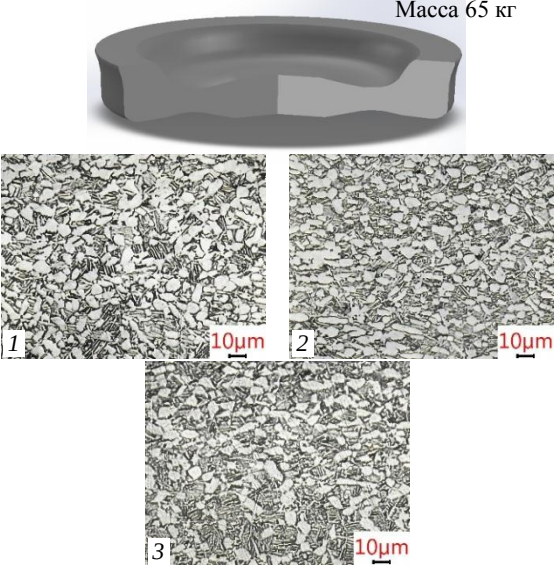
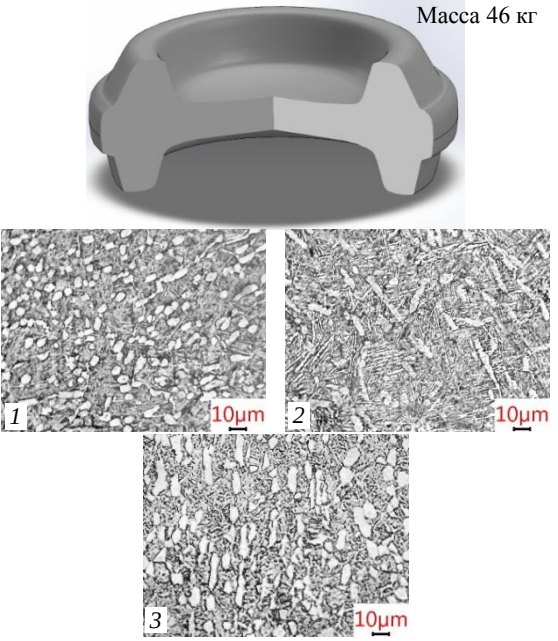
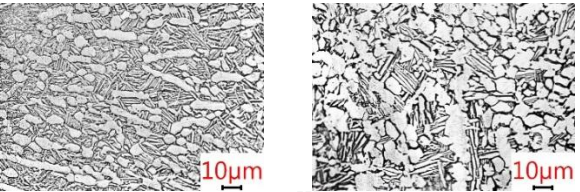
Сплав	Полуфабрикат	Уровень легирования, % (по массе), в структурных эквивалентах по алюминию и молибдену	
		[Al] ^{eq}	[Mo] ^{eq}
ВТ6	Штамповки дисков на период начала освоения производства	7,2–7,3	3,91–4,37
	Штамповки дисков* в настоящее время	7,9–8,2	3,7–4,2
	Штамповка в виде шайбы с минимальным содержанием железа 0,03 % (по массе) (без шихтовки железом)	7,6	3,06
	Штамповка в виде шайбы с максимальным содержанием железа 0,5 % (по массе)	7,4	3,93
	Штамповка в виде шайбы (исследование сварных соединений) с содержанием железа 0,4 % (по массе)	7,2	3,94
ВТ6ч	Поковки* со средним содержанием железа 0,17 % (по массе)	7,9	3,35
Ti6-4	Среднее по трем плавкам от разных производителей по данным работы [5]	8,13	3,18
* Средние значения.			

Изготовление «фигурных» промышленных штамповок проводили из слитков сплава ВТ6 диаметром 540 мм, полученных методом двойного вакуумно-дугового переплава, которые подвергали всесторонней ковке при температурах β -области. После предварительной деформации слитков ковку продолжили вытяжкой на прутки при температурах нагрева в β -области при более низких температурах нагрева под деформацию. Полученные промежуточные прутки обтачивали и резали на мерные заготовки. Технологическая схема изготовления штамповок из мерных заготовок, их геометрическая форма и масса приведены в табл. 2.

Микроструктура материала всех исследуемых штамповок – глобулярно-пластинчатая, несколько отличающаяся по объемной доле первичной α -фазы и степени сфероидизации частиц первичной α -фазы.

Термическую обработку штамповок проводили по режиму одноступенчатого отжига [7], для штамповок типа «шайба» – температура первой ступени отжига увеличена на 50 °С [8–11].

**Технологическая схема и геометрические характеристики
штамповок дисков из сплава ВТ6**

Условный номер штамповки	Схема изготовления	Геометрическая форма, масса, типичная микроструктура (1 – полотно, 2 – обод, 3 – ступица)
1	Осадка на шайбу в фигурном штампе в β -области → калибровка шайбы в $\alpha + \beta$ -области → окончательная штамповка в $\alpha + \beta$ -области → термическая обработка	Масса 65 кг 
2	Осадка на шайбу в фигурном штампе в $\alpha + \beta$ -области → калибровка шайбы в $\alpha + \beta$ -области → окончательная штамповка в $\alpha + \beta$ -области → термическая обработка	Масса 46 кг 
Штамповки в виде шайбы	Осадка на шайбу плоским бойком в $\alpha + \beta$ -области за три выноса на высоту 35 мм, термическая обработка	 Штамповка с максимальным содержанием железа Штамповка с минимальным содержанием железа

Результаты и обсуждение

Механические свойства материала отдельных партий «фигурных» штамповок с учетом зон и направления вырезки образцов в формате «минимальное–максимальное» значения приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Механические свойства «фигурных» штамповок дисков из сплава ВТ6 при комнатной температуре («минимальное–максимальное» значения)

Место вырезки образцов (направление вырезки)	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ	ψ	KCU	KCT	σ_{-1} , МПа, при $N = 2 \cdot 10^7$ цикл	σ_0 , МПа, при $N = 1 \cdot 10^4$ цикл
		%		Дж/см ²		образцы гладкие/с надрезом (среднее значение, вероятность разрушения $P = 50$ %)	
Штамповка 1							
Обод (хордовое)	971–1010	13,0–15,0	29,0–45,0	44–64	19–25	481/–	930/441
Полотно (хордовое)	991–1010	13,0–13,5	30,5–42,0	64–79	22–25		
Ступица (хордовое)	976–1030	13,0–15,0	32,0–49,0	44–59		–	–
Штамповка 2							
Обод (хордовое)	991–1030	15,0–16,5	46,0–51,0	49–59	25–31	470/235	890/421
Обод (высотное)	961–1020	13,0–13,5	39,0–49,0	51–55	31–34		
Полотно (хордовое)	971–991	12,0–16,0	40,0–44,0	59–79	–		
Полотно (радиальное)			42,0–47,0	59–62	23–27		

Таблица 4

Механические свойства «фигурных» штамповок дисков из сплава ВТ6 при температурах испытаний 350 и 400 °С (кратковременная прочность – минимальные значения, длительная прочность и ползучесть – средние значения)

Место вырезки образцов	$\sigma_{\text{в}}^{350^{\circ}}$	$\sigma_{\text{в}}^{400^{\circ}}$	$\sigma_{100}^{350^{\circ}}$	$\sigma_{500}^{350^{\circ}}$	$\sigma_{100}^{400^{\circ}}$	$\sigma_{500}^{400^{\circ}}$	$\sigma_{0,2/100}^{350^{\circ}}$
	МПа						
Штамповка 1							
Обод, полотно	746	726	667	589	608	–	569
Штамповка 2							
Обод, полотно	755	736	706	687	618	589	–

Помимо результатов исследований партий «фигурных» штамповок двух видов из сплава ВТ6, обобщены результаты приемо-сдаточных испытаний аналогичных штамповок из сплава ВТ6 за двухлетний период и ранее изготавливаемых серийных штамповок из сплава ВТЗ-1 этих шифров. Результаты анализа механических свойств по результатам приемо-сдаточных испытаний образцов из контрольной зоны (обод, хордовое направление) приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

**Механические свойства штамповок дисков из сплавов ВТ6 и ВТ3-1
по результатам прямо-сдаточных испытаний при комнатной температуре
(«минимальное–максимальное»/среднее значения)**

Сплав	Тип штам- повки	Количество испытаний	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ	ψ	КСУ	КСТ
				%		Дж/см ²	
ВТ6	1	60	$\frac{971-1118}{1040}$	$\frac{9,0-17,0}{12,1}$	$\frac{29,0-54,0}{43,8}$	$\frac{34-69}{44}$	$\frac{17,7-35,3}{22,6}$
ВТ3-1	1	140 (50 – для КСТ)	$\frac{971-1128}{1055}$	$\frac{8,0-20,0}{13,2}$	$\frac{22,0-51,0}{35,0}$	$\frac{30-59}{35}$	$\frac{7,4-34,3}{16}$
ВТ6	2	15	$\frac{979-1001}{989}$	$\frac{12,4-16,5}{14,4}$	$\frac{41,5-46,7}{44,1}$	$\frac{58-78,5}{68}$	$\frac{28,5-36,3}{32,4}$
ВТ3-1	2	15	$\frac{1010-1045}{1030}$	$\frac{8,0-20,0}{14,0}$	$\frac{35,0-48,0}{41,5}$	$\frac{33-61}{48}$	$\frac{11,8-25,5}{18,6}$
Примечание. КСТ – камера солевого тумана.							

Примечание. КСТ – камера соляного тумана.

Таблица 6

**Сопротивление усталости материала «фигурных» штамповок дисков
из сплавов ВТ6 и ВТ3-1 (среднее значение, вероятность разрушения $P = 50\%$)**

Сплав	Тип штамповки	$\sigma_{-1}^{\text{гл}} / \sigma_{-1}^{\text{н}}$ при 20 °С, МПа ($N = 2 \cdot 10^7$ цикл)	$\sigma_{-1}^{\text{гл}} / \sigma_{-1}^{\text{н}}$ при 350 °С, МПа ($N = 2 \cdot 10^7$ цикл)	$\sigma_0^{\text{гл}} / \sigma_0^{\text{н}}$ при 20 °С, МПа ($N = 1 \cdot 10^4$ цикл)
ВТ6	1	510/–	481/177	932/442
ВТ3-1	1	461/–	–	883/363
ВТ6	2	471/235	–	883/422
ВТ3-1	2	432/157	–	–

Механические свойства материала штамповок в виде шайб двух плавок с различным содержанием железа приведены в табл. 7. В пунктах 3–5 этой таблицы приведены минимальные значения механических свойств для плавки сплава ВТ6 с содержанием железа 0,5 % (по массе) после дополнительного одноступенчатого отжига по режиму объемного послесварочного вакуумного отжига сварной секции ротора компрессора (пункт 3), последующий неполный отжиг для снятия напряжений, применяемый после механической обработки (пункт 4), и эксплуатационный нагрев (пункт 5).

Таблица 7

**Механические свойства штамповок в виде шайб из сплава ВТ6
в зависимости от содержания железа и термической обработки,
исходное состояние – одноступенчатый отжиг (минимальные значения)**

Пункт	Состояние материала	$\sigma_B^{20^\circ}$, МПа	δ	ψ	КСУ, Дж/см ²	$\sigma_B^{350^\circ}$, МПа
			%			
1	Сплав без шихтовки железом	961	16	39	59	—
2	Сплав с 0,5 % (по массе) железа	1069	16	56	72	—
3	2 + дополнительный одноступенчатый отжиг со скоростью охлаждения ~10 °С/мин	1010	16	53	67	706
4	3 + неполный отжиг для снятия напряжений после механической обработки	1010	17	56	59	706
5	4 + выдержка 500 ч при температуре 300 °С	1010	16	50	49	—

«Фигурные» штамповки дисков из сплава ВТ6, отнесенные условно к первому типу (1), имеют большие показатели поперечного сужения, ударной вязкости и работы разрушения образцов с усталостной трещиной КСТ по сравнению со штамповками из сплава ВТЗ-1 (табл. 3 и 5) [12] при одинаковом уровне кратковременной прочности. «Фигурные» штамповки дисков из сплава ВТ6 другого вида (тип 2) при меньшем уровне кратковременной прочности (на ~50 МПа) также показывают заметно более высокие характеристики ударной вязкости и вязкости разрушения по сравнению со сплавом ВТЗ-1 [13]. Анализ результатов серийных приемо-сдаточных испытаний (табл. 5) показывает большую стабильность механических свойств материала штамповок второго типа, что, по-видимому, связано с большей величиной накопленной деформации в двухфазной области на операциях осадки на шайбу и штамповки. Как видно из данных табл. 6, материал исследованных штамповок массой до 65 кг из сплава ВТ6 обладает более высокими значениями предела выносливости гладких и надрезанных образцов как в малоцикловой области долговечности, так и в многоцикловой. Отметим, что для сплавов ВТЗ-1 и Ti6-4 характеристики ударной вязкости, вязкости разрушения и чувствительности к концентраторам напряжений при различных испытаниях могут снижаться в связи с выделением фазы Ti_3Al .

Приведенные в данной статье результаты испытаний материала штамповок дисков в дальнейшем подтверждены при паспортизации (общей квалификации) [14–17] штамповок дисков из сплава ВТ6, проводимой в период с 1989 по 1992 г. на промышленных штамповках массой до 100 кг. Работы проводили на пяти партиях-плавках. Частично эти результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

**Механические свойства штамповок дисков из сплава ВТ6
(«минимальное–максимальное»/среднее значения)
после одноступенчатого отжига при комнатной температуре**

σ_B , МПа	δ	ψ	KCU	KCT	K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$	σ_0^H , МПа, при $N = 1 \cdot 10^4$ цикл
	%		Дж/см ²			
<u>941–1040</u> 991	<u>11,0–18,0</u> 14,5	<u>30,0–55,0</u> 40,0	<u>44–70</u> 53	<u>16–50</u> 35	86–108,5	490

Значительный объем исследований по сплаву ВТ6 необходим, чтобы подтвердить как его технологические преимущества на этапах металлургического производства, так и достоинства, заключающиеся в его высоких значениях вязкости разрушения и низкой чувствительности к концентраторам напряжений.

Уровень механических свойств в деформированных полуфабрикатах из титановых сплавов зависит от производственных условий, разработанных технологических схем изготовления и фактических режимов термомеханической и термической обработки. Совокупность этих факторов образует специфический подход, который можно описать общеупотребительным термином – технологическая наследственность. При анализе качества продукции термин можно расширить до металлургических процессов, начиная с выплавки слитков, тем самым определяя фактическое содержание примесей и основных легирующих элементов. Так, в работе [5] для горячекатаных прутков из сплава ВТ6, изготовленных в условиях ЗАО «ПО «Зубцовский машиностроительный завод», выявлено снижение кратковременной прочности и повышение относительного удлинения с увеличением размера частиц первичной α -фазы. Этот вывод распространяется на прутки, термически обработанные по различным режимам. При этом уровень легирования сплава ВТ6, изготовленного в данных производственных условиях,

составляет $[Al]^{eq} = 7,34 \%$ (по массе) и $[Mo]^{eq} = 3,23 \%$ (по массе) и обеспечивает средний уровень прочности $\sigma_b = 1013$ МПа. Недостаточный уровень легирования алюминием, кислородом, ванадием и железом, по сравнению со средним уровнем легирования сплава ВТ6 для деталей двигателя в настоящее время (табл. 1, строка 2), по уровню кратковременной прочности компенсируется повышенным содержанием примеси углерода, а также большей дисперсностью частиц первичной α -фазы в катаных прутках (по сравнению с поковками и штамповками). Этим объясняется возможность значительного отклонения значений по ударной вязкости в прутках (характеристика КСУ изменяется от 31 до 90 Дж/см² при норме ≥ 30 или ≥ 40 Дж/см² в зависимости от диаметра).

Фактор термической обработки имеет существенное значение по совокупности прочностных характеристик, ударной вязкости и вязкости разрушения. Результаты приемо-сдаточных испытаний серийных штамповок дисков массой до 100 кг с химическим составом, близким к указанному в табл. 1, строка 2, изготавливаемых в настоящее время, показали следующее. Основные различия между одноступенчатым и двойным отжигом по механическим свойствам наблюдаются в уровне характеристик КСУ и КСТ: при приблизительно одинаковом уровне характеристик кратковременной прочности и пластичности (средние значения по табл. 8), материал штамповок дисков после двойного отжига имеет заметно более высокие показатели ударной вязкости с обоими видами надреза. По минимальным значениям ударной вязкости КСУ преимущество двойного отжига составляет $\sim 17 \%$, по ударной вязкости КСТ значительно больше – около 70% , т. е. близко к среднему уровню, указанному в табл. 8. Если рассматривать режим термической обработки с закалкой в воде от температуры вблизи верхней границы двухфазной области, то повышение температуры второй ступени с 750 до 800 °С статистически существенно не меняет уровень значений КСУ, однако для отдельных шифров штамповок позволяет обеспечить нормируемый показатель $КСУ \geq 40$ Дж/см² с повышением минимального уровня КСТ более чем на 30% . В целом применение охлаждения в воде после первой ступени термической обработки позволяет увеличить ряд прочностных характеристик: непосредственно кратковременную прочность в интервале рабочих температур, сопротивление усталости гладких образцов и образцов с надрезом, длительную прочность гладких образцов при температуре испытаний 350 °С. При определенных условиях охлаждение в воде демонстрирует весьма существенное преимущество по многоциклового усталости материала на гладких образцах по сравнению с одноступенчатым или двойным отжигом – более чем на 20% при сохранении предела выносливости образцов с надрезом на том же уровне.

При испытаниях более крупных серийных штамповок дисков из сплава ВТ6 (массой >100 кг), проведенных в последнее время в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, получены следующие характеристики ударной вязкости и вязкости разрушения (табл. 9 и 10). В соответствии с действующими рекомендациями, наиболее крупные штамповки (табл. 10) проходили механическую обработку перед термической обработкой для снижения величины сечения, что улучшает условия охлаждения.

Таблица 9

Ударная вязкость (минимальные значения) материала крупных серийных штамповок из сплава ВТ6 массой до 200 кг (по результатам паспортизации в 1994 г.)

Показатель	Ударная вязкость, Дж/см ² , после термической обработки	
	Одноступенчатый отжиг	Охлаждение в воде + отжиг 750 °С
КСУ	≥ 49	≥ 44
КСТ	≥ 20	≥ 15

Таблица 10

Ударная вязкость (KCU и KCT) и вязкость разрушения (K_{Ic}) материала крупных серийных штамповок из сплава ВТ6 массой >200 кг (фактическое сечение штамповок под механическую обработку не превышает 70 мм, масса обточенной штамповки ~119 кг)

Показатель	Ударная вязкость и вязкость разрушения после термической обработки	
	Двойной отжиг (на одной плавке)	Охлаждение в воде + отжиг 750 °С (на одной плавке)
KCU , Дж/см ²	49,0–56,8	46,1–54,9
KCT , Дж/см ²	12,7–24,5	12,0–15,6
K_{Ic} , МПа√м (среднее по трем образцам)	77,3	79,3

Видно, что характеристики KCT и K_{Ic} материала штамповок заметно снижаются по сравнению с ранее полученными на штамповках массой до 100 и 200 кг.

К причинам, вызывающим снижение характеристик ударной вязкости и вязкости разрушения в крупных штамповках из сплава ВТ6 с глобулярно-пластинчатым типом микроструктуры, могут быть отнесены изменения в химическом составе частиц превращенной α -фазы и прослоек β -фазы в зависимости от скорости охлаждения. При определенных скоростях охлаждения β -фаза «пересыщается» алюминием, а превращенная α -фаза содержит избыточное по отношению к стабильному состоянию количество ванадия. Этот процесс подробно описан в работах [18, 19]. При нагреве сплавов типа Ti6-4 количество β -фазы существенно не изменяется до температуры 800 °С, аналогичную тенденцию следует ожидать и для других сплавов-аналогов. Тем не менее увеличение температуры на второй ступени термической обработки после охлаждения в воде до 800 °С по опыту со штамповками меньшей массы может дать прирост характеристик вязкости разрушения материала вследствие ускорения диффузионных процессов и стабилизации химического состава фаз.

При этом анализ технологии изготовления штамповки показал, что ее правку проводили при заниженной температуре относительно рекомендованного температурного интервала. Совокупное влияние вышеуказанных факторов можно расценивать как причину снижения свойств.

Если рассматривать работу разрушения образцов с усталостной трещиной KCT , то ее низкие значения вместе с характеристикой вязкости K_{Ic} могут указывать на снижение порогового значения коэффициента интенсивности напряжений при испытаниях на скорость роста трещины усталости (СРТУ), которое для титановых сплавов находится в области до $\Delta K \approx 8$ и соответствует переходу от «малых» усталостных трещин к росту «больших» трещин [20–24], что требует дополнительных испытаний и исследований.

Важным для сплавов типа ВТ6 и Ti6-4 является влияние содержания кислорода, которое отражается не только на значениях ударной вязкости и вязкости разрушения, но и на накоплении повреждений в материале в условиях циклического нагружения, включая малоцикловую усталость с выдержкой при максимальном напряжении цикла. В модельном α -сплаве Ti-7Al-O (с химическим составом первичной α -фазы сплава Ti6-4) [25–27], увеличение содержания кислорода с 0,05 до 0,25 % (по массе) (уровень легирования α -фазы возрастает с $[Al]^{eq} \approx 7,5$ % (по массе) до $[Al]^{eq} \approx 9,5$ % (по массе)) для одинаковых условий нагружения, повышенного содержания кислорода вместе с интенсивным выделением фазы Ti_3Al приводит к существенному росту плотности дислокаций [28–31].

Исследуя уровень ударной вязкости и вязкости разрушения в отечественных сплавах типа ВТ6, нельзя не упомянуть сплав ВТ6ч [32, 33], применяемый для изготовления крупногабаритных поковок для деталей планера, кратно превосходящих по массе и габаритам штамповки и поковки дисков. Для таких сборочных единиц планера необходимо изготовление сварных конструкций. Большие сечения сваривают многопроходной электронно-лучевой сваркой, в отдельных случаях требуется ремонт и подварка в связи с растрескиванием из-за высоких послесварочных и термических напряжений [34]. Поэтому на базе сплава ВТ6, первоначально применяемого для конструкций планера в листовом варианте для деталей двигателя, появилась его модификация – сплав ВТ6ч со сниженным содержанием ванадия, железа, углерода и кислорода относительно сплава ВТ6 для деталей двигателя. Изделия из сплава ВТ6ч можно изготавливать путем деформации или термической обработки как в двухфазной области, так и в однофазной β -области. Последний метод в данной статье не рассматривается, так как штамповки дисков изготавливают при температурах двухфазной области. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на штамповках с преимущественно глобулярной микроструктурой из сплава ВТ6ч при комнатной температуре получен следующий уровень свойств (средние значения): $\sigma_b = 922$ МПа, $\delta = 9,0$ %, $\psi = 16,2$ %, $KCU = 52$ Дж/см², $K_{1c} = 95$ МПа $\sqrt{м}$. Серийные штамповки сечением 86–170 мм из сплава ВТ6ч, изготовленные в 2024 г., по данным всесторонних исследований обладают при комнатной температуре следующим уровнем свойств: $\sigma_b \geq 898$ МПа, $\delta \geq 14,7$ %, $\psi \geq 28,9$ %, $KCU \geq 44$ Дж/см². При несколько меньшей средней кратковременной прочности, сниженных характеристиках пластичности из-за различия в накопленной деформации при температурах двухфазной области, особо крупные поковки из сплава ВТ6ч сохраняют преимущества по значениям ударной вязкости и вязкости разрушения.

Заключения

Переходя к результатам испытаний, представленным в данной статье, а также обобщая ранее опубликованные результаты исследований штамповок лопаток из сплава ВТ6, следует отметить следующее.

Как в отечественном сплаве ВТ6, так и в зарубежном сплаве Ti6-4 железо относится к примесям, однако без его введения прочностные характеристики сплава ВТ6 находятся на низком уровне. В таком варианте сплав ВТ6 не может конкурировать с другими двухфазными титановыми сплавами, применяемыми для изготовления деталей ГТД. При этом содержании железа (на уровне, близком к предельно допустимому) сохраняются высокие характеристики пластичности и ударной вязкости материала.

Преимущества сплава ВТ6, заключающиеся в меньшей чувствительности к концентраторам напряжений при испытаниях на статическое растяжение и сопротивление усталости, позволили рекомендовать его для изготовления деталей двигателя с рабочей температурой до 300 °С. Аналогичные выводы сделаны по штамповкам лопаток (подробно об этом – см. работу [1]).

В отсутствии значимого скопления примесных элементов внедрения (прежде всего – кремния и углерода) ударная вязкость материала сохраняется на высоком уровне, в том числе в случае термической обработки с охлаждением в воде и высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), а также при высоком содержании железа.

Наличие контроля химического состава, требований к структуре материала и уровню механических свойств при испытаниях на растяжение и ударный изгиб позволяют в некоторой степени «дисциплинировать» производителя, выявляя основные особенности и причинно-следственные связи между действующей технологической цепочкой и результатами приемо-сдаточных испытаний. Отмечено, что при изготовлении продукции, предназначенной для деталей ГТД, в директивной технологической документации имеются обязательные требования к основным технологическим операциям

металлургического производства, начиная с шихтовки и выплавки слитков, видам контроля на каждом металлургическом цикле, а также дополнительным характеристикам, имеющим непосредственное отношение к подтверждению металлургического качества продукции конкретной партии-плавки. В качестве примера можно привести температуру полного полиморфного превращения, которая нормируется для каждой марки сплава. Исключение из сложившейся системы контроля металлургической продукции характеристик ударной вязкости *KCU* и *KCT* (для штамповок дисков и крупногабаритных штамповок лопаток), безусловно, снизит ее качество. Случаи снижения этих характеристик требуют объяснения и не должны игнорироваться производителем и потребителем продукции. Отметим, что случаи несоответствия характеристики *KCT* по результатам контроля готовой продукции на штамповках дисков из жаропрочного титанового сплава ВТ9, имеющие место с 2022 г., по предварительным результатам анализа указывают на наличие критического количества введенных отходов (как кусковых, так и стружки) при производстве слитков. Подобный подход при производстве слитков недопустим – как для ответственных деталей авиационных двигателей, так и для изделий авиационной техники. Любые существенные изменения шихтовки производимых слитков должны сопровождаться работами с участием отраслевых институтов, включающими глубокий анализ статистических данных по колебанию механических свойств в зависимости от набора шихтовых материалов, а также непосредственную оценку итогового химического состава и свойств полуфабрикатов, изготовленных из опытных слитков. Сплав ВТ6ч в данном случае оказывается в более выгодном положении из-за ограничений по содержанию кислорода, углерода и железа.

В соответствии с ГОСТ Р 58175–2018 «Авиационная техника. Управление поставщиками при создании авиационной техники. Общие требования», введенном в действие 01.09.2018 и разработанном в рамках работы технического комитета по стандартизации № 323 «Авиационная техника», вся полнота ответственности за качество произведенного материала возложена на потребителя (головного разработчика, головного изготовителя). Между тем при возникновении вопросов по соблюдению технологических норм и по качеству материала, в отсутствие взаимодействия организаций, сертифицирующих производство, и организаций, контролирующих конкретное производство, потребитель не в состоянии принять решение. Поэтому в большинстве случаев потребитель обращается в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Ввиду этого является крайне важным закрепление в выпускаемой нормативной документации за институтом функции контроля соблюдения требований к технологии и свойствам полуфабрикатов путем согласования отчетов о всесторонних исследованиях, а также направление для анализа статистики по результатам приемосдаточных испытаний. Для обеспечения прослеживаемости взаимосвязи состава, процессов изготовления, свойств и характеристик применяемые в авиационной отрасли материалы должны пройти общую квалификацию в соответствии с ПНСТ 658-2022 [15]. При этом основная функция института осталась прежней – разработка новых авиационных материалов [35].

Приведенные в данной статье отдельные сведения по работам, связанным с освоением производства полуфабрикатов из сплава ВТ6, свидетельствуют о значительных практических усилиях, требуемых от всех заинтересованных сторон ввиду необходимости масштабных работ по подтверждению тех или иных технических решений. В этом смысле действующая нормативная документация длительно совершенствовалась. Нормируемые показатели технических требований к материалу не следует путать с расчетными значениями прочностных характеристик, которые определяются при специальной квалификации [36–38] нормами Авиационных правил и характеристиками надежности [39, 40]. Отметим, что действующая отраслевая документация прямо предусматривает введение по соглашению сторон дополнительных технических требований к материалу при наличии такой необходимости.

Проблема снижения характеристик ударной вязкости и вязкости разрушения, разброса значений долговечности при испытании образцов с надрезом на малоцикловую усталость крупных штамповок из сплава ВТ6 массой 200–500 кг ставит под сомнение целесообразность применения сплава ВТ6 в подобных изделиях. В связи с этим производитель обязан установить причинно-следственные связи, провести производственные мероприятия для исправления ситуации со штамповками дисков из сплава ВТ6.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Заводову за проведенные исследования материала штамповок дисков из сплава ВТ6 методом просвечивающей электронной микроскопии, а также А.Р. Кондратьеву, А.В. Несоловьеву за помощь, которую они оказали при оформлении статьи. Авторы отдельно благодарят сотрудников лаборатории титановых сплавов за замечания и предложения при обсуждении рукописи статьи.

Список источников

1. 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). С. 22–37. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-25-37.
2. 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. 1060–1079. DOI: 10.3390/ma17051060.
3. Yan-Wei S., Ai-Hui L., Bang-Sheng L., Jing-Jie G. Relationship between Thickness of Lamellar $\alpha+\beta$ Phase and Mechanical Properties of Titanium Alloy // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 311–313. P. 1916–1919. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.1916.
4. Julien R., Velay V., Vidal V. et al. Characterization and modeling of forged Ti–6Al–4V Titanium alloy with microstructural considerations during quenching process // International Journal of Mechanical Sciences. 2018. Vol. 142–143. P. 456–467. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2018.05.023.
5. Neminathan P.V., Yadav J.S., Reddy K.R. et al. Development of disc forgings in Ti–6Al–4V alloy for aero-engine application // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2008. Vol. 61. No. 5. P. 363–370.
6. Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Влияние химического состава и параметров глобулярной структуры на механические свойства прутков из титанового сплава ВТ6 // Электрометаллургия. 2025. № 2. С. 20–29. DOI: 10.31044/1684-5781-2025-0-2-20-29.
7. Moiseyev V.N. Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications. 1st ed. CRC Press, 2005. 216 p. DOI: 10.1201/9781420037678.
8. 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. DOI: 10.1177/09544089221125575.
9. 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.
10. Senkov O.N., Senkova S.V., Valencia J. et al. Effect of cooling rate on microstructure of Ti–6Al–4V forging // Materials Science and Technology. 2002. Vol. 18. P. 1470–1478. DOI: 10.1179/026708302225007808.
11. Elmer J.W., Palmer T.A., Babu S.S. et al. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 391. P. 104–113.
12. Денисов Ю.П. Исследование химической микронеоднородности в двухфазных титановых сплавах на примере ВТ3-1: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1981. 25 с.
13. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях. М.: Металлургия, 1974. 448 с.

14. Горбовец М.А., Славин А.В. Доказательство соответствия материала требованиям Части 33 Авиационных правил // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-89-94.
15. ПНСТ 658–2022. Материалы авиационные. Порядок общей и специальной квалификации. URL: <https://gostassistant.ru/doc/0fbe057e-14bd-4e3f-b3bd-6b67c5efb163> (дата обращения: 17.05.2025).
16. Беренсон В.Ф., Шевченко Ю.Н., Компаниец А.С. Паспортизация и сертификация авиационных материалов – гарантия их качества // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002 гг. М.: ВИАМ, 2002. С. 409–412.
17. Горбовец М.А., Ходинев В.А., Каранов В.А., Юшин В.Д. Влияние вида нагружения на многоцикловую усталость жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). С. 96–104. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-96-104.
18. Callegari B., Marçola J.V., Aristizabal K. et al. Effect of microstructure on Ti_3Al precipitation during ageing of Ti–6Al–4V alloy // MATEC Web of Conferences. 2020. Vol. 321. P. 1–7. DOI: 10.1051/mateconf/202032103013.
19. Radecka A., Bagot P.A.J., Martin T.L. et al. The formation of ordered clusters in Ti–7Al and Ti–6Al–4V // Acta Materialia. 2016. Vol. 112. P. 141–149. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.080.
20. Tubei V., Toda H., Hassanipour M. et al. 3D short fatigue crack closure behavior in Ti–6Al–4V alloy investigated using in-situ high resolution synchrotron X-ray tomography // Engineering Fracture Mechanics. 2021. Vol. 249. Art. 107755. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2021.107755.
21. Junet A., Messenger A., Weck A. et al. Internal fatigue crack propagation in a Ti–6Al–4V alloy: an in situ study // International Journal of Fatigue. 2023. Vol. 168. Art. 107450. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2023.107450.
22. Wang K., Wang F., Cui W. et al. Prediction of short fatigue crack growth of Ti–6Al–4V // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2014. Vol. 37. P. 1075–1086. DOI: 10.1111/ffe.12177.
23. Wei K., Ma Q., Wang G. et al. Exploration of the material transfer effect in local loading forming of ultra-large-size integrated component with multi-rib // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2020. Vol. 108. P. 1413–1427. DOI: 10.1007/s00170-020-05517-1.
24. Kuntz L., Pokorný P., Koněčná R. et al. Propagation of long fatigue cracks in Ti6Al4V alloy produced by direct metal laser sintering // Procedia Structural Integrity. 2019. Vol. 17. P. 222–229. DOI: 10.1016/j.prostr.2019.08.030.
25. Ivanov B., Manokhin S.S., Kolobov Y.R. et al. Phase composition and microstructure of Ti–6Al–4V alloy after hydrogen-plastic working // Materials Physics and Mechanics. 2010. Vol. 10. P. 62–71.
26. Gardner H., Radecka A., Rugg D. et al. Study of interaction of oxygen with the α_2 phase in model alloy Ti-7 wt.% Al // Scripta Materialia. 2020. Vol. 185. P. 111–116. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.048.
27. Venkataraman A., Shade P., Adebisi R. et al. Structure and deformation pathways in Ti-7Al using atomistic simulations, experiments, and characterization // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. Vol. 48A. P. 2222–2235. DOI: 10.1007/s11661-017-4024-y.
28. Chatterjee K., Venkataraman A., Garbaciak T. et al. Study of grain-level deformation and residual stresses in Ti-7Al under combined bending and tension using high energy diffraction microscopy (HEDM) // International Journal of Solids and Structures. 2016. Vol. 94–95. P. 35–49. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.05.010.
29. Worsnop F., Lim R., Bernier J. et al. The influence of alloying on slip intermittency and implications for dwell fatigue in titanium // Nature Communications. 2022. Vol. 13. Art. 5949. DOI: 10.1038/s41467-022-33437-z.
30. Radecka A., Coakley J., Jones I. et al. Ordering and micromechanics of Ti-7Al // Materials Science and Engineering A. 2015. Vol. 646. P. 1–26. DOI: 10.1016/j.msea.2015.09.070.
31. Xu Y., Worsnop F., Dye D., Dunne F. Slip intermittency and dwell fatigue in titanium alloys: discrete dislocation plasticity analysis: Preprint. 2023. URL: https://www.researchgate.net/publication/372286366_Slip_intermittency_and_dwell_fatigue_in_titanium_alloys_a_discrete_dislocation_plasticity_analysis (дата обращения: 18.05.2025). DOI: 10.48550/arXiv.2307.05316.

32. Яковлев А.Л., Арисланов А.А., Путырский С.В., Ночовная Н.А. Исследование механических свойств и структуры крупногабаритных полуфабрикатов из титанового сплава ВТ6ч // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-12-18.
33. Крохина В.А., Арисланов А.А., Путырский С.В. Исследование механических свойств и структуры штамповок из сплава ВТ6ч после термической обработки с нагревом в β -область // *Труды ВИАМ*. 2024. № 7 (137). С. 24–33. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-7-24-33.
34. Свиридов А.В., Грибков М.С. Особенности ремонта сварных конструкций больших толщин из титанового сплава ВТ6ч // *Труды ВИАМ*. 2021. № 11 (105). С. 34–43. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-34-43.
35. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // *Вестник Российской академии наук*. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
36. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
37. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // *Пермские авиационные двигатели*. 2014. № 31. С. 43–47.
38. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. № 4. С. 28–29.
39. Каблов Е.Н., Гриневич А.В., Славин А.В., Кабанов И.В., Громов В.И., Ампилогов А.Ю., Яковлев Н.О., Поляков А.Н., Якушева Н.А. Расчетные характеристики прочности сталей ВКС-9М и 300М // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 3. С. 51–60.
40. ГОСТ 27.002–2015. Надежность в технике. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2016. С. 9–11.

References

1. 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), pp. 22–37. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 13, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-25-37.
2. 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, pp. 1060–1079. DOI: 10.3390/ma17051060.
3. Yan-Wei S., Ai-Hui L., Bang-Sheng L., Jing-Jie G. Relationship between Thickness of Lamellar $\alpha+\beta$ Phase and Mechanical Properties of Titanium Alloy. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 311–313, pp. 1916–1919. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.1916.
4. Julien R., Velay V., Vidal V. et al. Characterization and modeling of forged Ti–6Al–4V Titanium alloy with microstructural considerations during quenching process. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, vol. 142–143, pp. 456–467. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2018.05.023.
5. Neminathan P.V., Yadav J.S., Reddy K.R. et al. Development of disc forgings in Ti–6Al–4V alloy for aero-engine application. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2008, vol. 61, no. 5, pp. 363–370.
6. Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Influence of chemical composition and parameters of globular structure on the mechanical properties of rods made of titanium alloy VT6. *Electrometallurgiya*, 2025, no. 2, pp. 20–29. DOI: 10.31044/1684-5781-2025-0-2-20-29.
7. Moiseyev V.N. *Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. 1st ed. CRC Press, 2005, 216 p. DOI: 10.1201/9781420037678.
8. 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. DOI: 10.1177/09544089221125575.
9. 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.

10. Senkov O.N., Senkova S.V., Valencia J. et al. Effect of cooling rate on microstructure of Ti–6Al–4V forging. *Materials Science and Technology*, 2002, vol. 18, pp. 1470–1478. DOI: 10.1179/026708302225007808.
11. Elmer J.W., Palmer T.A., Babu S.S. et al. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V. *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 391, pp. 104–113.
12. Denisov Yu.P. *Study of chemical microheterogeneity in two-phase titanium alloys using VT3-1 as an example*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 1981, 25 p.
13. Solonina O.P., Glazunov S.G. *Modern heat-resistant titanium alloys and prospects for their application in engines*. Moscow: Metallurgy, 1974, 448 p.
14. Gorbovets M.A., Slavin A.V. Proof of material compliance with the requirements to part No. 33 of JARs. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-89-94.
15. Preliminary National Standard 658–2022. *Aviation Materials. General and Special Qualification Procedure*. Available at: <https://gostassistant.ru/doc/0fbe057e-14bd-4e3f-b3bd-6b67c5efb163> (accessed: May 17, 2025).
16. Berenson V.F., Shevchenko Yu.N., Kompaniets A.S. Passportization and certification of aviation materials – a guarantee of their quality. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: VIAM, 2002, pp. 409–412.
17. Gorbovets M.A., Khodinev I.A., Karanov V.A., Yushin V.D. Influence of the type of loading on high-cycle fatigue of heat-resistant alloys. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), pp. 96–104. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-96-104.
18. Callegari B., Marçola J.V., Aristizabal K. et al. Effect of microstructure on Ti₃Al precipitation during ageing of Ti–6Al–4V alloy. *MATEC Web of Conferences*, 2020, vol. 321, pp. 1–7. DOI: 10.1051/mateconf/202032103013.
19. Radecka A., Bagot P.A.J., Martin T.L. et al. The formation of ordered clusters in Ti–7Al and Ti–6Al–4V. *Acta Materialia*, 2016, vol. 112, pp. 141–149. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.080.
20. Tubei V., Toda H., Hassanipour M. et al. 3D short fatigue crack closure behavior in Ti–6Al–4V alloy investigated using in-situ high resolution synchrotron X-ray tomography. *Engineering Fracture Mechanics*, 2021, vol. 249, art. 107755. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2021.107755.
21. Junet A., Messenger A., Weck A. et al. Internal fatigue crack propagation in a Ti–6Al–4V alloy: an in situ study. *International Journal of Fatigue*, 2023, vol. 168, art. 107450. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2023.107450.
22. Wang K., Wang F., Cui W. et al. Prediction of short fatigue crack growth of Ti–6Al–4V. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2014, vol. 37, pp. 1075–1086. DOI: 10.1111/ffe.12177.
23. Wei K., Ma Q., Wang G. et al. Exploration of the material transfer effect in local loading forming of ultra-large-size integrated component with multi-rib. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, vol. 108, pp. 1413–1427. DOI: 10.1007/s00170-020-05517-1.
24. Kuntz L., Pokorný P., Koněčná R. et al. Propagation of long fatigue cracks in Ti6Al4V alloy produced by direct metal laser sintering. *Procedia Structural Integrity*, 2019, vol. 17, pp. 222–229. DOI: 10.1016/j.prostr.2019.08.030.
25. Ivanov B., Manokhin S.S., Kolobov Y.R. et al. Phase composition and microstructure of Ti–6Al–4V alloy after hydrogen-plastic working. *Materials Physics and Mechanics*, 2010, vol. 10, pp. 62–71.
26. Gardner H., Radecka A., Rugg D. et al. Study of interaction of oxygen with the α_2 phase in model alloy Ti-7 wt.% Al. *Scripta Materialia*, 2020, vol. 185, pp. 111–116. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.048.
27. Venkataraman A., Shade P., Adebisi R. et al. Structure and deformation pathways in Ti-7Al using atomistic simulations, experiments, and characterization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, vol. 48A, pp. 2222–2235. DOI: 10.1007/s11661-017-4024-y.

28. Chatterjee K., Venkataraman A., Garbaciak T. et al. Study of grain-level deformation and residual stresses in Ti-7Al under combined bending and tension using high energy diffraction microscopy (HEDM). *International Journal of Solids and Structures*, 2016, vol. 94–95, pp. 35–49. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.05.010.
29. Worsnop F., Lim R., Bernier J. et al. The influence of alloying on slip intermittency and implications for dwell fatigue in titanium. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, art. 5949. DOI: 10.1038/s41467-022-33437-z.
30. Radecka A., Coakley J., Jones I. et al. Ordering and micromechanics of Ti-7Al. *Materials Science and Engineering A*, 2015, vol. 646, pp. 1–26. DOI: 10.1016/j.msea.2015.09.070.
31. Xu Y., Worsnop F., Dye D., Dunne F. *Slip intermittency and dwell fatigue in titanium alloys: discrete dislocation plasticity analysis*: Preprint. 2023. Available at: https://www.researchgate.net/publication/372286366_Slip_intermittency_and_dwell_fatigue_in_titanium_alloys_a_discrete_dislocation_plasticity_analysis (accessed: May 18, 2025). DOI: 10.48550/arXiv.2307.05316.
32. Yakovlev A.L., Arislanov A.A., Putyrsky S.V., Nochovnaya N.A. Study of mechanical properties and structure of large-sized semi-finished products made of VT6ch titanium alloy. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-12-18.
33. Krokhnina V.A., Arislanov A.A., Putyrskiy S.V. Investigation of the mechanical properties and structure of forgings made of VT6ch alloy after heat treatment with heating in the β -area. *Trudy VIAM*, 2024, no. 7 (137), pp. 24–33. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 13, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-7-24-33.
34. 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), pp. 34–43. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 13, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-34-43.
35. Berenson V.F., Shevchenko Yu.N., Kompaniets A.S. Passportization and certification of aviation materials – a guarantee of their quality. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: VIAM, 2002, pp. 907–916.
36. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
37. Kablov E.N. Materials and Technologies of VIAM for Aviadvigatel. *Permskie aviatsionnye dvigateli*, 2014, no. 31, pp. 43–47.
38. Kablov E.N. New Generation Materials. *Zashchita i bezopasnost*, 2014, no. 4, pp. 28–29.
39. Kablov E.N., Grinevich A.V., Slavin A.V., Kabanov I.V., Gromov V.I., Ampilogov A.Yu., Yakovlev N.O., Polyakov A.N., Yakusheva N.A. Calculated Strength Characteristics of VKS-9M and 300M Steels. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2022, vol. 88, no. 3, pp. 51–60.
40. State Standard 27.002–2015. *Reliability in Engineering. Terms and Definitions*. Moscow: Standartinform, 2016, pp. 9–11.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

Oleg V. Chuchman, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.06.2025.

The article was submitted 18.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 20.06.2025.

Научная статья

УДК 678.012:543.544.15:620.187.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

С.А. Пономаренко¹, С.Л. Лонский¹

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

Аннотация. Оценена устойчивость образца термопластичного полиуретана при высокотемпературной обработке. Дегградация материала при термоокислительной обработке на воздухе при температуре 200 °С хорошо объясняется возможным присутствием остаточных количеств 1,4-бутандиола и его участием в происходящих процессах. Для количественной обработки данных предложена модель, подходящая для описания кинетики разложения полимера при его термохимической обработке при температуре 150 °С ($R^2 = 0,9982$), оценка возможности ее применения при более высокой температуре обработки 180 °С требует получения дополнительных данных.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, молекулярно-массовое распределение, среднечисловая молекулярная масса, микроструктурные исследования, микрофазовая структура, термоокислительная обработка, термохимическая обработка, длительное воздействие, разрушающие факторы, кинетическая модель разложения полимера

Для цитирования: Пономаренко С.А., Лонский С.Л. Исследование стойкости термопластичного полиуретана при термоокислительной и термохимической обработке в среде диэтиленгликоля методами гель-проникающей хроматографии и микроструктурного анализа // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 67–84. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE RESISTANCE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE DURING THERMOOXIDATIVE AND THERMOCHEMICAL TREATMENT WITH DIETHYLENE GLYCOLE BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS

S.A. Ponomarenko¹, S.L. Lonskii¹

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

Abstract. The stability of thermoplastic polyurethane samples during high temperature processing has been evaluated. Material degradation during thermooxidative processing in air at 200 °C is well explained by the possible presence of residual amounts of 1,4-butanediol and its participation in the processes taking place. For quantitative data processing, a model was proposed that is suitable to describe the kinetics of polymer degradation during its thermochemical processing at 150 °C ($R^2 = 0,9982$); to assess its suitability at a higher processing temperature of 180 °C, more data is required.

Keywords: *thermoplastic polyurethane, molecular mass distribution, number-average molecular mass, microstructural studies, microphase structure, long-time processing, thermooxidative treatment, thermochemical treatment, degradation factors, polymer degradation kinetic model*

For citation: Ponomarenko S.A., Lonskii S.L. Investigation of the resistance of thermoplastic polyurethane during thermooxidative and thermochemical treatment with diethylene glycole by gel permeation chromatography and microstructural analysis. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 67–84. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84.

Введение

Полиуретаны являются одними из наиболее крупнотоннажных синтетических полимеров, по объемам производства значительно уступая только полиэтилену, пропилену и поливинилхлориду [1, 2]. Такое широкое применение во многом обусловлено набором их ценных технических и эксплуатационных характеристик, а также возможностями широкого регулирования и совмещения с полимерной основой многих других типов коммерчески доступных материалов. Помимо прямого использования, на основе полиуретанов можно получить практически все технически ценные полимерные материалы, широко используемые во многих отраслях промышленности, в том числе в авиационной, – каучуки и резины, синтетические волокна, клеи и лакокрасочные покрытия, герметики, заливочные компаунды и др. [3–5].

При этом разработка многих новых материалов, в особенности предназначенных для применения в специальных условиях, часто требует проведения большого количества фундаментальных и прикладных исследований [6–8]. Помимо общеприкладного назначения, полиуретаны и материалы на их основе часто используют в специальных условиях – например, при воздействии высоких физико-механических нагрузок и/или потенциально агрессивных сред.

Одним из типичных недостатков полиуретанов является их относительно низкая термостойкость – рабочий диапазон большинства материалов находится в температурном интервале от –60 до +80 °C [9–11]. Поэтому исследование влияния разрушающих факторов (в частности, химической среды и нагревания) является важным и может позволить лучше понять механизмы их разрушения и помочь при создании материалов с более высокими характеристиками [12, 13].

К одному из интересных и перспективных типов полиуретанов, хорошо сочетающему свойства полиуретанов и эластомеров, можно отнести термопластичный полиуретан (ТПУ). Использование простых или сложных эфиров в качестве исходных компонентов позволяет придать структуре полимера дополнительную гибкость и получить материалы, обладающие свойствами резин и эластомеров. Следует отметить, что для обеспечения сшитой структуры в исходные рецептуры при производстве ТПУ часто добавляют небольшие количества компонентов с функциональностью не менее 3 (обычно спиртов).

Вместе с тем в настоящее время в открытой печати работы по исследованию влияния разрушающих факторов на химический состав, структуру и эксплуатационные характеристики полиуретанов представлены незначительно, поэтому исследование процессов их разрушения (в особенности материалов гибридного состава – например, ТПУ) представляется актуальной задачей, позволяющей лучше оценить и в перспективе расширить возможности их применения.

При отсутствии значительных нагрузок разрушение материалов при их эксплуатации обычно происходит постепенно, поэтому исследование влияния разрушающих факторов целесообразно проводить в «мягких» условиях. Это позволяет замедлить процессы разрушения полимерной основы образцов и образование нерастворимых фракций, что может помочь для получения более точной интерпретации результатов

исследований [14–18]. При этом «мягкие» условия деградации материалов могут также сопровождаться более простыми механизмами их разрушения, близкими к эксплуатационным (с точки зрения химии происходящих процессов), и помочь при оценке их эксплуатационной устойчивости. Вместе с тем выбранные условия должны также обеспечивать приемлемую скорость разрушения материала для обеспечения сходимости данных и разумных сроков выполнения исследований.

Присутствие мягких сегментов с высокой гибкостью позволяет предполагать, что при «мягких» условиях деградации изменения структуры поверхности ТПУ будут сглаживаться и становиться менее заметными (в особенности на начальном этапе), а изменения химического состава, в частности его молекулярно-массовых характеристик, при этом представляются более значительными. Поэтому для проведения исследования образцов использовали метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а метод микроструктурного анализа (сканирующей электронной микроскопии – СЭМ) – для исследования образцов после максимальной продолжительности экспозиции (по сравнению с исходным образцом) [19–21].

Таким образом, цель данной работы – изучение стойкости ТПУ (на примере образца на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира и 1,4-бутандиола) при его термоокислительной (на воздухе) и термохимической обработке (в среде диэтиленгликоля) путем исследования изменений его молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры поверхности методами ГПХ и СЭМ.

Микроструктурные исследования влияния разрушающих факторов основаны на предложенной ранее гипотезе строения полимеров [19, 22–25], согласно которой полимеры образованы изотропной легко деформируемой дисперсионной средой, «наполненной» частицами микродисперсной фазы, что для ТПУ, характеризующихся блочной структурой, приобретает дополнительную актуальность.

Следует отметить, что обычно микроструктура полимеров, формирующаяся на стадиях синтеза и переработки, в результате молекулярно-массового расслоения образует непрерывную молекулярно-дисперсную среду, в которой распределены коллоидные частицы дисперсной фазы. Дисперсные частицы и их агрегаты микрофазовой структуры сравнительно легко деформируются под действием механических напряжений, а также повышенной температуры [7, 19, 22–25].

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8, 12–14].

Материалы и методы

Материалы и условия эксперимента

Для проведения исследований использовали коммерчески доступный образец ТПУ на основе сложного эфира. По информации от производителя, для его производства использовали типичные компоненты: 4,4'-дифенилметандиизоцианат и 1,4-бутандиол, сложный эфир был получен на основе 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты; материал также характеризуется сшитым характером полимерной матрицы [26–30].

С точки зрения функционально-группового состава, для образцов на основе сложных эфиров важной является их меньшая стойкость к гидролизу (по сравнению с ТПУ на основе простых полиэфиров), поэтому для проведения исследований целесообразно выбрать более «мягкие» условия деградации материала. Некоторым преимуществом может стать возможное участие в процессах разложения только одного типа функциональных групп.

Термохимическую обработку (ТХО) образцов ТПУ проводили при температурах 150 (в течение 1–3 ч) и 180 °С (в течение 1–2 ч) с использованием диэтиленгликоля

в качестве активного реагента. Выбор этих условий обусловлен частым применением гликолей для проведения гликолиза полиуретанов, высокой температурой кипения диэтиленгликоля и его коммерческой доступностью [13].

Термохимическую обработку образцов проводили в открытых виалах на воздухе при значительном избытке реагента ($>10:1$) для нивелирования его потерь при улетучивании и поддержания высокой скорости процесса гликолиза, а также с целью упрощения математической обработки полученных данных. После завершения термообработки проводили экспресс-отмывку образцов от избытка реагента абсолютным этанолом, после чего для удаления этанола их оставляли на воздухе в течение 5 мин. Эти операции проводили для предотвращения возможной перегрузки хроматографической системы избытком реагента при проведении исследований.

Образцы исходного ТПУ визуально представляли собой куски материала прямоугольной формы с размерами $\sim(2 \times 2 \times 1)$ мм. После обработки диэтиленгликолем при температуре 150°C в течение 1–3 ч форма образцов становилась более округлой, с увеличением их массы (например, увеличение массы для образца после ТХО (в среде диэтиленгликоля) в течение 3 ч составило $\sim(+92\%)$), что, по-видимому, свидетельствует об их частичном набухании и возможном растворении. При этом следует отметить, что после проведения ТХО образцов в течение 1–2 ч при 180°C их растворение в диоксане было неполным, что предположительно свидетельствует о сшивке полимерной матрицы образцов.

Термохимическая обработка образцов диэтиленгликолем при температуре 180°C протекала значительно более интенсивно – уже после 20 мин большая часть реакционной смеси представляла собой густую суспензию с небольшими количествами не растворившихся образцов, при этом ~ 1 ч обработки для их полного «растворения» оказалось вполне достаточно. Для предотвращения больших потерь целевого продукта отмывку образцов от избытка реагента для этой серии образцов не проводили.

Термическое разложение образцов ТПУ проводили при температуре 200°C на воздухе. Выбор температуры обусловлен относительно низкой термостабильностью образцов ТПУ из-за присутствующих в их структуре блоков алифатической природы, а также шитым характером полимерной матрицы и предпочтительностью применения «мягких» условий деградации [12].

Выбор более высоких температур при проведении обоих видов термообработки образца, по сравнению с максимально допустимой рабочей температурой при его длительной эксплуатации ($T_{\text{max}} = 80^\circ\text{C}$), обусловлен необходимостью обеспечения его заметной деградации с приемлемой скоростью для последующей оценки влияния исследуемых разрушающих факторов на состояние полимерной матрицы образца.

Методом СЭМ проводили оценку изменений микроструктуры образцов (по сравнению с микроструктурой исходного образца) под влиянием исследуемых факторов на примере образцов ТПУ после термоокислительной деструкции на воздухе при температуре 200°C в течение ~ 3 ч 45 мин и после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150°C в течение ~ 3 ч. Микроструктуру поверхности образца ТПУ после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 180°C в течение ~ 2 ч не исследовали из-за его «растворения» в избытке реагента.

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

Методы исследований

Выбор метода ГПХ в качестве основного для исследования влияния разрушающих факторов обусловлен визуальной растворимостью образца ТПУ в некоторых органических растворителях (например, в тетрагидрофуране и диоксане), его высокой молекулярной массой и ее предполагаемым заметным изменением при выбранных условиях разложения [14–18]. Не менее важными также являются отсутствие или незначительное

содержание в составе большинства ТПУ различных добавок, что позволяет практически пренебречь отличиями в химической природе отдельных компонентов (т. е. пренебречь, например, отличиями в чувствительности их детектирования и во влиянии их содержания на общие характеристики матрицы образца), и фундаментальный характер рассчитываемых при этом молекулярно-массовых характеристик.

Для проведения исследований использовали систему последовательно соединенных хроматографических колонок для ГПХ с общим диапазоном определяемых молекулярных масс 100 Да–600 кДа. Анализ образцов проводили после их растворения (экстрагирования) в подвижной фазе (диоксане) при температуре 60 °С в течение 1 ч при периодическом взбалтывании, после чего их фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

Для регистрации хроматограмм применяли рефрактометрическое детектирование, в качестве эталонных образцов использовали полистирольные стандарты молекулярной массы. Для коррекции времени выхода полимерных фракций исследуемых образцов в качестве внутреннего стандарта применяли антрацен, для регистрации положения его хроматографического пика использовали ультрафиолетовое детектирование при длине волны $\lambda = 360$ нм.

Разметку пиков высокомолекулярной фракции на хроматограммах образцов осуществляли путем опускания перпендикуляра на базовую линию в положениях, одинаково удаленных от положений их (пиков) максимумов в более низкомолекулярную область: при термоокислительной обработке и ТХО при температуре 150 °С – на 4,3 мин, при ТХО при температуре 180 °С – на 3,0 мин. Выбор этих значений обусловлен значительным перекрыванием пиков целевой полимерной фракции и низкомолекулярных компонентов при вышеуказанных положениях их разметки.

Для проведения микроструктурных исследований образцы ТПУ ополаскивали в дистиллированной воде и продували сжатым воздухом. Далее образцы приклеивали с помощью токопроводящего скотча на основе углерода к держателям образцов. Для выявления тонкой структуры материала, поверхности образцов полиуретана подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия электрических зарядов и исключения возможных термических повреждений от воздействия пучка электронов при исследовании микроструктуры в сканирующем электронном микроскопе, поверхность образцов металлизировали в вакуумной установке магнетронного напыления.

Для изучения изменений в микроструктуре материала ТПУ в исходном состоянии и после ТХО (в среде диэтиленгликоля) использовали сканирующий электронный микроскоп в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$.

В процессе исследования выявлено, что агрегаты микродисперсных частиц ТПУ имеют неправильную форму, поэтому для более корректного определения их размеров использовали средний диаметр Фере.

Результаты и обсуждение

Оценка стойкости образца термопластичного полиуретана к термоокислительной деструкции

Визуальный осмотр поверхности исходной полиуретановой пленки не выявил в материале дефектов в виде включений и изменения цвета.

На рис. 1 приведены молекулярно-массовое распределение (ММР) и удельные общие площади пиков полимерной фракции (нормированные на одинаковые количества анализируемых образцов) для образцов исходного ТПУ и образцов после проведения термоокислительной обработки на воздухе при температуре 200 °С. Сопоставление

данных по удельным площадям пиков полимерной фракции образцов ТПУ, нормированным на одинаковые количества анализируемых образцов, позволяет в первом приближении оценить потерю массы образцов при проведении их термоокислительной обработки (при условии незначительных изменений химической природы полимерной фракции образцов и ее полной растворимости, с целью обеспечения близких значений показателя чувствительности рефрактометрического детектирования). Так, значения показателей удельных площадей пиков полимерной фракции для исходного образца и образцов после 1, 2 и 3 ч термоокислительной обработки составили 100,0; 92,5; 93,1 и 83,2 % соответственно. Необходимо отметить, что из-за высокой адгезии образцы после проведения термообработки в течение 2 и 3 ч не удалось полностью отделить от дна виал, поэтому соответствующие значения показателей удельных площадей пиков их полимерных фракций могут быть заниженными.

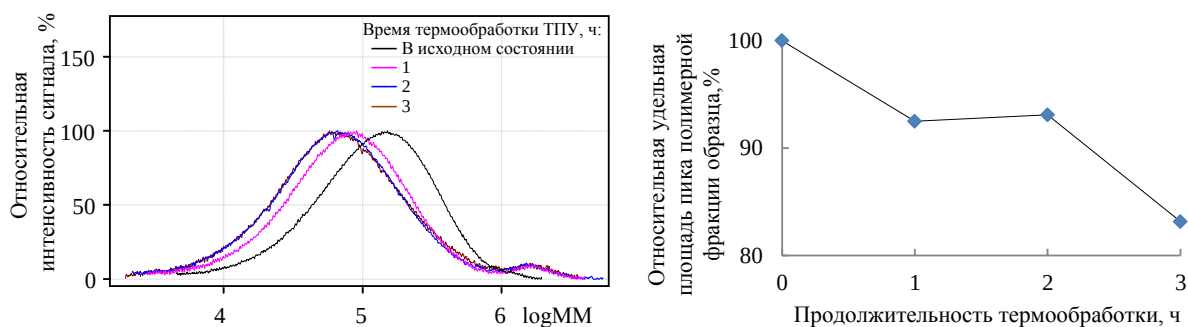


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, и удельные площади пиков полимерной фракции образцов термопластичного полиуретана (ТПУ), нормированные на одинаковое количество анализируемого образца, для исходного образца и для образцов после проведения термоокислительной обработки на воздухе в течение 1–3 ч при температуре 200 °С (рефрактометрическое детектирование)

Видно, что наиболее интенсивное изменение молекулярно-массовых характеристик наблюдается в первые 2 ч термообработки. С учетом невысокой потери массы $\sim(-5)\div(-10)$ % и ускорения процесса после 2 ч термообработки, помимо разрушения полимерной матрицы образца и уменьшения ее молекулярно-массовых характеристик, наблюдаемый процесс предположительно обусловлен перегруппировками функциональных групп полимерной матрицы материала с протеканием процессов сшивки и разложения. Эти результаты хорошо объясняются возможным содержанием в составе полимера одного из сырьевых компонентов для его получения (1,4-бутандиола) и непрореагировавших изоцианатных групп в его структуре [31]. При этом по мере термообработки образца интенсивность выделения летучих соединений (например, 1,4-бутандиола) постепенно уменьшается, с преобладанием процессов сшивки и уменьшением доли растворимой (экстрагируемой) полимерной фракции.

При сопоставлении полученных ММР после термообработки образца ТПУ в течение 2 и 3 ч, можно обнаружить образование небольшого количества более высокомолекулярной фракции образца (образование незначительного перегиба профиля в области $\log MM \approx 5,7$), свидетельствующее в пользу предположения о постепенной сшивке полимерной матрицы образца. Предположение об образовании низкомолекулярных продуктов деструкции и их заметном вкладе в процесс потери массы при термообработке образца представляется менее вероятным из-за их более высокой молекулярной массы и меньшей летучести (по сравнению с 1,4-бутандиолом), а также наблюдаемого ускорения процесса после 2 ч термообработки.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно предположить, что термообработка образца сопровождается процессами разложения и сшивки с постепенным удалением низкомолекулярного остаточного 1,4-бутандиола, причем наиболее интенсивная потеря массы наблюдается на первом этапе в течение 1–2 ч и сопровождается сдвигом ММР в более низкомолекулярную область. В дальнейшем процессы сшивания доминируют и образец постепенно становится непригодным для последующей переработки.

Оценка стойкости образца термопластичного полиуретана к термохимической деструкции (в среде диэтиленгликоля)

Молекулярно-массовое распределение полимерной фракции растворов (экстрактов) исходного образца и образцов после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температурах 150 и 180 °С показано на рис. 2 и 3.

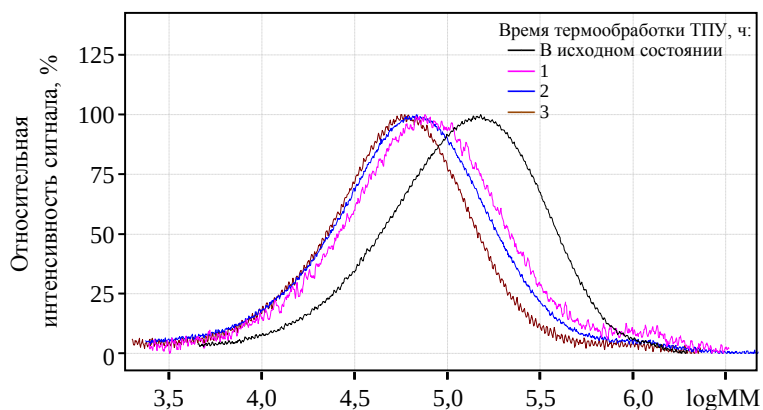


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, для исходного образца и для образцов термопластичного полиуретана (ТПУ) после проведения термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) в течение 1–3 ч при температуре 150 °С (рефрактометрическое детектирование)

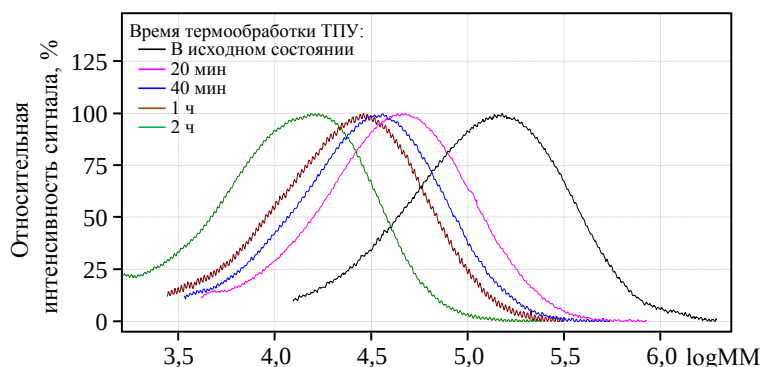


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, для исходного образца и для образцов термопластичного полиуретана (ТПУ) после проведения термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) в течение 1–2 ч при температуре 180 °С (рефрактометрическое детектирование)

Видно, что во всех случаях происходит заметное разложение полимерной матрицы образцов ТПУ, сопровождающееся уменьшением их молекулярно-массовых характеристик, причем в координатах $\log MM$ – t зависимость уменьшения молекулярной массы от времени носит, очевидно, нелинейный характер.

В научно-технической литературе встречается ряд работ по исследованию кинетики разложения ТПУ в различных условиях (например, при обработке горячей водой или термообработке метанолом в критических условиях), как правило, с использованием метода ГПХ в сочетании с рядом других методов [32, 33]. Для количественного описания кинетики изменения среднечисловой молекулярной массы полимера от продолжительности термообработки существуют примеры использования уравнений n -го порядка по полимеру (обычно $n = 1$), в которых для обработки данных применяют параметр степени расщепления $a(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}$ в зависимости от продолжительности обработки,

где t – продолжительность термообработки; $M_n(t)$ – среднечисловая молекулярная масса в момент времени t . Необходимо отметить, что блочная структура ТПУ и присутствие в ней функциональных групп различной природы могут значительно усложнить интерпретацию полученных данных (например, в работе [32] выделяют несколько стадий разложения полимера) или потребовать большого количества расчетов.

В данной работе при проведении ТХО образцов использовали большой избыток реагента (диэтиленгликоля), поэтому с учетом шитой структуры образца ТПУ и его набухания содержание реагента можно условно считать постоянным. Построение зави-

симостей в координатах $\log M_n(t)-t$ и $\frac{1}{M_n(t)}-t$, соответствующих уравнениям первого и второго порядка, также не характеризуется прямолинейными зависимостями (рис. 4). При этом более перспективными для описания представляются зависимости, полученные при ТХО образцов ТПУ диэтиленгликолем при температуре 150 °С, в особенности зависимость, рассчитанная в координатах $\frac{1}{M_n(t)}-t$, которая отличается меньшими значениями отклонений M_n от расчетных, согласно прямолинейным зависимостям.

Заметные отклонения от линейности для обеих кривых могут быть обусловлены неточностями при расчетах значений среднечисловой молекулярной массы (например, из-за возможного присутствия «неучтенных» соединений с низкой и средней молекулярной массой), а также их приближением к прогнозируемому минимальному значению (соответствующему молекулярной массе отдельных блоков в структуре полимерной матрицы образцов).

В частности, область выхода низкомолекулярных компонентов с $M \leq 1000$ Да считается проблемной и при анализе методом ГПХ во многих случаях не рассматривается, при этом даже невысокое содержание низкомолекулярных компонентов (на уровне 1–5 %) значительно влияет на общее значение среднечисловой молекулярной массы [34].

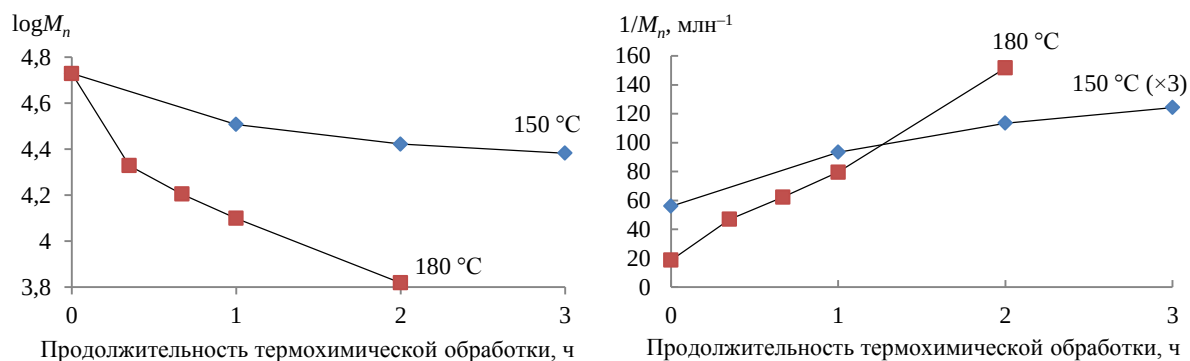


Рис. 4. Зависимости среднечисловой молекулярной массы, построенные в различных координатах, от продолжительности термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при различных температурах

Характер зависимости $\frac{1}{M_n(t)} - t$, полученной для ТХО образца ТПУ диэтил-ленгликолем при температуре 150 °С, напоминает типичную кривую вида $\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} + k \cdot t$ со смещенной асимптотой, поэтому она потенциально может быть описана подобным уравнением в модифицированном виде. Поиск наиболее подходящей модели показал, что одним из наиболее подходящих уравнений для описания зависимости $\frac{1}{M_n(t)} - t$ (рис. 4) является уравнение (1), напоминающее модифицированное уравнение первого порядка по функциональным группам полимера:

$$\log\left(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{N_{\max}}\right) = -a \cdot t, \quad (1)$$

где $M_n(t)$, $M_n(0)$ – среднечисловая молекулярная масса в момент времени t и для исходного образца; a – коэффициент; t – время; $N_{\max}$ – максимальное число активных функциональных групп для исходного полимера.

Вывод уравнения (1) проводили следующим образом: на первом этапе оценивали количество концевых функциональных групп, равное $N_b = 2b \frac{1}{M_n(t)}$, где b – коэффициент (каждая молекула полимера с линейной структурой имеет по две концевые функциональные группы); $\frac{1}{M_n(t)}$ – содержание молекул полимера со среднечисловой молекулярной массой M_n в единице массы образца.

Количество реакционноспособных функциональных групп N_A для высокомолекулярных фракций полимера практически пропорционально значению $1/M_n$, однако из-за их постепенного срабатывания соответствующий «коэффициент» пропорциональности в процессе ТХО изменяется, поэтому при оценке их содержания корректнее исходить из начального значения этого параметра ($N_A(0)$) и его изменения со временем. Так, с одной стороны, скорость реакции может быть оценена как скорость изменения содержания концевых групп со временем, а с другой стороны, при условии значительного избытка реагента (особенно в условиях отсутствия или неполной растворимости в нем) она должна быть пропорциональна концентрации реакционноспособных функциональных групп. При этом скорость уменьшения содержания таких групп равна скорости увеличения содержания концевых функциональных групп в образце:

$$v = \frac{d(N_b)}{dt} = -\frac{d(N_A)}{dt} = 2b \frac{d\left(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}\right)}{dt} \quad (2)$$

$$\text{и} \quad v = kN_A = k(N_A(0) - \Delta N_b) = k\left(N_A(0) - 2b\left(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}\right)\right), \quad (3)$$

поэтому при сочетании уравнений (2) и (3) получаем следующие выражения:

$$2b \frac{d(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)})}{dt} = \frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)})}{dt} = \frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))}{dt} = -k(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0)) \quad (4)$$

$$\text{или} \quad \frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))}{(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))dt} = \frac{d(\ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))))}{dt} = -k. \quad (5)$$

После интегрирования получим:

$$\ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))) = \ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0)))_0 - kt = \ln(N_A(0)) - kt; \quad (6)$$

$$\ln(1 - \frac{\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)}}{N_A(0)}) = \ln(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{\frac{N_A(0)}{2b}}) = -kt, \quad (7)$$

где уравнение (7) легко сводится к уравнению (1) путем замены $a = k/\ln 10$.

Несмотря на визуально громоздкую формулу, предложенное уравнение может оказаться значительно проще при использовании.

Например, значение $\frac{N_A(0)}{2b}$, равное предельной разнице значений обратных среднечисловых молекулярных масс $1/M_n$ для исходного образца, при времени термообработки $t \rightarrow \infty$ можно оценить как общую сумму ряда с членами $(\frac{1}{M_n(1)} - \frac{1}{M_n(0)}), (\frac{1}{M_n(2)} - \frac{1}{M_n(1)}), (\frac{1}{M_n(3)} - \frac{1}{M_n(2)})$ и т. д., где коэффициенты убывают в геометрической прогрессии (при условии протекания разложения полимера по реакции первого порядка по функциональным группам полимера, а также с учетом избытка активного реагента скорость реакции пропорциональна концентрации реакционноспособных групп и изменяется по экспоненциальной зависимости от продолжительности ТХО образца).

Подстановка в уравнение (1) полученного значения суммы ряда, равного $\frac{N_A(0)}{2b} = \frac{1}{M_n(\infty)} - \frac{1}{M_n(0)} = 0,000025868$, приводит к линейному уравнению со значением (квадрата) коэффициента корреляции $R^2 = 0,9982$ (рис. 5). Высокое значение коэффициента корреляции предположительно обусловлено разложением только одного из типов функциональных групп, присутствующих в структуре полимерной матрицы полимера. С учетом блочной структуры термопластичных полиуретанов и лучшей проницаемости мягких сегментов предполагается, что наименьшей устойчивостью к гликолизу обладают функциональные группы именно этих сегментов. Природа наиболее реакционноспособных функциональных групп, по-видимому, в значительной мере зависит от условий ТХО – при относительно низких температурах воздействий, в том числе при реальных условиях эксплуатации или при условиях проведенной ТХО диэтиленгликолем, более активными являются сложноэфирные функциональные группы.

Следует отметить, что при достаточном количестве данных значение первого члена ряда $(\frac{1}{M_n(1)} - \frac{1}{M_n(0)})$ лучше учитывать ограниченно (т. е. с математической точки зрения лучше вместо параметра t использовать параметр $(t-t_0)$), поскольку для инициирования процессов разрушения полимерной матрицы образцов необходим их предварительный прогрев до заданной температуры и проникновение в них молекул диэтиленгликоля.

Необходимо также отметить, что предложенное уравнение (1) для описания зависимости среднечисловой молекулярной массы M_n от продолжительности ТХО может в значительной мере быть артефактом из-за значительной зависимости коэффициента b от условий эксперимента – например, температуры (в том числе стабильности ее поддержания), использования и скорости перемешивания, геометрических размеров, формы образца и их изменения в процессе термообработки, проницаемости образца молекулами химического реагента, постоянства скоростей удаления образующихся низко- и среднемолекулярных продуктов гликолиза из зоны реакции и т. п. (т. е. параметров, влияющих на значения коэффициента k), а также постепенного растворения образца при проведении его гликолиза (полного гликолиза образца ТПУ при его обработке диэтиленгликолем при температуре 150 °С не удалось достичь даже при продолжительности 38 ч).

Кроме того, для использования предложенного уравнения (1) следует отметить необходимость знания хотя бы приблизительного значения $M_n(\infty)$, что требует проведения достаточного количества экспериментов и сходимости полученных данных. Все вышеперечисленное требует проведения дополнительных исследований. Тем не менее, с учетом достаточной простоты и фундаментального характера модели предложенное уравнение потенциально может быть полезным при оценке кинетики разложения ТПУ и других полимеров в достаточно «мягких» условиях, а также расчетов дополнительных параметров – например, энергии активации их термохимического разложения. Полученные данные, в свою очередь, можно использовать для оценки термической стабильности полимеров и остаточного ресурса их полимерной матрицы, а также при решении других задач.

Вышеперечисленные ограничения, по-видимому, начинают проявляться уже при ТХО образца ТПУ диэтиленгликолем при более высокой температуре – например, при 180 °С. Так, в координатах $\frac{1}{M_n(t)} - t$ можно увидеть перегиб при времени обработки 0,67–1 ч, по-видимому, соответствующий временному интервалу окончательного растворения образца ТПУ и увеличению доступности активных функциональных групп. С учетом значительного замедления гликолиза образца в первые 20–40 мин термообработки представляется вероятным также начало гликолиза других функциональных групп – например, уретановых, расположенных внутри жестких сегментов исследуемого образца.

К сожалению, в данных условиях из-за недостатка результатов определить параметр $M_n(\infty)$ не получилось. Вместе с тем можно отметить, что значение этого параметра существенно ниже значения параметра $M_n(\infty)$, полученного для ТХО при температуре 150 °С.

Таким образом, результаты проведенных исследований хорошо объясняются различной реакционной способностью присутствующих функциональных групп, в том числе благодаря блочной структуре ТПУ, причем при ТХО диэтиленгликолем

при температуре 150 °С гидролизуются только наиболее реакционноспособные функциональные группы (предположительно сложноэфирные), а динамика изменения среднечисловой молекулярной массы полимера от продолжительности воздействия при этом хорошо описывается предложенным уравнением (1). Высокие значения коэффициента корреляции и относительно мягкий характер разложения при этих условиях потенциально могут использоваться при расчетах дополнительных параметров – например, энергии активации их термохимического разложения (при достаточном количестве полученных данных), что может применяться для получения кинетики разложения ТПУ и других полимеров в «мягких» условиях и оценки остаточного ресурса их полимерной матрицы.

Термохимическая обработка при температуре 180 °С, по-видимому, сопровождается более значительным разрушением материала и участием нескольких типов функциональных групп, поэтому характеризуется более сложной кинетикой изменения молекулярной массы полимерной матрицы образца. Для расчета кинетических параметров предложенное уравнение (1) может также оказаться полезным, однако потребуется больший массив полученных данных.

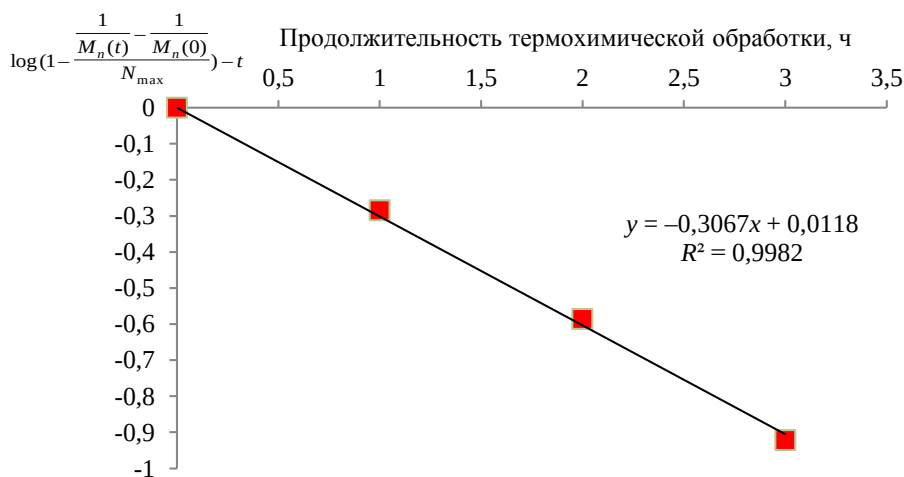


Рис. 5. Зависимость среднечисловой молекулярной массы полимерной фракции образца от продолжительности его термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С, построенная в координатах уравнения (1) $\log\left(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{N_{\max}}\right) - t$

В целом полученные данные – при наличии сведений о максимально допустимом разрушении материала (при котором начинается критическое уменьшение его физико-механических и эксплуатационных характеристик) и параметрах воздействия интересующих факторов разрушения (в «мягких» условиях) – потенциально можно использовать для оценки текущего состояния его полимерной матрицы и оценки остаточных сроков эксплуатации материала. В частности, для образца аналогичного состава значение M_n для максимально допустимой зоны разрушения материала после воздействия эксплуатационных факторов составило 17690 Да. Это значение меньше предельного значения $M_n = 22450$ Да, достигаемого при ТХО образца при температуре 150 °С, поэтому, предположительно, не может быть достигнуто при этих условиях разрушения материала.

**Оценка микроструктурных изменений поверхности образца
под действием термоокислительной и термохимической обработки образца**

Микроструктурные исследования внешней поверхности исходного полиуретана не выявили в структуре дефектов в виде трещин, включений и загрязнений. Микрофазовая структура материала представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из агрегатов микродисперсных частиц размерами до 1 мкм, распределенных в однородной молекулярно-дисперсионной среде, что хорошо коррелирует с его блочной структурой, предполагающей наличие жестких и мягких сегментов (рис. 6).

На поверхности образца после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С, по сравнению с исходным образцом, наблюдаются заметные изменения в микрофазовой структуре материала – граница между агрегатами микродисперсных частиц становится слабо выраженной (рис. 7) и происходит уплотнение материала. В целом, можно отметить, что разрушения образца при этих условиях не происходит, а наблюдаемые изменения хорошо коррелируют с набуханием образца в иммерсионной среде – масса образца увеличилась на 92 % за 3 ч.

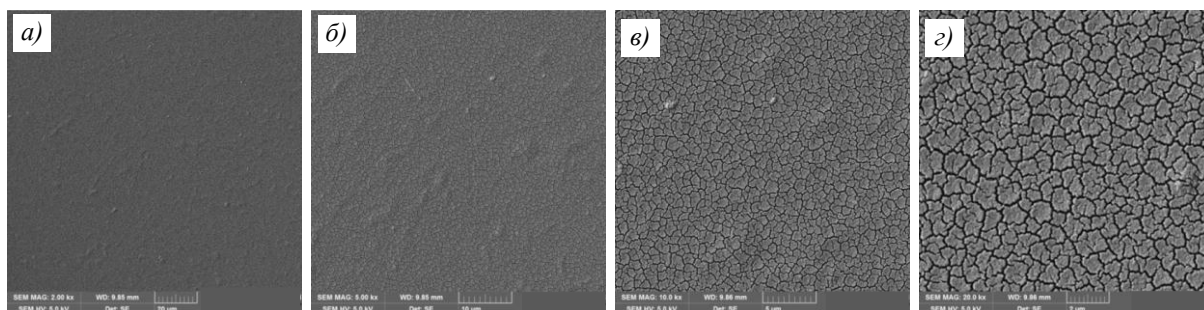


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца исходного термопластичного полиуретана при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

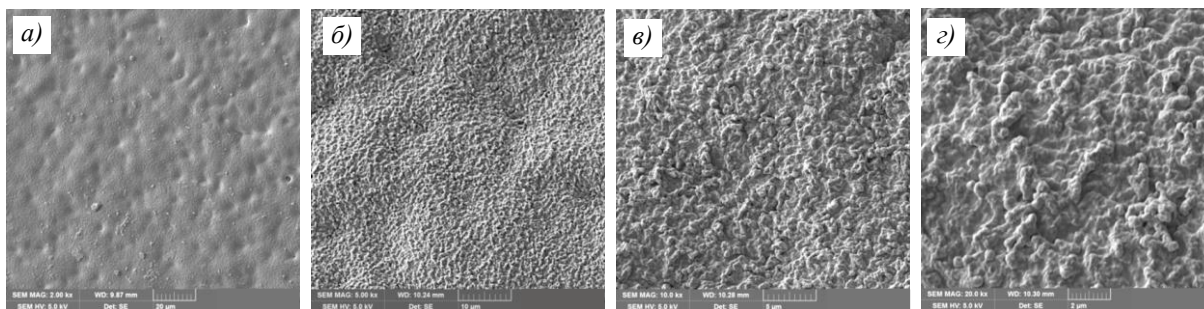


Рис. 7. Микроструктура поверхности термопластичного полиуретана после термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С в течение 3 ч при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

После термоокислительной обработки образца ТПУ при температуре 200 °С в течение 3 ч 45 мин в микрофазовой структуре на его поверхности можно заметить разрушение межагрегатных связей между микродисперсными частицами; размеры агрегатов составляют до 300 нм (рис. 8). Полученные результаты можно объяснить распадом микродисперсных частиц на более мелкие образования вследствие деструкции химических связей и хорошо объясняются блочной структурой материала, согласно которой мягкие сегменты характеризуются меньшей кристалличностью и большей проницаемостью для молекул кислорода.

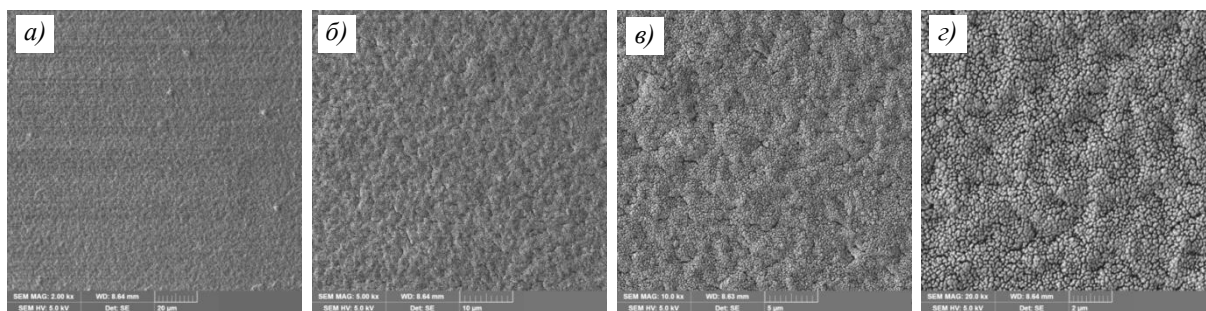


Рис. 8. Микроструктура поверхности термопластичного полиуретана после термоокислительной обработки при температуре 200 °С в течение 3 ч 45 мин при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

Заключения

Проведенные исследования показали значительное влияние ТХО при температурах 150 и 180 °С (в среде диэтиленгликоля) и термоокислительной обработки при температуре 200 °С на молекулярно-массовые характеристики полимерной матрицы образца ТПУ. При этом, судя по внешнему виду и микроструктуре поверхности исследуемых образцов после их обработки в течение 2–3 ч, визуального разрушения образцов при этом не происходит. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами работы [31], согласно которым визуально заметное разрушение материала аналогичного состава происходит при его более сильной деградации – до $M_n \approx 17690$ Да.

Достаточно высокая термоокислительная и термохимическая устойчивость образцов ТПУ, по-видимому, во многом обусловлена его сшитой структурой и низкой проницаемостью, а также предполагающимся присутствием остаточных количеств 1,4-бутандиола. В частности, материал остается стабильным при его термоокислительной обработке при температуре 200 °С и ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С в течение нескольких часов, причем даже аналогичная обработка при температуре 150 °С в течение 38 ч не привела к его полному гликолизу. Эти данные потенциально могут свидетельствовать о высокой рабочей температуре ТПУ, в частности, хотя бы о частичном сохранении их барьерных характеристик, однако это требует изучения изменения их актуальных физико-механических характеристик в процессе термообработки.

Динамика изменения молекулярно-массовых характеристик в зависимости от продолжительности ТХО при обеих температурах характеризовалась значительными отклонениями от типичных прямолинейных зависимостей. Для ее количественного описания предложена модель, учитывающая разложение только одного типа функциональных групп и предположительно работающая в «мягких» условиях разложения. Предложенное уравнение (1) хорошо подходит для описания разложения материала при ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С ($R^2 = 0,9982$). При этом для описания разложения полимера при более высокой температуре (180 °С) полученных данных для оценки возможности его применения уже недостаточно, по-видимому, из-за участия нескольких типов функциональных групп.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву за технические консультации.

Список источников

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

2. Кузнецов Д.А. Сегментные полиуретан-имидные сополимеры, содержащие ароматические и алифатические блоки: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2022. 124 с.
3. 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.
4. Дедов А.В., Колотилин Д.В., Рыбаков Ю.Н. Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина // *Пластические массы*. 2021. № 9–10. С. 45–47.
5. Жданов А.В. Анализ современных технологий изготовления ИЖС пульсирующего типа // *Биотехносфера*. 2011. № 4 (16). С. 35–37.
6. Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 6 (124). С. 25–37. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
7. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
8. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 25–26.
9. Горбунова М.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347.
10. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
11. Шильникова Н.В. Разработка технологий получения композиционных материалов на основе полиуретанов и натуральной пробки: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2002. 142 с.
12. Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. С. 10–23.
13. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 163 с.
14. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. № 83 (4). С. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000. P. 8008–8034.
16. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes // *Nanoscience and Nanoengineering*. 2013. No. 1 (3). P. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation // *International Journal of polymer analysis and characterization*. 1997. Vol. 4 (5). P. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Новиков В.У., Козицкий Д.В., Деев И.С., Иванова В.С., Кобец Л.П. Мультифрактальный анализ структуры полиметилметакрилата, исследованной методом растровой электронной микроскопии // *Пластические массы*. 2001. № 1. С. 7–9.
20. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика // *Труды ВИАМ*. 2024. № 4 (134). С. 123–132. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers // Review of Scientific Instruments. 1991. No. 62. P. 1620–1623.
22. Куршев Е.В., Лонский С.Л., Мекалина И.В. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности органического стекла в полусухом и субтропическом климате // Труды ВИАМ. 2022. № 3 (109). С. 15–26. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
23. Деев И.С., Куклин Э.А. Особенности формирования микрофазовой структуры полиметил-метакрилатных органических стекол и ее изменений в условиях старения // Материаловедение. 2014. № 4. С. 43–50.
24. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
25. Сердцелюбова А.С., Зверевич Ю.К., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование влияния термовлажностных испытаний на микроструктуру фторполиуретановых покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2024. № 7–8 (566). С. 32–38.
26. Термопластичный полиуретан // НПФ «Витур»: офиц. сайт. URL: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (дата обращения: 21.04.2025).
27. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review) // Molecules. 2024. No. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
28. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
29. 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). С. 32–51. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
30. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU) // HUNTSMAN: офиц. сайт. URL: https://www.huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (дата обращения: 21.04.2025).
31. Пономаренко С.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование механизмов разрушения термопластичного полиуретана при длительном хранении в среде авиационного керосина ТС-1 методами гель-проникающей хроматографии, микроструктурного анализа и ИК-спектроскопии // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). С. 47–64. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.
32. Lu L., Zhu Z., Wu Y. Depolymerization kinetics for thermoplastic polyurethane elastomer degradation in subcritical methanol // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 140. P. 126–135.
33. Bardin A., Le Gac P.-Y., Gerontola S., Simon G. Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers // Polymer Degradation and Stability. 2020. Vol. 171. Art. 109902.
34. ГОСТ Р 57268.3–2016 (ИСО 16014-3:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Ч. 3. Низкотемпературный метод. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.

References

1. Mazurin V.L. Polyurethane as a structural material of the 21st century. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 2 (171), pp. 165–170.
2. Kuznetsov D.A. *Segmented polyurethane-imide copolymers containing aromatic and aliphatic blocks*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). St. Petersburg, 2022, 124 p.
3. 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.

4. Dedov A.V., Kolotilin D.V., Rybakov Yu.N. Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 9–10, pp. 45–47.
5. Zhdanov A.V. Analysis of modern technologies for the manufacture of pulsed-type individual housing construction. *Biotechnosfera*, 2011, no. 4 (16), pp. 35–37.
6. Chaykun A.M., Sergeyev A.V., Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), pp. 25–37. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
7. Kablov E.N. The Role of Fundamental Research in the Creation of Next-Generation Materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
8. Kablov E.N. The Role of Chemistry in the Creation of Next-Generation Materials for Complex Technical Systems. *Reports of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg, 2016, pp. 25–26.
9. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Modern Advances in the Production and Use of Thermoplastic Semicrystalline Polyurethanes with Shape Memory Effect. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser.: B*, 2020, vol. 62, no. 5, pp. 323–347.
10. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeeva L.M. *Structure and Properties of Polyurethanes*. Kyiv: Naukova Dumka, 1970, 279 p.
11. Shilnikova N.V. *Development of Technologies for Obtaining Composite Materials Based on Polyurethanes and Natural Cork*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Kazan, 2002, 142 p.
12. Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D. Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polyurethanes: Mechanisms, Influencing Factors, and Basic Methods for Improving Thermal Stability. Review Based on Domestic and Foreign Publications. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 14, pp. 10–23.
13. Gallyamov A.A. *Structure, properties, and application of polyurethane degradation products by di- and polyamines*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ekaterinburg, 2016, 163 p.
14. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: application possibilities in the aviation industry (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000, pp. 8008–8034.
16. Shimkin A.A., Ponomarenko S.A., Mukhametov R.R. Study of the curing process of diphthalonitrile binder. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes. *Nanoscience and Nanoengineering*, 2013, no. 1 (3), pp. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation. *International Journal of polymer analysis and characterization*, 1997, vol. 4 (5), pp. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Novikov V.U., Kozitsky D.V., Deev I.S., Ivanova V.S., Kobets L.P. Multifractal analysis of the structure of polymethyl methacrylate studied by scanning electron microscopy. *Plasticheskie massy*, 2001, no. 1, pp. 7–9.
20. Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), pp. 123–132. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.
21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers. *Review of Scientific Instruments*, 1991, no. 62, pp. 1620–1623.
22. Kurshev E.V., Lonskii S.L., Mekalina I.V. Influence of long climatic aging on microstructure of surface of organic glass in semi-arid and subtropical climate. *Trudy VIAM*, 2022, no. 3 (109), pp. 15–26. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.

23. Deev I.S., Kuklin E.A. Features of the Formation of the Microphase Structure of Polymethyl Methacrylate Organic Glasses and Its Changes under Aging Conditions. *Materialovedenie*, 2014, no. 4, pp. 43–50.
24. Deev I.S., Kobets L.P. Structure Formation in Filled Thermosetting Polymers. *Kolloidnyy zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
25. Serdtselyubova A.S., Zverevich Yu.K., Kurshev E.V., Lonskiy S.L. Study of the Influence of Thermal Humidity Tests on the Microstructure of Fluoropolyurethane Coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2024, no. 7–8 (566), pp. 32–38.
26. *Thermoplastic polyurethane*. Available at: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (accessed: April 21, 2025).
27. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review). *Molecules*, 2024, no. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
28. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
29. 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), pp. 32–51. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
30. *A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)*. Available at: https://www.huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (accessed: April 21, 2025).
31. Ponomarenko S.A., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Investigation of degradation mechanisms of thermoplastic polyurethane by storage at long times in aviation kerosene TS-1 by gel permeation chromatography, optic and scanning electron microscopy, and FTIR spectroscopy. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), pp. 47–64. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.
32. Lu L., Zhu Z., Wu Y. Depolymerization kinetics for thermoplastic polyurethane elastomer degradation in subcritical methanol. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 140, pp. 126–135.
33. Bardin A., Le Gac P.-Y., Gerontola S., Simon G. Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 171, art. 109902.
34. State Standard R 57268.3–2016 (ISO 16014-3:2012). Polymer composites. Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers by size-exclusion chromatography. Part 3. Low-temperature method. Moscow: Standartinform, 2016, 18 p.

Информация об авторах

Пономаренко Сергей Александрович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Лонский Станислав Леонардович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.06.2025.
 The article was submitted 22.05.2025; approved and accepted for publication after reviewing 05.06.2025.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-85-101

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
И КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ФОРМООБРАЗОВАНИЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 40 °С***
Часть 2. Углепластик марки ВКУ-51

А.А. Евдокимов¹, В.С. Ерасов¹, Е.Н. Каблов, А.Б. Лаптев¹

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

Аннотация. Проведена комплексная оценка сохраняемости прочностных свойств углепластика марки ВКУ-51 при растяжении, сжатии и изгибе в температурном диапазоне от –60 до +80 °С в исходном состоянии и после климатических испытаний в камере тропического климата и тепловлажностного старения в течение 1 и 3 мес., а также после теплового старения в течение 500, 1000, 1500 и 2000 ч. Изучено влияние микологической среды и горюче-смазочных автомобильных жидкостей на предел прочности при изгибе и изменение массы углепластика.

Ключевые слова: углепластик, физико-механические характеристики, эксплуатационные факторы, сохраняемость свойств

Для цитирования: Евдокимов А.А., Ерасов В.С., Каблов Е.Н., Лаптев А.Б. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов с формообразованием при температурах до 40 °С. Часть 2. Углепластик марки ВКУ-51 // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 85–101. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-85-101.

Scientific article

**COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF THE IMPACT OF OPERATIONAL
AND CLIMATIC TESTS ON THE CHANGE OF STRENGTH PROPERTIES
OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH SHAPING
AT TEMPERATURES UP TO 40 °C**
Part 2. Carbon fiber grade VKU-51

A.A. Evdokimov¹, V.S. Erasov¹, E.N. Kablov, A.B. Laptev¹

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

Abstract. A comprehensive assessment of the durability of the strength properties of carbon fiber grade VKU-51 under tension, compression and bending in the temperature range from –60 to +80 °C in the initial state and after after climatic tests in a tropical climate and heat-humidity aging chamber to operating factors such as in a tropical climate chamber and heat-humidity aging for 1 and 3 months, as well as thermal aging for 500, 1000, 1500 and 2000 hours was carried out. The influence of mycological environment and fuel and lubricants of automobile fluids on the bending strength limit of carbon fiber reinforced plastic and weight gain was studied.

Keywords: carbon fiber, physical and mechanical characteristics, operational factors, durability of properties

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 11 (153), 2025.

For citation: Evdokimov A.A., Erasov V.S., Kablov E.N., Laptev A.B. Comprehensive assessment of the impact of operational and climatic tests on the change of strength properties of polymer composite materials with shaping at temperatures up to 40 °C. Part 2. Carbon fiber grade VKU-51. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 85–101. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-85-101.

Введение

В первой части данной статьи представлены результаты исследований влияния эксплуатационных факторов на физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-58, применяемого для изготовления листов профилированного настила, который предназначен для возведения малых арочных засыпных мостов (рис. 1) [1]. Кроме того, для изготовления несъемной арочной опалубки круглого сечения диаметром 300 мм используют углепластик ВКУ-51.



Рис. 1. Автомобильный арочный двухполосный мост в р. п. Языково Корсунского района Ульяновской области

Неоспоримым преимуществом использования разработанных материалов в мостостроении является возможность изготовления несущих конструкций непосредственно на строительной площадке или вблизи нее без применения крупногабаритного оборудования. Разработанная технология подразумевает использование для пропитки армирующего наполнителя методом вакуумной инфузии эпоксивинилэфирного связующего холодного отверждения, что обеспечивает стойкость получаемых материалов к воздействию различных эксплуатационных факторов [2–5].

Габариты углепластиковой опалубки могут достигать 15 м в длину и 6 м в высоту. Опалубка, заполненная бетонной смесью, обладает значительной несущей способностью благодаря эффекту пространственно сжатого состояния, наблюдающегося в процессе нагружения всей конструкции [6]. Для достижения высокой несущей способности необходимо соблюдение следующих условий:

- упруго-прочностные характеристики материала опалубки должны превосходить характеристики бетонной смеси, используемой для заполнения арочного элемента;
- бетонная смесь должна образовывать с армирующей опалубкой единую конструкцию, т. е. при заполнении арочного элемента не должно возникать внутренних пустот как в объеме бетонной смеси, так и на границе «полимерный композиционный материал (ПКМ)–бетон» [6–8].

Если для выполнения второго условия достаточно использовать безусадочную бетонную смесь и при заполнении пространства внутри опалубки применять погружные виброустройства, то для реализации первого условия необходимо применение материала, обладающего комплексом требуемых характеристик, прежде всего при приложении растягивающих нагрузок [9, 10].

Это обусловлено тем, что для создания эффекта пространственно сжатого состояния в арочной трубобетонной конструкции требуется компенсировать поперечные напряжения, образующиеся в бетоне в процессе нагружения. Для этого материал оболочки должен обладать упруго-прочностными характеристиками, превышающими показатели бетона. Причем арочная оболочка при данном типе нагружения будет воспринимать растягивающие нагрузки, вызванные расширением бетона при сжатии. Поскольку коэффициент Пуассона при сжатии бетона равен $0,17-0,20$, то растягивающие нагрузки могут достигать значительных величин. Прочность бетона при сжатии составляет 45 МПа , модуль упругости: 36 ГПа [11–13]. Чтобы арочная оболочка обеспечивала эффект трубобетона, углепластик должен иметь модуль упругости при растяжении $\geq 36 \text{ ГПа}$, а прочность при растяжении по закону Гука (с учетом удлинения при разрушении углепластиков $\sim 1,2 \%$) должна составлять $\geq 432 \text{ МПа}$ [9, 14]. С учетом коэффициента запаса упруго-прочностных характеристик $10-15 \%$ установлены минимальные требования к прочности (500 МПа) и модулю упругости при растяжении (40 ГПа).

Однако, кроме определения упруго-прочностных характеристик при растяжении, для подтверждения работоспособности материала в составе конструкции требуется проведение всесторонних исследований, включающих физико-механические испытания при различных видах нагружения и изучение влияния факторов внешней среды, воздействующих на изделие при эксплуатации. Оценке влияния этих факторов на физико-механические характеристики углепластика марки ВКУ-51 посвящена данная статья.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

Материалы и методы

Общую квалификацию углепластика марки ВКУ-51 на основе среднепрочного углеродного жгута и эпоксивинилэфирного связующего с формообразованием в интервале температур от 15 до $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ осуществляли на трех партиях [9]. Для проведения исследований изготовлено 36 плит углепластика. Для определения влияния угла ориентации армирующего наполнителя на упруго-прочностные характеристики углепластика изготовили образцы с двумя типами укладки: ортогональной и конструктивной (рукавной). При ортогональной укладке ось армирования наполнителя совпадает с осью приложения нагрузки. Конструктивная укладка максимально приближена к укладке, реализованной в арочном элементе, – ось армирования наполнителя не совпадает с осью приложения нагрузки (рис. 2).

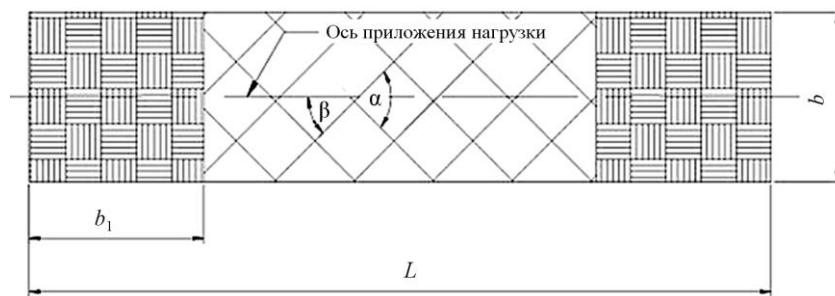


Рис. 2. Схематичное изображение образца углепластика с конструктивной укладкой: α – угол ориентации армирующего наполнителя, β – угол между осью приложения нагрузки и осью армирования, L – длина образца, b – ширина образца, b_1 – длина зоны зажима

Для рукавной укладки угол ориентации армирующего наполнителя α и угол между осью приложения нагрузки и осью армирования β составляют 30 и 15 градусов, для ортогональной укладки: 0 и 0 градусов соответственно.

При ортогональной схеме армирования слои наполнителя в направлении 90 градусов чередовали со слоями в направлении 0 градусов. Схема армирования представлена на рис. 3.



Рис. 3. Схематичное изображение образца углепластика с ортогональной укладкой: α – угол ориентации армирующего наполнителя, L – длина образца, b – ширина образца, b_1 – длина зоны зажима

В данном случае угол β составляет 0 градусов, т.е. в направлении 0 и 90 градусов материал является равнопрочным. Количество слоев наполнителя в ПКМ определяли исходя из толщины монослоя, рассчитанного по ГОСТ Р 56682–2015 (метод II). Для этого изготовлены плиты углепластика размером 300×300 мм с разным количеством слоев. Установлено, что толщина монослоя составляет 0,16 мм. Исходя из этого, отформованы плиты, толщина которых составила 2,4–2,5 мм (15 слоев наполнителя с расположением $[90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]$). При конструктивной укладке, полученной при изготовлении плетеной преформы из трех слоев наполнителя, толщина плиты ПКМ равна 2,4 мм. Таким образом, толщина всех плит, изготовленных с различными схемами армирования наполнителя, была одинаковой. Образцы для проведения испытаний отбирали в равной мере из трех партий материала.

Влияние факторов нагружения на материал, представленных в табл. 1, оценивали при температурах -60 , $+20$, $+60$ и $+80$ °С. Исследования малоциклового усталости (при коэффициенте асимметрии $R = 0,1$), длительной прочности и ползучести ПКМ проводили при температуре 20 °С.

Таблица 1

**Параметры испытаний при определении
упруго-прочностных характеристик углепластика ВКУ-51**

Вид нагружения	Нормативный документ	Количество испытанных образцов, шт.
Растяжение	ГОСТ 25.601–80	90
Сжатие	ГОСТ 25.602–80	75
Изгиб	ГОСТ 25.604–82	75
Малоцикловая усталость	ГОСТ 25.502–79	20
Длительная прочность	ОСТ 1 90068–79	21
Ползучесть	ОСТ 1 90075–79	21

Для оценки влияния эксплуатационных факторов образцы углепластика выдерживали в климатических камерах (при повышенной температуре для определения теплового ресурса, в тепловлажностных условиях (при температуре $T = 60$ °С, влажности

$\phi = 85 \pm 2 \%$ и при $T = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98 \pm 2 \%$), микологической камере и камере тропического климата), а также в жидкостях, взаимодействующих с арочной оболочкой моста при эксплуатации (вода, автомобильные топлива и масла). Условия выдержки определяли исходя из факторов воздействия на материал при эксплуатации и на основании анализа научно-технической литературы [16–22].

Физические свойства углепластика оценивали по показателям плотности и температуры стеклования. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69, температуру стеклования – методом динамического механического анализа по СТО 1-595-36-464–2015.

После экспозиции образцы испытывали на трехточечный изгиб по ГОСТ 25.604–83 при температуре $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и определяли температуру стеклования, полученные характеристики сравнивали с исходными значениями. В ходе выдержки оценивали изменение массы образцов. Испытано по пять образцов после воздействия каждого исследуемого фактора.

Тепловой ресурс определяли при температурах 60 и $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ по СТП 1-595-101–83. Для этого образцы помещали в термошкаф и выдерживали при температуре $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500, 1000, 1500, 2000 ч и при температуре $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500, 1000 ч.

Тепловлажностные испытания проводили по ГОСТ 12020–72 (заменен на ГОСТ 12020–2018). Для этого образцы помещали в камеру и экспонировали при $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85 \%$ в течение 30 и 60 сут.

Экспозицию в камере тропического климата проводили по СТП 1.595-20-100–2002. В камере реализовывался следующий суточный режим в течение 1, 2 и 3 мес.: 8 ч при $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 98 \pm 2 \%$; 12 ч при $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 98 \pm 2 \%$; 4 ч при $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 60 \pm 2 \%$.

Испытания на водопоглощение проводили по ГОСТ 12020–72. Для этого образцы помещали в эксикатор, заполненный дистиллированной водой, и выдерживали в течение 1, 5, 10, 20 и 30 сут при комнатной температуре ($23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Испытания на грибостойкость проводили по ГОСТ 9.049–91 (метод 1). Для этого на образцы наносили суспензию, содержащую споры грибов *Aspergillius niger* van Tieghem, *Aspergillius terreus* Thorn, *Aspergillius oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Trichoderma viride* Pers ex Fr, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier. Зараженные образцы выдерживали в камере в течение 1, 2 и 3 мес. при $T = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 98 \pm 2 \%$. После съема образцы исследовали под микроскопом для определения степени поражения спорами грибов.

Выдержку в автомобильном топливе проводили в течение 30 сут по ГОСТ 12020–72. Для этого образцы выдерживали в течение 30 сут в моторном масле вязкостью 4–8 и 20–24 мм²/с, бензине марки АИ-92 и дизельном топливе марки Л.

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

Результаты и обсуждение

В первую очередь определили плотность углепластика ($1510 \pm 10 \text{ кг/м}^3$) и температуру стеклования ($104 \text{ }^{\circ}\text{C}$). После этого проведены испытания образцов с ортогональной укладкой армирующего наполнителя на растяжение при температурах -60 , $+20$, $+60$ и $+80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Образцы углепластика ВКУ-51 удовлетворяют требованиям технического задания по рабочему интервалу температур, прочности и модулю упругости при растяжении. Уровень сохранения прочности и модуля упругости при температуре $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ составил 87 и 95 % соответственно.

Таблица 2

**Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51
с ортогональной укладкой на растяжение**

Характеристика	Направление приложения нагрузки, градус	Требования технического задания	Значения характеристик при температуре испытания, °С			
			–60	+20	+60	+80
Предел прочности, МПа	0	≥500	<u>585–915</u> 705	<u>610–830</u> 729	<u>580–780</u> 645	<u>510–785</u> 640
	90	–	–	<u>680–930</u> 808	–	–
Модуль упругости, ГПа	0	≥40	<u>52–72</u> 60	<u>59–62</u> 61	<u>58–71</u> 63	<u>52–64</u> 58
	90	–	–	<u>59–63</u> 60	–	–
Относительное удлинение, %	0	–	<u>1,0–1,4</u> 1,2	<u>1,0–1,3</u> 1,2	<u>0,9–1,1</u> 1,0	<u>0,8–1,4</u> 1,1
	90	–	–	<u>1,2–1,3</u> 1,3	–	–
Коэффициент Пуассона	0	–	<u>0,03–0,12</u> 0,07	<u>0,03–0,15</u> 0,07	<u>0,03–0,11</u> 0,07	<u>0,04–0,16</u> 0,11
	90	–	–	<u>0,05–0,10</u> 0,08	–	–

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

Результаты испытаний образцов с ортогональной укладкой армирующего наполнителя на сжатие при температурах –60, +20, +60 и +80 °С представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51
с ортогональной укладкой на сжатие**

Характеристика	Направления приложения нагрузки, градус	Значения характеристик при температуре испытания, °С			
		–60	+20	+60	+80
Предел прочности, МПа	0	<u>315–495</u> 381	<u>255–350</u> 294	<u>215–310</u> 274	<u>170–265</u> 210
	90	–	<u>360–410</u> 384	–	–
Модуль упругости, ГПа	0	<u>52–58</u> 54	<u>42–52</u> 48	<u>45–57</u> 51	<u>45–51</u> 48
	90	–	<u>43–49</u> 46	–	–
Коэффициент Пуассона	0	<u>0,03–0,05</u> 0,04	<u>0,02–0,04</u> 0,03	<u>0,01–0,02</u> 0,01	<u>0,01–0,03</u> 0,02
	90	–	<u>0,02–0,04</u> 0,03	–	–

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

Образцы углепластика ВКУ-51 имеют удовлетворительный уровень сохранения упруго-прочностных характеристик при сжатии. Уровень сохранения прочности и модуля упругости составил 71 и 100 % соответственно.

Результаты испытаний образцов с ортогональной укладкой армирующего наполнителя на изгиб при температурах –60, +20, +60 и +80 °С представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51
с ортогональной укладкой на изгиб**

Характеристика	Направление приложения нагрузки, градус	Значения характеристик при температуре испытания, °С			
		–60	+20	+60	+80
Предел прочности, МПа	0	<u>540–800</u> 676	<u>540–730</u> 663	<u>440–610</u> 523	<u>395–510</u> 445
	90	–	<u>580–840</u> 716	–	–
Модуль упругости, ГПа	0	<u>51–62</u> 58	<u>57–67</u> 63	<u>59–74</u> 65	<u>52–70</u> 63
	90	–	<u>44–52</u> 47	–	–

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

Углепластик ВКУ-51 имеет низкий уровень сохранения прочности (67 %) при температуре 80 °С. Поэтому, несмотря на стопроцентное сохранение значений модуля упругости, рекомендовать углепластик ВКУ-51 для изготовления несущих конструкций, работающих при температуре 80 °С, нельзя. Уровень сохранения прочности (79 %) и модуля упругости (100 %) при температуре 60 °С оказался достаточным для того, чтобы рекомендовать материал для изготовления несущих строительных конструкций, работающих при температуре до 60 °С.

Для оценки работоспособности углепластика ВКУ-51 в качестве конструктивной оболочки арочного элемента проведены испытания образцов с укладкой армирующего наполнителя [$\pm 30^\circ$] на растяжение, сжатие и изгиб при температуре 20 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой
при температуре 20 °С (направление приложения нагрузки 0 градусов)**

Характеристика	Значения характеристик при испытании		
	на растяжение	на сжатие	на изгиб
Предел прочности, МПа	<u>205–260</u> 230	<u>110–230</u> 170	<u>325–530</u> 415
Модуль упругости, ГПа	<u>60–76</u> 67	<u>31–41</u> 37	<u>40–76</u> 53
Коэффициент Пуассона	<u>1,1–1,8</u> 1,4	<u>0,58–0,64</u> 0,60	–

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

Результаты испытаний свидетельствуют об ухудшении упруго-прочностных характеристик углепластика при всех видах нагружения, наиболее критичным из которых является растяжение. Полученные значения не удовлетворяют требованиям технического задания, поэтому результаты данного вида испытаний требуют анализа.

При исследовании испытанных образцов выявлено, что разрушение происходило вдоль углеродного волокна (рис. 4). Сами углеродные волокна, находящиеся рядом с зоной разрушения, не были разрушены. Имеют место значительные сдвиговые нагрузки, не характерные для процесса эксплуатации. Таким образом, можно констатировать, что испытание углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой армирующего

наполнителя по ГОСТ 25.601–80 для оценки работоспособности в составе арочной конструкции не показательно. Для достоверной оценки упруго-прочностных характеристик углепластика с конструктивной укладкой при растяжении предложен способ, заключающийся в испытании образцов, в которых армирующий наполнитель полностью вовлечен в нагружение образца [23]. Полученные таким образом значения упруго-прочностных характеристик представлены в табл. 6.

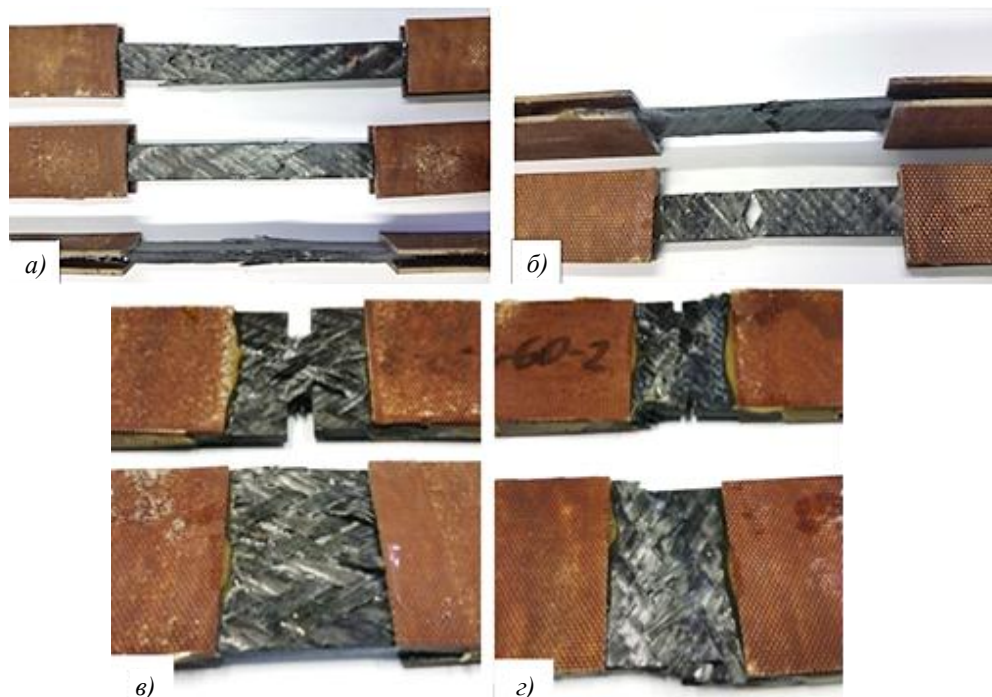


Рис. 4. Образцы углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой после испытаний на растяжение по ГОСТ 25.601–80 (а, б) и СТО 1-595-11-505–2016 (в, г)

Таблица 6

**Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51
с конструктивной укладкой на растяжение при температуре 20 °С**

Нормативный документ	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Коэффициент Пуассона
ГОСТ 25.601–80	$\frac{205-260}{230}$	$\frac{60-76}{67}$	$\frac{1,1-1,8}{1,4}$
СТО 1-595-11-505–2016	$\frac{670-880}{753}$	$\frac{63-70}{67}$	$\frac{1,1-1,8}{1,4}$
Примечание. В числителе приведен диапазон значений, в знаменателе – среднее арифметическое значение.			

На основании полученных данных установлена зависимость упруго-прочностных характеристик углепластика от угла ориентации армирующего наполнителя при статическом нагружении (рис. 5).

Исходя из выявленной зависимости, для достижения требуемых прочностных характеристик ПКМ (модуль упругости при растяжении ≥ 40 ГПа, прочность при растяжении ≥ 500 МПа) необходимо обеспечить угол армирования углепластика < 40 градусов.

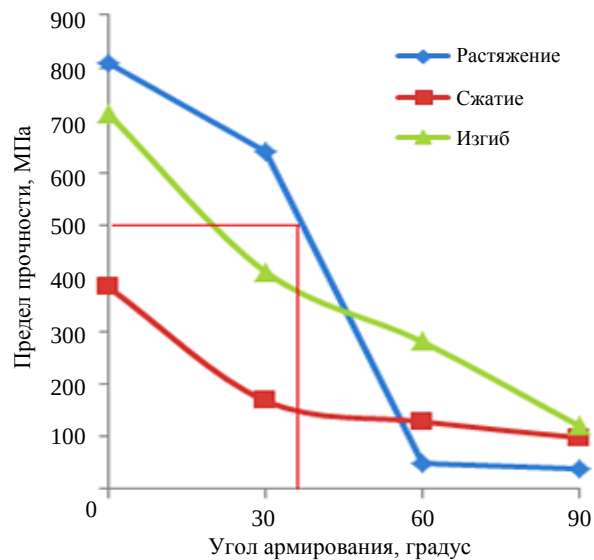


Рис. 5. Зависимости упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-51 при растяжении, сжатии и изгибе от угла ориентации армирующего наполнителя

Полученные результаты хорошо сочетаются с данными научно-технической литературы (рис. 6). Можно заключить, что закономерности регулирования прочностных характеристик образцов ПКМ, изготовленных с применением тканых наполнителей, применимы для расчета прочности ПКМ, полученных с использованием плетеных преформ [14, 24–26].



Рис. 6. Зависимость прочности при растяжении полимерного композиционного материала от угла ориентации армирующего наполнителя

Для оценки прочностных характеристик углепластика при продолжительном статическом и динамическом нагружении определены длительная прочность и ползучесть на базе 500 ч, а также малоцикловая усталость при температуре 20 °С. В ходе испытаний установлено, что для образцов с ортогональной укладкой армирующего наполнителя [0°/90°] длительная статическая прочность $\sigma_{500}^{20^\circ}$ составляет 500 МПа, а предел выносливости на базе $1 \cdot 10^4$ циклов равен 400 МПа. Для образцов с конструктивной укладкой армирующего наполнителя $\sigma_{500}^{20^\circ} = 185$ МПа, а предел выносливости составляет 150 МПа. Следует также отметить, что испытания углепластика с конструктивной

укладкой [$\pm 30^\circ$] проводили на образцах, изготовленных в соответствии с ГОСТ 25.601–80, ввиду невозможности испытаний образцов, выполненных по СТО 1-595-11-505–2016, на имеющемся оборудовании. Результаты испытаний на ползучесть представлены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты испытаний образцов углепластика ВКУ-51 с ортогональной и конструктивной укладкой на ползучесть при температуре 20 °С ($\sigma_{\max} = 500$ МПа)

Направление приложения нагрузки, градус	$\sigma/\sigma_{\max}$, %	Деформация, %, на базе времени, ч			
		0,1	10	100	500
Ортогональная укладка					
0	50	0,268	0,286	0,291	0,297
	70	0,505	0,556	0,556	0,572
	90	0,736	0,784	0,806	0,821
90	50	0,324	0,329	0,336	0,442
	70	0,554	0,563	0,567	0,634
	90	0,709	0,732	0,740	0,779
Конструктивная укладка					
0	50	0,063	0,077	0,082	0,137
	70	0,073	0,08	0,091	0,154
	90	0,121	0,129	0,146	0,154

Полученные данные подтверждают работоспособность углепластика ВКУ-51 в длительном временном интервале при приложении нагрузки, близкой к максимально допустимой. Это позволит изготавливать из него несущие конструкции, надежно воспринимающие нагрузки продолжительное время.

Помимо механического нагружения, на конструкцию влияют такие факторы внешней среды, как знакопеременные температуры, тепловлажностное воздействие и др. [20, 27–29]. В связи с этим для оценки влияния эксплуатационных факторов на свойства исследуемого ПКМ образцы углепластика экспонировали в различных средах.

Важнейшим требованием к ПКМ, предназначенным для использования в строительной отрасли, является устойчивость к химически агрессивным средам. Это обусловлено тем, что различные бетоны и строительные смеси на их основе обладают высоким уровнем щелочности неотвержденного раствора на протяжении всего времени, предшествующего отверждению. Их активная кислотность (рН) колеблется в пределах от 11,8 до 13,8 [1, 11]. Такие значения рН характерны для сильнощелочных водных растворов, например 0,1 М раствора NaOH. При нахождении ПКМ в такой среде возможно протекание реакций щелочного гидролиза в молекулярных фрагментах, формирующих полимерную сетку отвержденного связующего. В результате при недостаточной химической устойчивости полимерной матрицы может происходить ее разрушение с последующим выходом из строя оболочки из ПКМ. Поэтому для подтверждения работоспособности углепластика ВКУ-51 в качестве несъемной опалубки образцы экспонировали в щелочном растворе (рН = 13) в течение 7 сут. Кроме того, образцы исследованы после выдержки в тепловлажностных условиях и в воде при температуре 60 °С в течение 60 сут.

Результаты исследований образцов углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты испытаний на статический изгиб и термомеханические свойства образцов углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой после тепловлажностного старения и воздействия щелочной водной среды (рН = 13)

Вид испытания	Температура стеклования, °C	Влагопоглощение, %	Прочность при изгибе, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	
			при температуре, °C			
			20	60	20	60
В исходном состоянии	104	–	<u>325–530</u> 415	<u>335–345</u> 340	<u>50–66</u> 53	<u>40–46</u> 43
Водный раствор (pH = 13) при температуре 60 °C	103 (99)	–	369 (89)	291 (86)	49 (94)	44 (96)
Тепловлажностное старение (T = 60 °C, φ = 85 %)	102 (98)	0,33	315 (76)	288 (85)	47 (90)	44 (96)
Вода при температуре 60 °C	102 (98)	0,61	311 (75)	257 (76)	47 (90)	43 (93)
Примечание. В числителе приведен диапазон значений, в знаменателе – среднее арифметическое значение; в скобках указан уровень сохранения характеристик по сравнению с показателями исходных образцов (%).						

В условиях тепловлажностного старения и воздействия щелочных водных растворов, имитирующих по уровню рН бетонные смеси, происходит незначительное снижение термомеханических и физико-механических характеристик углепластика ВКУ-51. Температура стеклования образцов практически не изменяется (уровень сохранения показателя $\sim(98–99)$ %). В то же время уровень сохранения прочности при изгибе образцов ПКМ, прошедших тепловлажностные испытания, составляет от 75 до 89 % по отношению к значениям прочности исходных отвержденных образцов углепластика ВКУ-51 с конструктивной укладкой. Следует отметить, что для такой высокой стабильности физико-механических свойств отвержденных образцов углепластика ВКУ-51 характерны незначительные показатели влагопоглощения: 0,61 % – в воде при $T = 60$ °С и 0,33 % – при $T = 60$ °С и $\phi = 85$ %.

Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 с ортогональной укладкой на изгиб при температуре 20 °С после выдержки в различных средах приведены в табл. 9, а изменение массы – на рис. 7.

Уровень сохранения прочностных характеристик близок к 100 %, причем их изменение после выдержки при температуре как 60, так и 80 °С носит нелинейный характер. В некоторых случаях наблюдается улучшение характеристик, что в совокупности с увеличением температуры стеклования свидетельствует об образовании более прочной сшивки макромолекул полимерной матрицы в результате прохождения реакций доотверждения и старения. Оценивая полученные значения, можно констатировать, что воздействие повышенных температур не оказывает негативного влияния на углепластик. Значительного изменения массы образцов после выдержки при разных температурах не выявлено.

Результаты ускоренных тепловлажностных испытаний показали, что характеристики образцов после экспозиции снизились на <25 %, что является хорошим показателем устойчивости углепластика к воздействию климатических факторов [29–33]. При этом максимальное снижение показателей (24 %) выявлено после выдержки в воде при температуре 20 °С. В случае длительной тепловлажностной выдержки при $T = 60$ °С, $\phi = 85$ % произошло увеличение прочности при изгибе, что объясняется упрочнением структуры ПКМ вследствие воздействия повышенных температур и сшивки макромолекул матрицы в материале.

Таблица 9

**Результаты испытаний при температуре 20 °С образцов углепластика ВКУ-51
с ортогональной укладкой после выдержки в различных средах**

Условия экспозиции	Продолжительность выдержки, ч	Предел прочности при изгибе, МПа	Температура стеклования, °С
$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	500	650 (98)	—
	1000	661 (100)	
	1500	719 (100)	
	2000	648 (98)	112 (100)
$T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	100	661 (100)	—
	2000	678 (100)	114 (100)
$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$	672	565 (85)	—
	1344	525 (79)	
	2016	508 (77)	
$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 98\%$, споры грибов*	672	540 (81)	—
	1344	547 (83)	
	2016	553 (83)	
$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 85\%$	672	538 (81)	—
	1344	540 (81)	106 (100)
Камера тропического климата	672	580 (87)	—
	1344	590 (89)	109 (100)
	2016	544 (82)	
Вода при температуре 20 °С	672	503 (76)	103 (99)
Бензин марки АИ-92		610 (92)	—
Дизельное топливо марки Л		601 (92)	
Моторное масло вязкостью, мм ² /с: 4–8 20–24	672	590 (89)	—
		555 (84)	

Примечание. В скобках указан уровень сохранения характеристик по сравнению с показателями исходных образцов (%).

* Степень поражения грибами образцов при любой продолжительности выдержки составила 0 баллов.

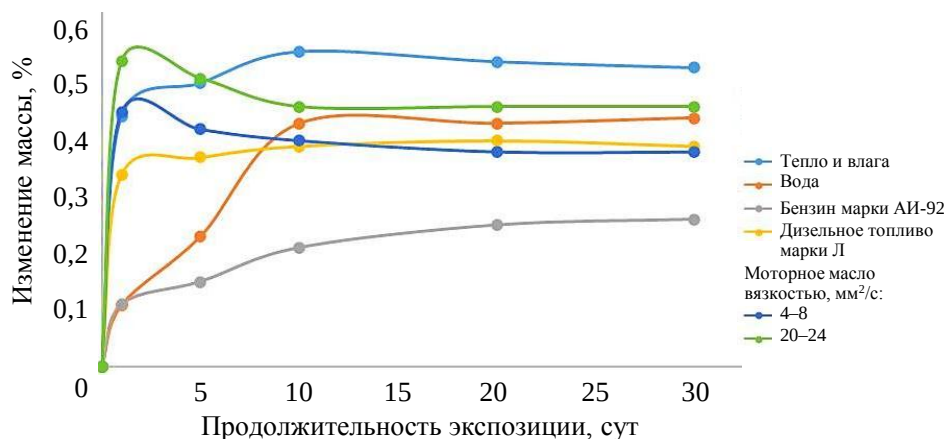


Рис. 7. Зависимости изменения массы образцов углепластика ВКУ-51 с ортогональной укладкой от продолжительности экспозиции в различных средах

Дополнительно исследовано влияние тепловлажностных условий на предел прочности при изгибе при повышенной и пониженной температурах (табл. 10).

Представленные данные свидетельствуют о хорошем уровне сохранения свойств углепластика после экспозиции в тепловлажностных условиях и подтверждают его высокую надежность в ожидаемых условиях эксплуатации аэрокосмических элементов.

Таблица 10

**Результаты испытаний на изгиб после тепловлажностных испытаний
при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\%$**

Температура испытания, $^{\circ}\text{C}$	Предел прочности при изгибе, МПа		
	в исходном состоянии	после экспозиции в тепловлажностных условиях продолжительностью, мес.	
		1	2
–60	<u>540–800</u> 676	630 (93)	700 (100)
+20	<u>540–730</u> 663	538 (81)	540 (81)
+60	<u>440–610</u> 523	482 (92)	414 (79)

Примечание. В числителе приведен диапазон значений, в знаменателе – среднее арифметическое значение; в скобках указан уровень сохранения характеристик по сравнению с показателями исходных образцов (%).

Установлено, что выдержка в воде и тепловлажностных условиях оказала наиболее существенное влияние на прочностные характеристики исследуемого углепластика (уровень сохранения показателей $\sim 76\%$). Изменение массы при выдержке не превысило $0,56\%$ (в тепловлажностных условиях при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\%$). Полученные данные свидетельствуют о незначительном влиянии автомобильных горюче-смазочных материалов (бензин марки АИ-92, дизельное топливо марки Л и моторные масла разной вязкости) на углепластик ВКУ-51, что позволяет использовать его для изготовления конструкций, применяемых при строительстве автодорожных объектов.

Заключения

По совокупности исследованных упруго-прочностных характеристик при разных видах нагружения подтверждена работоспособность углепластика ВКУ-51 в интервале температур от -60 до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уровень сохранения упруго-прочностных характеристик составляет $\geq 71\%$.

Установлено, что для создания эффекта обоймы в арочной трубобетонной конструкции углепластик должен иметь модуль упругости при растяжении ≥ 40 ГПа, прочность при растяжении должна составлять ≥ 500 МПа. Выявлена зависимость изменения упруго-прочностных характеристик при растяжении углепластика от угла ориентации армирующего наполнителя. Установлено, что для достижения требуемых прочностных характеристик ПКМ и создания эффекта обоймы в арочной трубобетонной конструкции необходимо обеспечить угол армирования углепластика < 40 градусов.

Подтверждена стойкость исследованного углепластика к внешним воздействующим факторам: щелочной среде, тепловлажностной, микологической и влажной среде, воде, автомобильным горюче-смазочным материалам (бензин марки АИ-92, дизельное топливо марки Л и моторные масла разной вязкости).

Таким образом, всесторонние исследования углепластика ВКУ-51 подтверждают возможность изготовления из него несущих конструкций, усиливающих бетонное основание сооружений, работоспособных в интервале температур от -60 до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и стойких к воздействию факторов окружающей среды.

Получены положительное заключение и техническое свидетельство № 5012-16 от федерального автономного учреждения «Федеральный центр нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве» (ФАУ «ФЦС»), подтверждающее возможность применения углепластика ВКУ-51 в строительстве.

Благодарность

Авторы считают своим долгом отметить вклад **А.Е. Раскутина** в постановку и осуществление научного руководства НИОКР шифра «Арка», на основании результатов которой написана данная статья.

Александр Евгеньевич Раскутин (1975–2020) – выпускник МАТИ им. К.Э. Циолковского, к.т.н. Работал в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ с 1998 по 2020 г. Начальник лаборатории, начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки». Научное направление деятельности – высокотемпературные углепластики, технологии и применение ПКМ в конструкции планеров летательных аппаратов. Организатор создания при лаборатории Центра компетенций.

Список источников

1. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Раскутин А.Е. и др. Полимерные композиционные материалы для применения в строительной индустрии // OpenScience 2021: сб. тез. VIII Всерос. молодежного научного форума. Гатчина, 2022. С. 124.
2. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). С. 22–33. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.02.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
3. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфирсы. М.: Химия, 1977. 232 с.
4. Огмрцян А.Р., Гусева М.А. Исследование влияния модификаторов на свойства эпоксивинилэфирной композиции, отверждаемой по механизму радикальной полимеризации // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. № 1-2 (29). Ст. 9. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 21.02.2025).
5. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Григорьева К.Н. Исследование влияния природы модифицирующих добавок на реологические и термомеханические характеристики фотополимерной композиции на основе эпоксивинилэфирной смолы // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40.
6. Михалдыкин Е.С. Применение трубобетонных конструкций с оболочкой из полимерных композиционных материалов при строительстве малых мостов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2021. 111 с.
7. Строительное материаловедение: учеб. пособие / под общ. ред. В.А. Невского. 3-е изд., доп. и перераб. Ростов н/Д: Феникс, 2010. 588 с.
8. Okano M., Sugimoto K., Saito H. et al. Effect of the braiding angle on the energy absorption properties of a hybrid braided FRP tube // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L. 2005. Vol. 219. No. 1. P. 59.
9. Евдокимов А.А. Полимерный композиционный материал с формообразованием при температурах до 40 °С: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2022. 116 с.
10. Erber A., Birkefeld K., Drechsler K. The influence of braiding configuration on damage tolerance of drive shafts // SAMPE EUROPE 30-th International Jubilee Conference and Forum. Paris, 2010. P. 364–371.
11. Ежов В.Б. Технология бетона, строительных изделий и конструкций. Екатеринбург, 2014. 206 с.
12. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Ал.Ал. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.
13. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
14. Румянцев А.Ф. Свойства конструкционных углепластиков, состав, структура армирования: дис. ... д-ра техн. наук. М., 2002. 113 с.
15. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.

16. Старцев В.О. Старение полимерных композиционных материалов в морской воде (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). С. 148–170. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.02.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-148-170.
17. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
18. Бунаков В.А., Головкин Г.С., Машинская Г.П. и др. Армированные пластики / под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. М.: Изд-во МАИ, 1997. 404 с.
19. Hrulkov A.V., Dushin M.I., Popov Yu.O., Kogan D.I. Researches and development autoclave and out-of-autoclave technologies of formation of PCM. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 292–301.
20. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4. С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
21. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д. и др. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. № 4. С. 36–46.
22. 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). С. 70–80. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.02.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
23. Евдокимов А.А., Ильичев А.В., Михалдыкин Е.С. Растяжение анизотропных слоистых полимерных композиционных материалов на основе углеродных преформ с биаксиальным плетением // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. № 7. С. 72–79.
24. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 232 с.
25. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ*. 2013. № 4. Ст. 9. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2025).
26. Алфутов Н.А., Болотин В.В., Васильев В.В. и др. Композиционные материалы: справочник. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
27. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 412–423.
28. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытия в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М., 2018. 297 с.
29. Старцев В.О., Велевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). С. 64–76. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
30. 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.
31. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). С. 110–118. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
32. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее разрушения в условиях изгиба // *Вопросы материаловедения*. 2016. № 3 (87). С. 104–114.
33. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). С. 128–136. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.

References

1. Evdokimov A.A., Petrova A.P., Raskutin A.E. et al. Polymer composite materials for use in the construction industry. *OpenScience 2021: Collection of abstracts of the VIII All-Rus. youth scientific forum*. Gatchina, 2022, p. 124.
2. 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), pp. 22–33. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 21, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
3. Sedov L.N., Mikhailova Z.V. *Unsaturated polyesters*. Moscow: Khimiya, 1977, 232 p.
4. Ogmrcyan A.R., Guseva M.A. Research of the effect of modifiers on the properties of an epoxy vinyl ester composition cured by the radical polymerization mechanism. *Novosti materialovedeniia. Nauka i tekhnika*, 2018, no. 1-2 (29), paper no. 9. Available at: <http://materialsnews.ru> (accessed: February 21, 2025).
5. Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Gurevich Ya.M., Grigoreva K.N. Research of the influence of the modifying additives nature on the rheological and thermomechanical properties of a photopolymer composition based on epoxy vinyl ester resin. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40.
6. Mikhaldykin E.S. *Application of Tube-Concrete Structures with a Shell Made of Polymer Composite Materials in the Construction of Small Bridges*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2021, 111 p.
7. *Construction Materials Science: Textbook*. Ed. V.A. Nevsky. 3rd ed., add. and rev. Rostov-on-Don: Phoenix, 2010, 588 p.
8. Okano M., Sugimoto K., Saito H. et al. Effect of the braiding angle on the energy absorption properties of a hybrid braided FRP tube. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L*, 2005, vol. 219, no. 1, p. 59.
9. Evdokimov A.A. *Polymer composite material with shaping at temperatures up to 40 °C*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2022, 116 p.
10. Erber A., Birkefeld K., Drechsler K. The influence of braiding configuration on damage tolerance of drive shafts. *SAMPE EUROPE 30-th International Jubilee Conference and Forum*. Paris, 2010, p. 364–371.
11. Yezhov V.B. *Technology of Concrete, Building Products and Structures*. Ekaterinburg, 2014, 206 p.
12. *Polymer Composite Materials: Structure, Properties, Technology*. Ed. St. Petersburg: Profession, 2008, 557 p.
13. Kerber M.L., Vinogradov V.M. *Polymer Composite Materials: Structure, Properties, Technology*. St. Petersburg: Profession, 2009, 560 p.
14. Rumyantsev A.F. *Properties of Structural Carbon Fiber Reinforced Plastics, Composition, Reinforcement Structure*: thesis, Dr Sc. (Tech.). Moscow, 2002, 113 p.
15. Kablov E.N. *The Role of Fundamental Research in the Creation of New Generation Materials*. Reports XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
16. Startsev V.O. The degradation of polymer composite materials in seawater (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), pp. 148–170. URL: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 21, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-148-170.
17. Mikhailin Yu.A. *Structural polymer composite materials*. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2008, 822 p.
18. Bunakov V.A., Golovkin G.S., Mashinskaya G.P. et al. *Reinforced plastics*. Ed. G.S. Golovkin, V.I. Semenov. Moscow: MAI Publ. House, 1997, 404 p.
19. Hrulkov A.V., Dushin M.I., Popov Yu.O., Kogan D.I. Researches and development autoclave and out-of-autoclave technologies of formation of PCM. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 292–301.
20. Kablov E.N., Startsev O.V. The basic and applied research in the field of corrosion and ageing of materials in natural environments (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 4 (37), pp. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

21. Kablov E.N., Kirillov V.N., Zhirnov A.D. et al. Centers for climatic testing of aviation PCM. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2009, no. 4, pp. 36–46.
22. 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), pp. 70–80. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
23. Evdokimov A.A., Ilyichev A.V., Mikhaldykin E.S. Stretching of anisotropic layered polymer composite materials based on carbon preforms with biaxial weaving. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2016, no. 7, pp. 72–79.
24. Gunyaev G.M. *Structure and Properties of Polymer Fiber Composites*. Moscow: Khimiya, 1981, 232 p.
25. Sokolov I.I., Raskutin A.E. Carbon plastics and fibreglasses of new generation. *Trudy VIAM*, 2013, no. 4, paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 11, 2025).
26. Alfutov N.A., Bolotin V.V., Vasiliev V.V. et al. *Composite materials: a reference book*. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 512 p.
27. Kirillov V.N., Startsev O.V., Efimov V.A. Climatic firmness and damageability of polymeric composite materials, problems and solutions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 412–423.
28. Startsev V.O. *Climatic resistance of polymer composite materials and protective coatings in a moderately warm climate*: thesis, Dr Sc. (Tech.). Moscow, 2018, 297 p.
29. 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), pp. 64–76. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
30. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive prepregs*: textbook. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
31. Startsev V.O., Plotnikov V.I., Antipov Yu.V. Reversible influence of moisture on the mechanical properties of PCM after weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), pp. 110–118. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
32. Deev I.S., Kurshev E.V., Lonskiy S.L., Zhelezina G.F. The influence of long-term climatic aging on the surface microstructure of epoxy organoplastics and the nature of its destruction under bending conditions. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 3 (87), pp. 104–114.
33. Evdokimov A.A., Petrova A.P., Pavlovskiy K.A., Gulyaev I.N. The influence of climatic ageing on the properties of PCM-based epoxy resin systems. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), pp. 128–136. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 11, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.

Информация об авторах

Евдокимов Антон Андреевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ерасов Владимир Сергеевич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Каблов Евгений Николаевич, д.т.н., профессор, академик РАН

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

Information about the authors

Anton A. Evdokimov, Deputy Head of Laboratory for Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir S. Erasov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeniy N. Kablov, Doctor of Sciences (Tech.), Professor, Academician of RAS

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

Статья поступила в редакцию 19.08.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.09.2025.

The article was submitted 19.08.2025; approved and accepted for publication after reviewing 22.09.2025.

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123

ПРЕКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПУТЕМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ*

Часть 2. Состав и способы получения фотоотверждаемой полимерной прекерамической композиции

А.В. Бутузов¹

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

Аннотация. Во второй части статьи рассмотрены составы и способы получения фотоотверждаемых полимерных прекерамических композиций для изготовления керамики по технологии фотополимеризации в ванне. Рассмотрены основные типы фотоотверждаемых кремнийорганических полимеров, активных разбавителей, фотoinициаторов и специальных добавок. Приведены механизмы радикальной и катионной фотополимеризации фотоотверждаемых полимерных прекерамических композиций. Обозначено влияние введения в состав композиции наполнителя на свойства керамики.

Ключевые слова: прекерамические полимеры, фотополимеризация в ванне, полиорганосилоксаны, полиорганокarbосиланы, полиорганосилазаны, фотоотверждаемые полимерные прекерамические композиции, керамика на основе полимерных прекурсоров

Для цитирования: Бутузов А.В. Прекерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 2. Состав и способы получения фотоотверждаемой полимерной прекерамической композиции // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 102–123. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123.

Scientific article

PRECERAMIC POLYMERS FOR THE PRODUCTION OF CERAMIC PRODUCTS BY VAT PHOTOPOLYMERIZATION Part 2. Composition and methods of obtaining photo-curable polymer preceramic compounds

A.V. Butuzov¹

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 second part of the review examines the compositions and methods for obtaining photocurable polymer pre-ceramic compositions for the manufacture of ceramics using vat photopolymerization. The main types of photocurable organosilicon polymers, active diluents, photoinitiators, and special additives are considered. The mechanisms of radical and cationic photopolymerization of photocurable polymer pre-ceramic compositions are presented. The effect of filler addition into the composition on the properties of ceramics is indicated.

Keywords: preceramic polymers, vat photopolymerization, polyorganosiloxanes, polyorganocarbosilanes, polyorganosilazanes, photo-curable polymer preceramic compounds, polymer derived ceramics

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 3 (145), 2025.

For citation: Butuzov A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 2. Composition and methods of obtaining photo-curable polymer preceramic compounds. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 102–123. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123.

Введение

Постоянно растущий спрос на все более эффективные и мощные двигатели для самолетов и космических аппаратов, которые должны работать в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокие температуры, высокие скорости и агрессивные среды, стимулирует разработку новых перспективных керамических материалов и технологий их изготовления [1, 2]. Среди всех доступных методов получения современных керамических материалов предлагается наиболее удобный и легко адаптированный путь изготовления керамики желаемого состава и формы с помощью пиролиза предкерамических элементоорганических полимеров. Изготовление керамики из полимерных предкерамических прекурсоров имеет множество преимуществ по сравнению с традиционными методами получения керамических материалов [3]. К таким преимуществам можно отнести их низкотемпературную обработку, возможность варьировать в широком диапазоне состав керамики, простоту формования и возможность получения на их основе широкого спектра продуктов, таких как покрытия, монолитные и пористые изделия, волокна, высокотемпературные клеи и т. д.

Появление технологий аддитивного производства, также известных как трехмерная 3D-печать, способных производить детали с индивидуальной формой и термомеханическими свойствами, открыло путь к изготовлению сложных изделий [4, 5]. Данные технологии, более продвинутые в производстве металлических и полимерных материалов, возможно применять и в случае керамических материалов. Большинство обзоров по изготовлению материалов из керамики были сосредоточены на широко известных методах печати керамическими композициями (пастами или суспензиями) с помощью керамических частиц и фотоотверждаемых полимерных композиций с последующим выжиганием органической составляющей и спеканием в готовые керамические изделия [6]. Данная категория 3D-печати нашла коммерческое применение в нескольких областях техники, таких как литье по выплавляемым моделям, стоматология, химическая инженерия, и по оценкам специалистов значительно вырастет в своей рыночной стоимости (до 400 млн долл.) к 2032 г. [7]. Благодаря преимуществам аддитивных технологий для индивидуального изготовления новых геометрических форм, таких как решетчатые структуры, методы аддитивного производства керамики открывают возможность для производства новых, легких и упрочненных керамических материалов – например, таких как искусственные магнито/диэлектрические материалы.

Совмещение аддитивной технологии фотополимеризации в ванне (VP) и технологии получения керамики из предкерамических полимеров обеспечивает (по сравнению с 3D-печатью керамическими пастами и суспензиями) ряд преимуществ при формировании 3D-объектов, контроле над микроструктурой и составом керамического материала, а также при создании сложной многоэлементной керамики. В частности, большинство фотоотверждаемых полимерных предкерамических композиций (ФППК) представляют собой жидкие смеси полимеров или дисперсии, которые позволяют легко формировать их в 3D-детали. Более тщательный контроль над микроструктурой и общим составом керамики достигается благодаря выбору структуры предкерамического полимера и подбора состава ФППК. Более того, возможно получать сложную композитную керамику – например, бинарного (SiC , Si_3N_4 , SiO_2), трех- и четырехкомпонентного (SiOC , SiCN , Ca_2SiO_4 , MgSiO_4 , CaSiO_3 , ZrOC , SiBCN , SiBOC , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и др.) составов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» и 14. «Высокотемпературные керамические и керамоподобные материалы» комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)».

Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции

Одним из важнейших этапов для изготовления методами VP керамических материалов на основе полимеров-прекурсоров является процесс изготовления фотоотверждаемой полимерной предкерамической композиции (ФППК), представляющей собой многокомпонентную смесь, в состав которой в обязательном порядке входят такие компоненты, как предкерамические полимеры с достаточно высоким выходом керамики, а также фотоинициаторы. Другими возможными, но не обязательными компонентами ФППК (в зависимости от используемых предкерамических полимеров) могут быть активные и/или неактивные разбавители, светопоглотители, пеногасители, наполнители, диспергаторы, пластификаторы и др. [8].

Фотоиницирующие добавки

В зависимости от природы функциональных групп, выбранных фотополимеров в составе ФППК в процессе фотополимеризации могут проходить реакции по катионному (для гетероциклических групп) либо по радикальному (для групп с ненасыщенными $-C=C-$ связями) механизмам [9]. Изучение научно-технической литературы [7–10] показало, что большинство исследователей при изготовлении керамических материалов из полимеров-прекурсоров методом VP используют преимущественно фотоинициаторы радикального типа, что обусловлено выбором исходных компонентов с соответствующими фотоотверждаемыми группами.

Как правило, скорость и эффективность фотополимеризации зависят от интенсивности и длины волны света, экспонируемого и генерируемого методом VP [11, 12]. Инициирование фотополимеризации проходит за счет поглощения фотоинициатором или фотоиницирующей системой светового излучения (определенной длины волны), при котором они переходят в возбужденное состояние с последующим молекулярным распадом, в результате чего происходит появление свободных радикалов, приводящих к росту полимерной цепи [13]. При этом образование свободных радикалов происходит достаточно быстро, вследствие чего радикальные фотоинициаторы широко применяются в методе VP [14]. Все фотоинициаторы радикального типа разделяют на две группы в соответствии с классификацией Норриша [15]. Фотоинициаторы радикальной полимеризации I типа – химические соединения, которые способны расщепляться на радикалы при действии светового излучения соответствующей длины волны. Разрушается, как правило, самая слабая (либо одна из самых слабых) связь в молекуле. Бензилкетали являются типичными фотоинициаторами радикальной полимеризации I типа, которые способны действовать на длине волны 330–350 нм. Механизм фотоиницирования типичного представителя – фотоинициатора Omnirad 1173 – представлен на рис. 1.

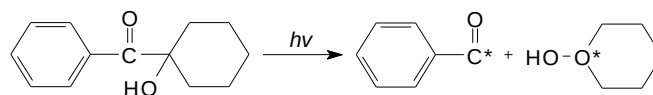


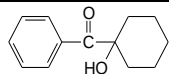
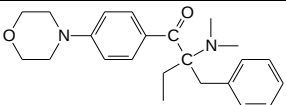
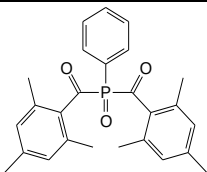
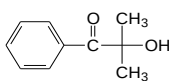
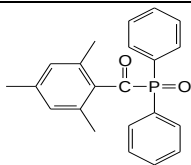
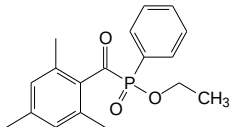
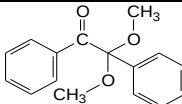
Рис. 1. Механизм фотоиницирования 1-гидроксициклогексилфенилкетона

В табл. 1 представлены другие общеизвестные бензилкетали, такие как фотоинициаторы 184, 369 и 651, которые подвергаются аналогичным стадиям фотоинициации под действием светового излучения [16].

Ацилфосфиноксиды, такие как ВАРО, ТРО и ТРО-L (табл. 1), являются другим классом радикальных фотоинициаторов I типа и чаще всего применяются для отверждения фотополимерных композиций приборами, которые способны генерировать световое излучение с большей длиной волны, – например, при использовании такого метода аддитивного производства, как цифровая обработка светом (~405 нм) [17].

Таблица 1

**Свойства и структурные формулы
наиболее применяемых фотоинициаторов I типа [12, 18, 19]**

Коммерческое название фотоинициатора	Химическое название	Структурная формула	Внешний вид при комнатной температуре	ММ, г/моль	$T_{пл}/T_{к}$, °C	Максимум поглощения в метаноле, нм
184	1-гидроксициклогексилфенилкетон		Белый порошок	204,3	(45–49)/175 при 15 мм рт. ст.	246; 280; 333
369	2-бензил-2-(диметиламино)-1-[4-(морфолинил)фенил]-1-бутанон		Желтый порошок	366,5	(110–114)/–	233; 324
819	Бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид		Светло-желтый порошок	418,5	(127–133)/–	295; 370
1173	2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанол		Прозрачная светло-желтая жидкость	164,2	4/(80–81)	245; 280; 331
ТРО	2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфиноксид		Светло-желтый порошок	348,4	(88–92)/–	295; 368; 380; 393
ТРО-L	Этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат		Светло-желтая жидкость	316,4	(144–147)/456	230; 275; 370
651	α,α -диметокси- α -фенилацетофенон		Светло-желтый порошок	256,3	(64–67)/–	250; 340

Примечание. ММ – молекулярная масса; $T_{пл}$ – температура плавления; $T_{к}$ – температура кипения.

Радикальные фотоинициаторы II типа – двухкомпонентные фотоиницирующие системы, которые состоят из фотосенсибилизатора (молекулы, способной поглощать световое излучение в заданной области спектра) с соиницирующей добавкой (синергистом). Механизм формирования радикалов фотоинициаторов II типа представлен на рис. 2.

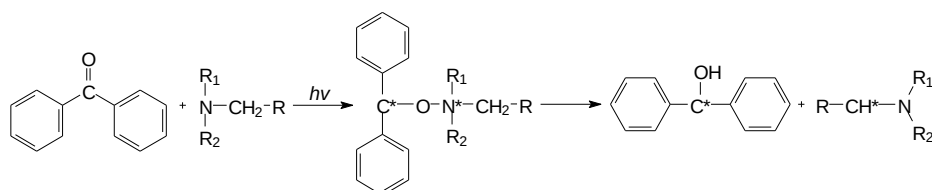
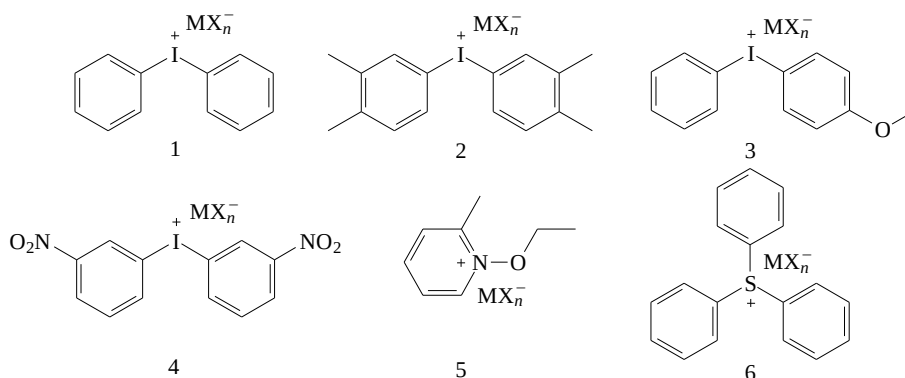


Рис. 2. Механизм фотоиницирования бензофенона – фотоинициатора II типа

При воздействии светового излучения молекула синергиста передает атом водорода молекуле сенсibilизатора, находящейся в возбужденном состоянии, в результате чего происходит образование иницирующего радикала. Третичные амины, содержащие хотя бы один алкильный заместитель, представляют собой наиболее часто используемые соединения, выступающие в качестве синергистов для фотоинициаторов II типа [20]. Они взаимодействуют с молекулами сенсibilизатора путем передачи электрона от амина к кетону с последующим переносом протона от катиона аминного радикала к анионному радикалу инициатора. Самая последняя стадия – лимитирующая в процессе, а обратный перенос электрона является в данном случае конкурирующей реакцией. Другие радикальные фотоинициаторы II типа (табл. 2) проходят похожие реакции фотоиницирования под действием источника света – например, фотоинициаторы PBZ, BMS, DETX и др. [16].

Фотополимеризация по катионному механизму впервые проведена в 1970-х гг. в первую очередь с целью нивелировать недостатки фотоинициаторов радикального типа. Катионная фотополимеризация (в отличие от радикальной) не чувствительна к ингибированию процесса кислородом и может проводиться на воздухе, но более чувствительна к влаге. Чаще всего используемыми в иницирующих катионную полимеризацию фотоиницирующих системах являются ониевые соли с ненуклеофильными противоионами (BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-) (рис. 3) [21].



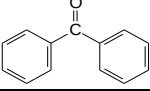
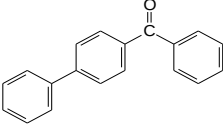
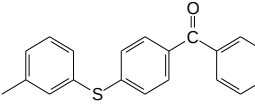
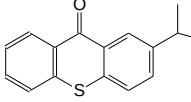
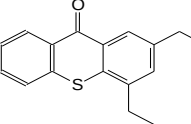
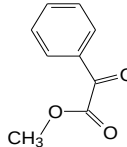
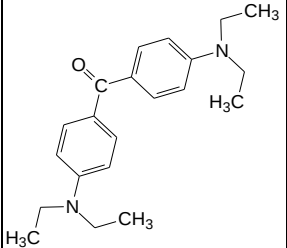
где MX_n^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-
Соли диарилйодония (структуры 1–4), трифенилсульфония (структура 5)
и N-этокси-2-метилпиридиния (структура 6)

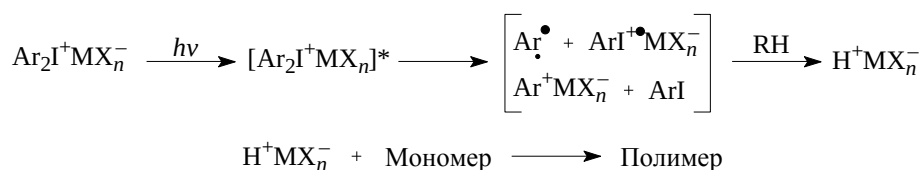
Рис. 3. Химические структуры катионных фотоинициаторов

Эти соединения отличаются термической стабильностью, но под влиянием ультрафиолетового излучения подвергаются прямому фотолизу. Происходит это через гетеролитический или гомолитический разрыв связи, в результате чего образуется смесь катионов, катион-радикалов и интермедиатных радикалов. Если применять ониеые соединения вместе с донорами водорода, эффект действия иницирования катионной фотополимеризации существенно возрастает. Это становится возможным благодаря формированию кислоты Бренстеда, которая действует как основной инициатор катионной полимеризации (рис. 4) [22, 23]. Однако у применения ониеивых солей есть существенный недостаток: основная полоса поглощения этих фотоинициаторов расположена посередине диапазона ультрафиолетового спектра. Из-за этого иницирования катионной полимеризации видимым светом не происходит. Для того чтобы переместить поглощение в более длинноволновую область света, ониеивые фотоинициаторы используют совместно с радикальными [24, 25]. Фотолиз ониеивых солей, сенсibilизированный таким образом, часто используется при фотоиницировании катионной полимеризации в более длинноволновом диапазоне. Считается, что это эффективный способ для получения фотоиницирующих систем, которые способны запускать реакции катионной полимеризации в видимом диапазоне света.

Таблица 2

**Свойства и структурные формулы
наиболее применяемых фотоинициаторов II типа [13, 15, 26]**

Коммерческое название фотоинициатора	Химическое название	Структурная формула	Внешний вид при комнатной температуре	ММ, г/моль	T_n/T_k , °C	Максимум поглощения в метаноле, нм
BP	Бензофенон		Белый порошок	182,2	48,1/305,4	354
PBZ	4-фенилбензофенон		Белый порошок	258,3	(99–103)/–	285
BMS	4-(4-метилфенилтио)-бензофенон		Белый порошок	304,4	(75–85)/–	252; 325
ITX	2-изопропилтиоксантон		Светло-желтый порошок	254,3	72/–	255; 383
DETX	2,4-диэтилтиоксантон		Светло-желтый порошок	268,4	(71–74)/–	261; 385
MBF	Метилвый эфир фенилглиоксиловой кислоты		Жидкость желтого цвета	164,2	–/246	255; 325
EMK	4,4'-бис(диэтиламино)-бензофенон		Желтый порошок	324,5	94–96	248; 374



где RH – донор водорода; MX_n^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-

Рис. 4. Фотолиз ониевых солей в присутствии доноров водорода с формированием иницирующей катионную полимеризацию частицы

Описанные ранее методы создания предкерамических трехмерных объектов базируются на применении подхода однофотонной полимеризации под влиянием ультрафиолетового света. В таких процессах излучение, инициирующее реакцию, полностью поглощается компонентами ФППК в слое материала определенной толщины. Следовательно, трехмерная структура создается только послойно из этих двумерных слоев.

Альтернативой является аддитивная технология с использованием двухфотонной полимеризации (TRP – Two-photon polymerization). Этот метод предполагает использование двухфотонного механизма активации молекул фотоинициатора, что дает возможность создавать 3D-объекты не послойно, а поточно в объеме ФППК. Благодаря этому можно создавать один компонент изделия в одной области рабочего объема ФППК и независимо – другой компонент в другой области. При TRP длина волны фотоиницирующего ультрафиолетового излучения вдвое больше, чем длина волны «работающей» полосы поглощения инициатора. Если инициатор поглощает свет при длине волны 400 нм, то требуемое активирующее излучение для запуска двухфотонных процессов находится при длине волны 800 нм. Композиции, используемые в TRP, не поглощают это излучение по однофотонному механизму, но при создании высокой плотности светового потока возможно возбуждение компонентов по механизму двухфотонного поглощения.

Традиционно в методах TRP применяются композиции, отверждающиеся по радикальному механизму. В настоящее время известно множество фотоинициаторов двухфотонной фотополимеризации, применяемых в процессах TRP. С наиболее перспективными типами радикальных фотоинициаторов, используемых в технологии двухфотонной фотополимеризации, можно подробно ознакомиться в обзорных статьях [18, 27]. При этом отметим, что ранее рассмотренные коммерческие однофотонные фотоинициаторы типов I и II применяются и для инициирования двухфотонных процессов. Хотя их значения сечения сечения двухфотонного поглощения довольно низкие и составляют от 4 до 28 GM (в единицах Гепперт–Майер), данные фотоинициаторы часто упоминаются в научно-технической литературе [18]. Так, авторами работ [28, 29] для получения SiOC-керамики в процессе двухфотонной полимеризации ФППК использовались такие фотоинициаторы, как бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид и 4,4'-бис(диэтиламино)-бензофенон.

Активные разбавители

Многие коммерчески доступные предкерамические полимеры (например, Ceraset PSZ20, Starfire's SMP-10 и SPR-212) имеют в своем составе винильные или аллильные функциональные группы, способные к реакциям термо- и фотополимеризации. Термическое отверждение данных полимеров традиционно использовалось в сочетании с различными методами формования для получения керамических материалов или покрытий [30]. Однако скорость реакции радикальной фотополимеризации винильных и аллильных функциональных групп недостаточна для отверждения предкерамических полимеров по технологии VP. Реакционная способность фотоотверждаемых функциональных групп от более к менее реакционноспособным снижается в следующем ряду: акрилатные > метакрилатные > винильные > аллильные. Кроме того, в некоторых случаях высокая вязкость кремнийорганических полимеров, а также использование керамических наполнителей пропорционально приводит к высокой вязкости ФППК, вследствие чего такая композиция становится неподходящей для процесса VP. Поэтому для снижения вязкости и ее регулирования, а также ускорения процессов фотополимеризации, в состав ФППК вводят различные активные разбавители [8, 14]. В некоторых случаях исследователи использовали в составе ФППК активные разбавители совместно с предкерамическими полимерами, не имеющими в своей структуре функциональных групп, способных к реакциям фотополимеризации [31, 32]. Таким образом, в результате фотополимеризации данных ФППК образуются взаимопроникающие полимерные структуры.

Активными разбавителями являются способные к фотополимеризации мономеры – ненасыщенные органические вещества, как правило, небольшой молекулярной массы и малой вязкости [14]. Они выступают в качестве растворителя или разбавителя для остальных компонентов фотоотверждаемой полимерной композиции. В табл. 3 представлены акриловые мономеры, которые наиболее часто используются в качестве активных разбавителей в процессах VP для изготовления керамики.

Таблица 3

**Свойства и структурные формулы
широко используемых в технологии ВР активных разбавителей [8]**

Индекс активного разбавителя	Химическое название	Структурная формула	f	ММ, г/моль	ρ , г/см ³	η , мПа·с	n_D^{20}
2-HEA	2-гидроксиэтилакрилат		1	116	1,01	8–10	1,445–1,45
2-HEMA	2-гидроксиэтилметакрилат		1	130	1,07	6–11	1,453
4-HBA	4-гидроксибутилакрилат		1	144	1,04	10–25	1,45–1,454
IDA	Изодецилакрилат		1	212	0,88	1–10	1,44–1,442
DPGDA	Дипропиленгликоль-диакрилат		2	250	1,046	10	1,449
BDDA	1,4-бутандиолдиакрилат		2	198	1,05	8	1,456
HDDA	1,6-гександиолдиакрилат		2	226	1,01–1,03	5–10	1,45–1,457
DEGDA	Диэтиленгликоль-диакрилат		2	214	1,12	12	1,463
TEGMA	Триэтиленгликольди-метакрилат		2	286	1,07–1,09	5–30	1,461
TTEGDA	Тетраэтиленгликоль-диакрилат		2	302	1,11	5–30	1,465
PEGDA	Полиэтиленгликоль-диакрилат (200–400)		2	308–508	1,11–1,12	15–65	1,46–1,467
TMPTA	Триметилпропан-триакрилат		3	296	1,11	80–140	1,474
TMPEТА	Этоксированный триметилпропан-триакрилат		3	693	1,10–1,11	60–120	1,471
Di-TMPTA	Дитриметилпропан-тетраакрилат		4	467	1,10–1,15	350–800	1,479
PETA	Пентаэритрит-тетраакрилат		4	352,3	1,1–1,3	100–200	1,484

Примечание. ММ – молекулярная масса; f – количество функциональных групп; ρ – плотность при 25 °С; η – динамическая вязкость при 25 °С; n_D^{20} – показатель преломления.

Как правило (но бывают и исключения за счет других структурных факторов), с уменьшением функциональности акрилатных активных разбавителей, используемых в ФППК, снижаются вязкость системы и скорость отверждения под действием ультрафиолетового излучения, повышаются адгезия и гибкость «зеленого» изделия, а также остаточное количество неотвержденного мономера (рис. 5).



Рис. 5. Характерное изменение свойств образующегося сополимера в зависимости от функциональности акрилатных разбавителей

Акриловые мономеры, вступая в реакцию с инициаторами, легко полимеризуются под воздействием света и образуют прочную трехмерную структуру, однако у них присутствует существенный недостаток – склонность к образованию большой усадки после отверждения [19]. Фотоотверждаемые (мет)акрилатные композиции способны сшиваться при относительно низкой конверсии, которая зависит от функциональности выбранных мономеров. При этом из-за быстрого желирования композиции происходит блокирование внутри полимерной сетки большого количества неотвержденного мономера. Последующая полимеризация за пределами точки гелеобразования вызывает увеличение усадочного напряжения, что приводит к деформации изделия в процессе VP [33].

Следует отметить, что вследствие низкой реакционной способности винильных и аллильных функциональных групп предкерамических полимеров, а также высокой реакционной способности функциональных групп акрилатных активных разбавителей, фотополимеризация ФППК проходит преимущественно по группам активных разбавителей и с ограниченным взаимодействием с группами предкерамических полимеров. Поэтому для быстрого и эффективного гелеобразования множество составов ФППК содержат большое количество активных разбавителей (иногда >50 % (по массе)), что существенно снижает выход керамического материала в результате пиролиза.

Характерная для акрилатных мономеров, входящих в состав ФППК, значительная усадка является не единственным проблемным моментом, с которым сталкиваются при использовании данных композиций. Существенной проблемой является реакция ингибирования радикалов кислородом, особенно в тех случаях, когда ванна в установках с данными ФППК находится в постоянном контакте с воздухом [34]. В связи с этим авторы работы [35] предложили использовать в качестве альтернативных активных разбавителей тиольные мономеры (рис. 6).

Обычно тиол-ен реакции проходят в условиях радикальной фотополимеризации. Процесс развивается по типичному цепному механизму, который включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи (рис. 7). Инициирование начинается под воздействием ультрафиолетового излучения, в результате чего появляется тиильный радикал $RS^{\bullet}$, а также другие побочные продукты. Рост цепи представляет собой двухэтапный процесс, в начале которого происходит прямое присоединение тиильного радикала через связь $C=C$ с образованием промежуточного углеродно-центрированного радикала. Затем происходит передача цепи на вторую молекулу тиола, что приводит к получению продукта присоединения тиолена с анти-Марковниковской ориентацией и образованию нового тиильного радикала. Возможные реакции обрыва цепи включают типичные механизмы радикал-радикального присоединения.

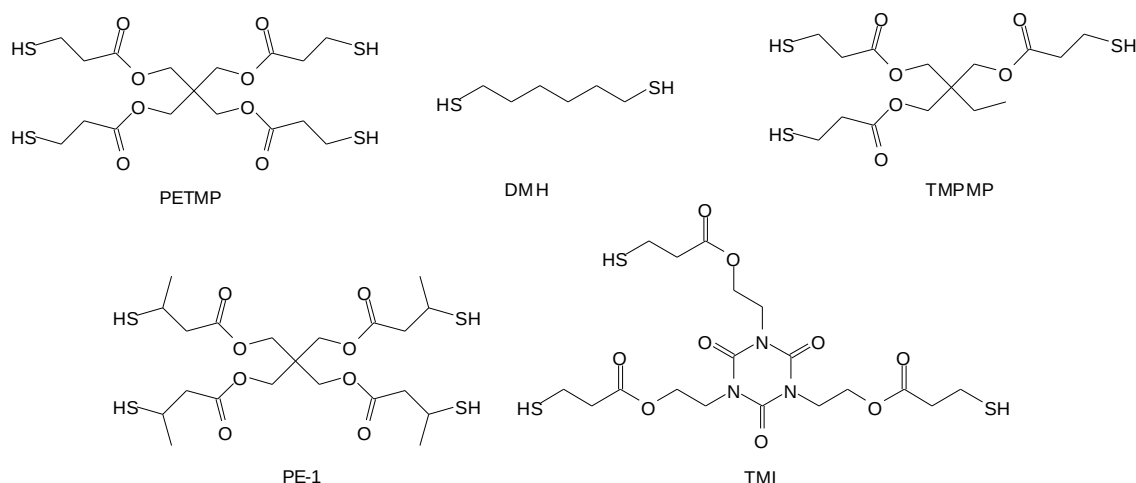
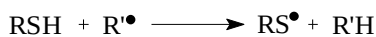
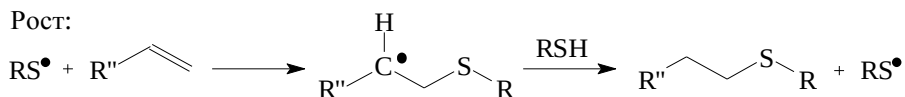


Рис. 6. Структурные формулы тиольных мономеров, используемых в аддитивном производстве

Инициирование:



Рост:



Реакции с кислородом:

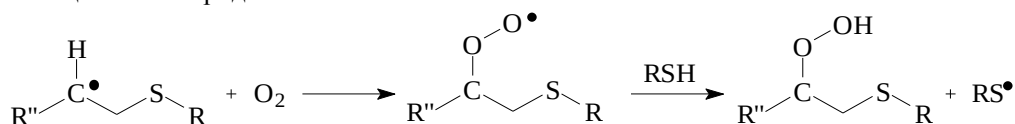


Рис. 7. Схема тиол-ен реакций

Специальные добавки

Ввод в ФППК разнообразных специальных добавок позволяет регулировать как свойства композиций, так и керамических материалов, образующихся в результате их пиролиза. Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции могут иметь в своем составе одну или несколько различных специальных добавок. Для того чтобы замедлить процесс фотоотверждения и продлить срок хранения составов, в ФППК вводят такие добавки, как ингибиторы радикалов, или стабилизаторы. Наиболее распространенными из них являются бутилгидрокситолуол (ВНТ) и монометилвый эфир гидрохинона (МЕНQ). Их структурные формулы представлены на рис. 8.

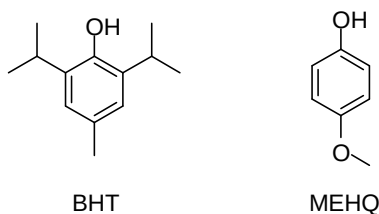


Рис. 8. Структурные формулы широко применяемых ингибиторов полимеризации

Нереакционноспособные растворители также широко используются в рецептурах керамических смол. Хотя инертные разбавители не способствуют механической прочности «зеленых» напечатанных деталей, они улучшают согласование показателей преломления, пластичности и снижают вязкость [8]. Кроме того, инертный разбавитель

1-октанол также проявляет антипенные свойства [36]. Однако очень летучие разбавители, такие как метанол и этанол, применять не рекомендуется, так как они способствуют большему короблению и растрескиванию, чем разбавители, которые разлагаются во время удаления связующего [37].

Добавление наполнителей в состав ФППК позволяет улучшить механические, термические или другие желаемые свойства керамического материала [38]. В зависимости от конкретного применения, желаемых характеристик и совместимости с предкерамическим полимером, можно использовать широкий спектр наполнителей. Различные формы наполнителей (включая порошки, пластинки, нанотрубки, рубленные и длинные волокна и т. д.) возможно добавлять в состав ФППК. Можно выделить четыре основные группы (рис. 9) [29]: пассивные наполнители, активные наполнители, спекающие добавки и жертвенные наполнители. Пассивные наполнители позволяют снизить усадку, повысить плотность керамики и контролировать наличие макродефектов, появляющихся в результате пиролиза. Их характерной особенностью является инертность к предкерамическому полимеру, керамическому остатку и атмосфере, что обеспечивает неизменность состава, массы и размера частиц наполнителя в процессе превращения композиции в керамический материал. Типичными представителями пассивных наполнителей являются порошки BN, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiC, B_4C , Al_2O_3 и Si_3N_4 . Активные наполнители, например, на основе металлов или интерметаллидов (Al, Si, Si–Al, Ti, MoSi_2 , CrSi_2 , TiSi_2) взаимодействуют с керамическим остатком предкерамического полимера, атмосферой и образующимися газообразными продуктами, в результате чего образуются новые фазы керамики. Спекающие добавки представляют собой плавкие материалы – как правило, стёкла. При воздействии высоких температур стеклянная фаза плавится или размягчается и эффективно заполняет имеющиеся поры керамического материала, что соответственно увеличивает его плотность и дополнительно защищает от процессов окисления и коррозии. Они также могут вступать в химические реакции с другими компонентами в системе, выступая в качестве активных наполнителей. В качестве жертвенных наполнителей используют различные органические соединения, которые при термическом разложении практически не оставляют углеродную фазу. Основной функцией жертвенных наполнителей является увеличение пористости керамики.

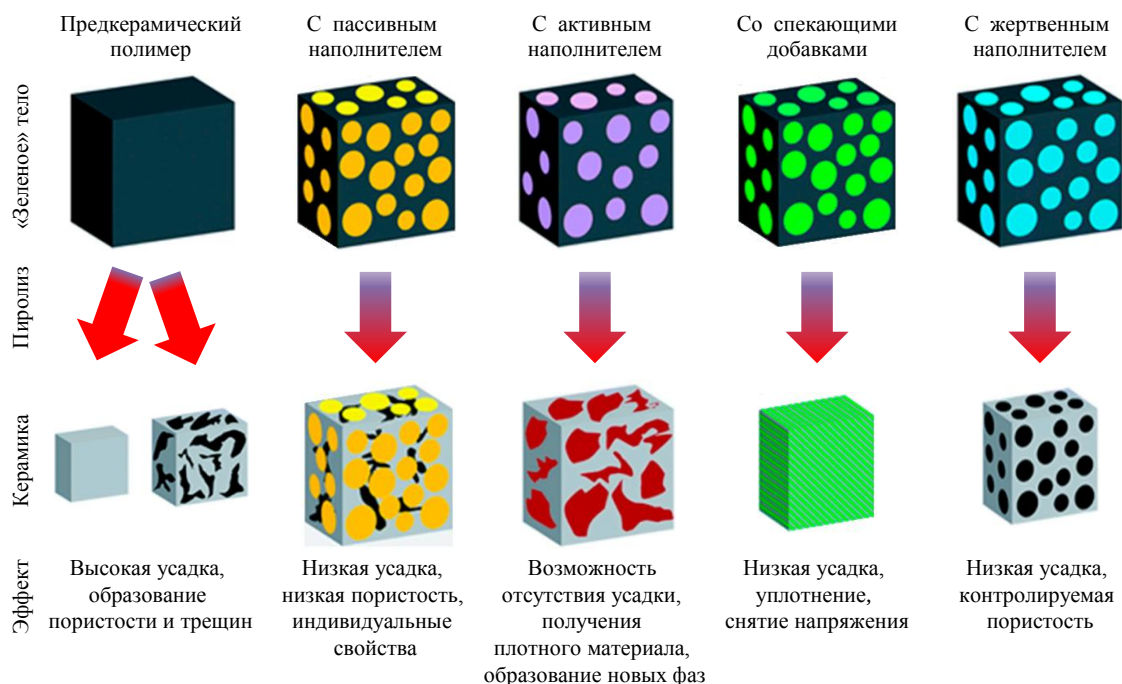


Рис. 9. Различные типы наполнителей и их применение при изготовлении керамики на основе предкерамических полимеров

Способы получения ФППК

Во всех процессах ВР используется специальная группа высокомолекулярных соединений (называемых фотополимерами), обладающих способностью к фотополимеризации. В качестве таких фотополимеров используются мономеры и/или олигомеры с фотоотверждаемыми функциональными группами с ненасыщенными углерод-углеродными ($-C=C-$) связями (чаще винильными/аллильными и акрилатными/метакрилатными), а также гетероциклическими с напряженными циклами (чаще эпоксидными). Отверждение фотополимеров происходит без выделения побочных продуктов, при этом существенно меняются прочностные свойства и характеристики стойкости материала [8, 13]. Таким образом, процесс полимеризации фотоотверждаемой полимерной композиции можно представить схемой, представленной на рис. 10.

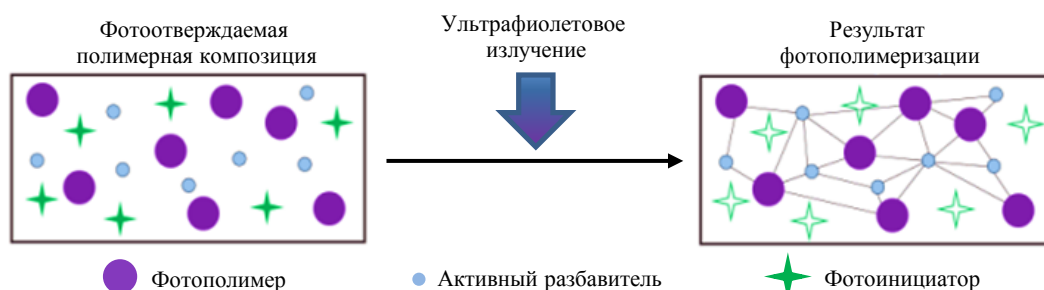


Рис. 10. Схема процесса фотополимеризации фотоотверждаемой полимерной композиции

В случае применения ФППК в качестве фотополимеров используются предкерамические полимеры с фотоотверждаемыми функциональными группами (рис. 11), такими как эпоксидные (1), акрилатные (2), тиольные (3) и винильные (4), которые могут сшиваться посредством механизмов свободно-радикальной или катионной полимеризации [39, 40]. В частности, полиорганосилоксаны с акрилатными функциональными группами являются наиболее популярными сшивающимися под действием ультрафиолетового излучения полимерами. Основные их преимущества – высокие скорости реакций полимеризации, отсутствие необходимости использовать растворители и проведение фотоотверждения при температуре окружающей среды. При этом основной их недостаток (в отличие от полиорганосилоксанов с эпоксидными или винилэфирными функциональными группами) – процесс ингибирования кислородом, что может привести к липкости и плохим структурным свойствам изделий.

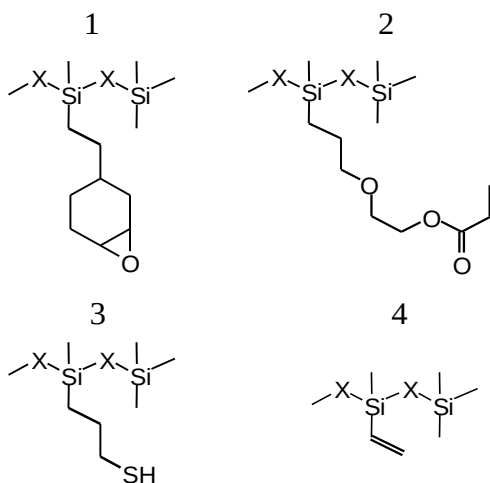


Рис. 11. Типы функциональных групп кремнийорганических соединений, используемых при фотополимеризации

На основе анализа научно-технической литературы для осуществления печати керамического материала на основе полимеров-прекурсоров при помощи методов VP можно выделить следующие подходы для изготовления ФППК, которые обычно используются исследователями [41]:

I – применение коммерчески доступных предкерамических полимеров, содержащих в своей структуре фотоотверждаемые группы;

II – химическая модификация коммерчески доступных предкерамических полимеров, имеющих высокий выход керамики, путем прививки фотоотверждаемых групп;

III – синтез предкерамического полимера с использованием мономеров, содержащих фотоотверждаемые группы;

IV – смешивание активного разбавителя с предкерамическим полимером, имеющим фотоотверждаемые группы и высокий выход керамического материала;

V – смешивание фотоотверждаемого предкерамического полимера и/или активного разбавителя с предкерамическим полимером, не имеющим фотоотверждаемых групп, но с высоким выходом керамического материала.

Так, первый (I) из подходов применен в работе [42], где авторами использовалась фотоотверждаемая полимерная композиция, состоящая из коммерчески доступного акрилатсилоксана марки RC 711 и бис(диметиламино)бензофенона (BDEBP), который выступал в качестве фотоинициатора двухфотонной полимеризации. На рис. 12 представлена схема отверждения данной ФППК под действием светового излучения. В результате проведенной ТРП-печати и последующего пиролиза без трещин и дефектов получены сложные ячеистые керамические структуры Кельвина с плотностью $1,98 \pm 0,02$ г/см³ и выходом 10 % (по массе) SiOC-керамики.

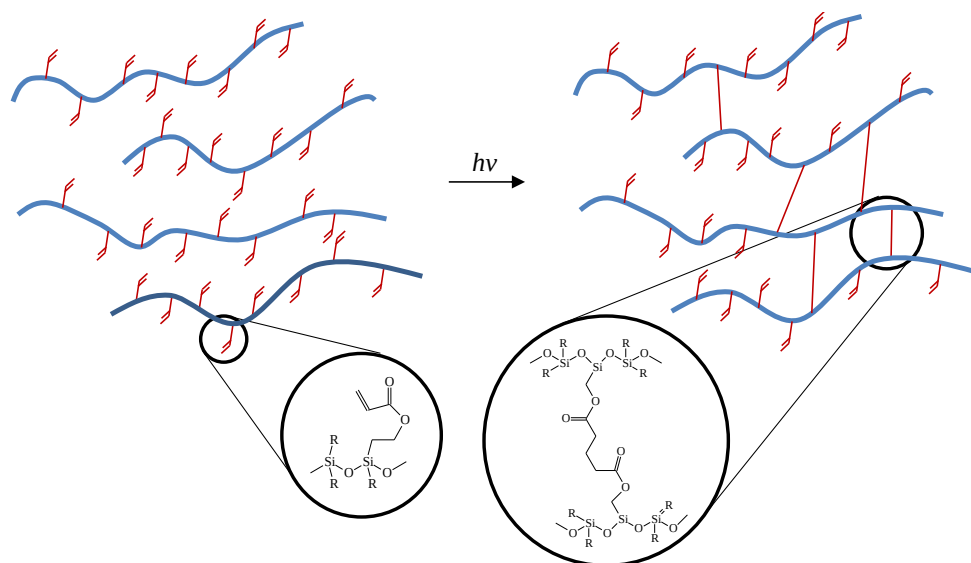


Рис. 12. Схема отверждения акрилатсилоксана под действием ультрафиолетового излучения

Второй (II) подход применялся в работе [43], где использовалась коммерческая метилсилсесквиоксановая смола Silres MK, химическую структуру которой можно представить формулой $[(CH_3)_2SiO]_{0,75}[Si(OH)_2O]_{0,25}$, и кремнийорганический мономер 3-(триметоксисилил)пропилметакрилат, который применялся в качестве модификатора. Процесс проводили путем их гидролитической поликонденсации в течение 12 ч при комнатной температуре в среде смеси инертных растворителей – тетрагидрофурана (ТГФ) и монометилового эфира трипропиленгликоля, в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора (рис. 13). Затем из полученного гидролизата отгоняли ТГФ и добавляли фотоиницирующую систему, состоящую из камфорохинона и этил-4-(диметиламино)бензоата в эквимольном соотношении. В результате 3D-печати

методом аддитивного производства керамики на основе литографии (LCM – Lithography-based ceramic manufacturing) из изготовленной ФППК получены трехмерные сложные структуры с разрешением ~ 200 мкм. Пиролизованная керамическая структура обладала плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$, прочностью при сжатии $0,686 \pm 0,105$ МПа и керамическим выходом $51,4 \%$.

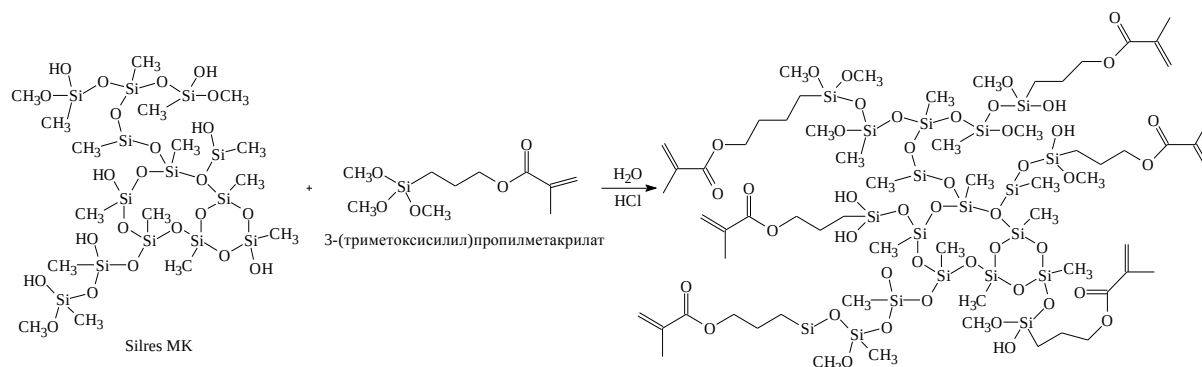


Рис. 13. Схема модификации коммерческого предкерамического полимера Silres MK путем гидролитической поликонденсации с 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом

Совмещение подходов II и V реализовано авторами работы [44], где в качестве предкерамического полимера использовалась жидкая эпоксикремнийорганическая смола SH-023-7. Модификацию предкерамического полимера проводили путем прививки акриловой кислоты к основной цепи в присутствии триэтаноламина в качестве катализатора и ингибитора радикальной полимеризации – монометилового эфира гидрохинона (рис. 14). Затем к полученному фотоотверждаемому предкерамическому полимеру добавляли полигидроксисиланосилоксан K-363B, фотоинициатор ТРО-L и Судан III, который применяли в качестве ультрафиолетового абсорбера. В результате 3D-печати методом цифровой обработки светом (DLP – Digital light processing) при длине волны 405 нм получены сложные лестничные предкерамические структуры. Пиролиз данных изделий, проведенный при температуре 1000°C в атмосфере азота, позволил получить SiOC-керамику с твердостью $2,11$ ГПа и модулем упругости $13,87$ ГПа.



Рис. 14. Схема модификации эпоксиполиорганосилоксана акриловой кислотой

Авторы работы [45] использовали подход III, в котором предкерамический полимер, содержащий фоточувствительные функциональные группы, синтезирован путем гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (рис. 15). Поскольку алкоксиланы с водой обладают ограниченной взаимной растворимостью [46, 47], обуславливающей гетерофазность процесса гидролиза, синтез проводили в среде метанола с использованием концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора. Для приготовления ФППК в синтезированный полиметакрилоксипропилсилоксан добавляли фотоинициатор 819, термоинициатор – пероксид дикумила и SiC-вискеры, которые использовались в качестве наполнителя. В результате проведенного процесса пиролиза «зеленого» изделия, изготовленного методом DLP при длине волны 405 нм, получена керамика состава $\text{SiO}_{1,45}\text{C}_{3,25}$ и выходом $54,8 \%$ (по массе).

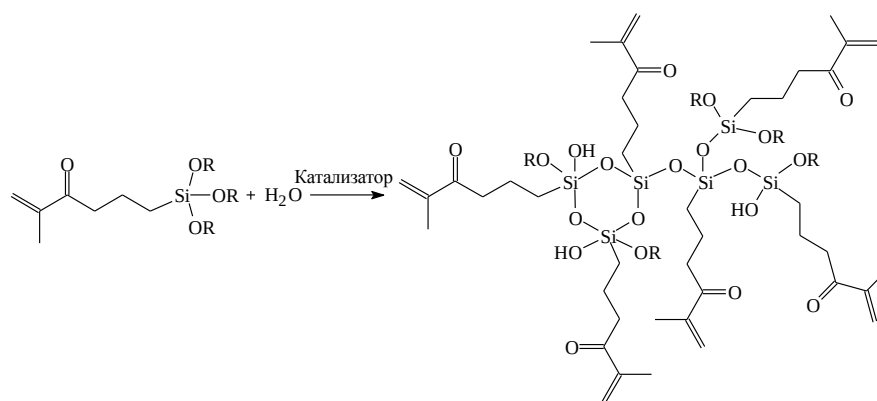


Рис. 15. Синтез фотореактивного полиорганосилоксана путем гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана

Четвертый (IV) подход является одним из самых популярных. Так, в работе [48] использовались коммерчески доступные кремнийорганические смолы марок SMP-10 и SMP-877, представляющие собой жидкие аллилгидрополикарбосилан и аллилметилгидрокарбосилан, фотоинициатор TPO-L и в качестве активного разбавителя – акрилатные мономеры BDDA и HDDA. В результате воздействия ультрафиолетового излучения ФППК отверждалась послойно в результате реакций гомофункциональной (взаимодействие акрилатных групп) и гетерофункциональной (взаимодействие аллильной и акрилатных групп) полимеризации (рис. 16). При этом результаты инфракрасной спектроскопии показали, что при фотоотверждении доля реакций гомофункциональной полимеризации преобладает над гетерофункциональной. В результате пиролиза предкерамических 3D-изделий получена SiOC-керамика с керамическим выходом 20–37 %.

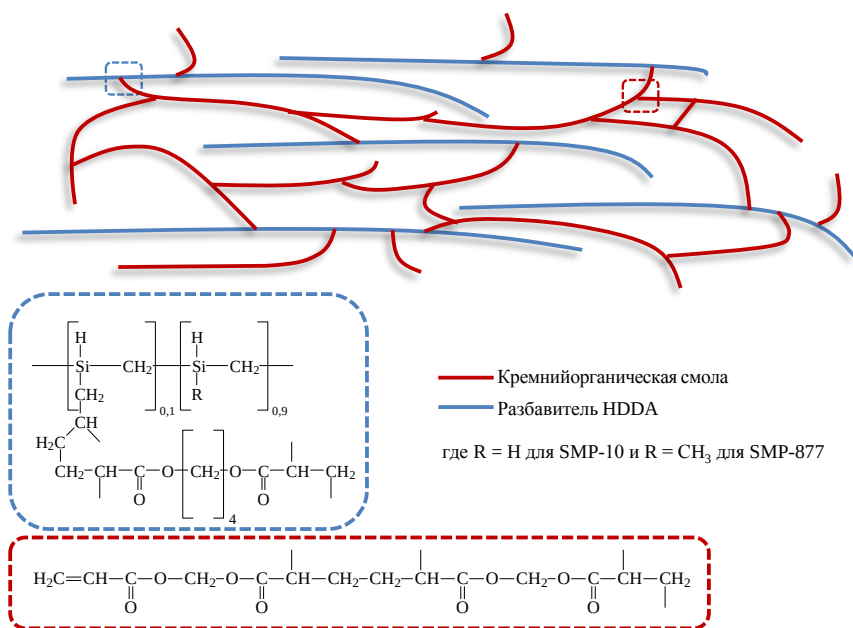


Рис. 16. Структура фотоотвержденного сополимера, полученного в результате взаимодействия смол SMP-10 и SMP-877 с разбавителем HDDA [48]

В работе [49] в качестве предкерамических полимеров использовались жидкие полиметилвинилгидридсилоксан (SPR-212), полиаллилгидридкарбосилан (StarPCSTM SMP-10) и полиметилвинилгидридкарбосилазан (Durazane 1800). Для изготовления ФППК данные предкерамические полимеры смешивались с фотоинициатором BAPO,

светопоглотителем Суданом оранжевым G, ингибитором гидрохиноном и активным разбавителем 1,6-гександитиолом. В результате фотоиницирования происходило отверждение слоя полученных ФППК путем тиол-ен реакций между винильными группами кремнийорганических полимеров и 1,6-гександитиолом (рис. 17). В результате пиролиза предкерамических 3D-деталей при температуре 1100 °C в среде азота получены керамические материалы составов: $\text{SiC}_{1,39}\text{O}_{1,53}\text{S}_{0,01}$ – из полиорганосилоксана SPR-212, $\text{SiC}_{1,22}(\text{O}_{0,78})\text{S}_{0,04}$ – из полиорганокарбосилана SMP10 и $\text{SiC}_{1,02}\text{N}_{0,59}(\text{O}_{1,12})\text{S}_{0,04}$ – из полиорганокарбосилазана Durazane 1800.

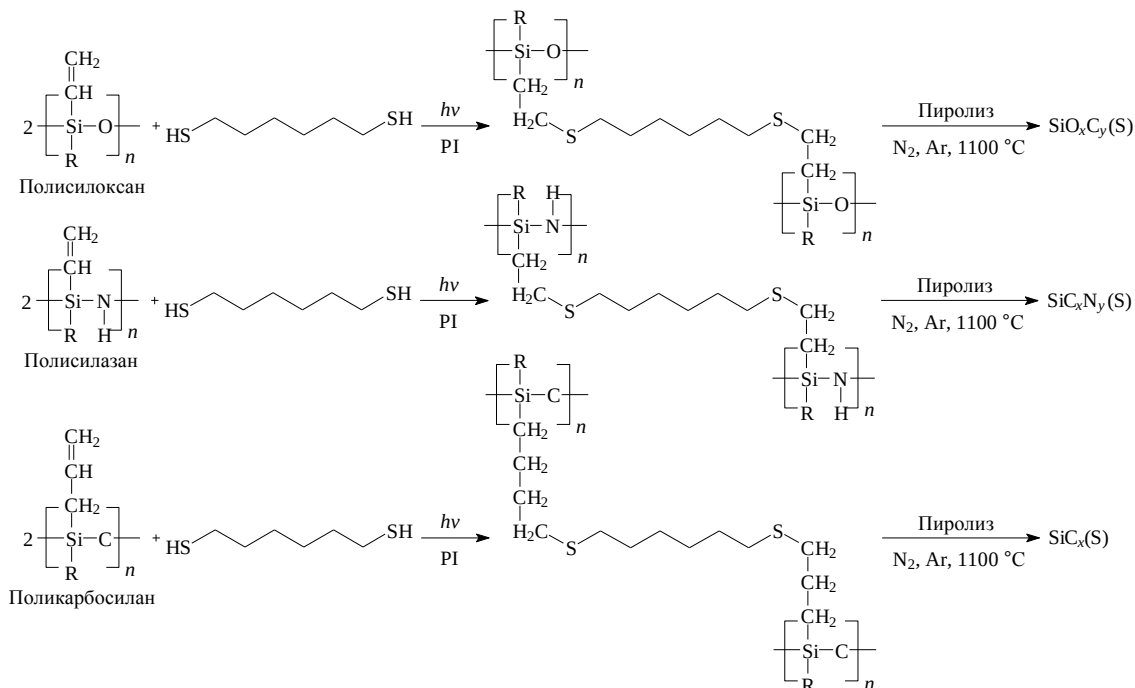


Рис. 17. Схемы фотоиницируемых тиол-ен реакций между винилсодержащими кремнийорганическими предкерамическими полимерами и 1,6-гександитиолом (PI – фотоинициатор)

Авторы работы [32] при получении SiOC -керамики применили V подход. В работе использовалась ФППК, представляющая собой смесь кремнийорганической смолы Silres MK, фотоинициатора TPO и HDDA в качестве активного разбавителя. Фотоотверждение ФППК приводило к образованию полимера, в сшитой структуре которого заключены макромолекулы смолы Silres MK (рис. 18). В ходе пиролиза при температуре 1000 °C получена керамика состава $\text{SiO}_{1,62}\text{C}_{1,58}$ с выходом 29 % (по массе).

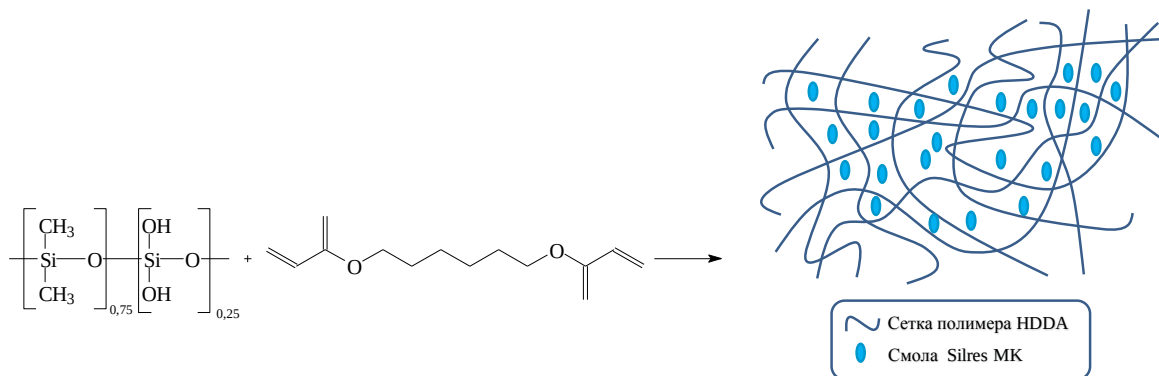


Рис. 18. Схема фотополимеризации ФППК на основе активного разбавителя HDDA и смолы Silres MK

В работе [50] использовалась ФППК, представляющая собой смесь метилфенил-силсесквиоксановой смолы Silres 604, химическую структуру которой можно представить формулой $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{0,75}[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_{0,25}$, инертных растворителей – монометилового эфира трипропиленгликоля и ТГФ, акрилатных активных разбавителей ТМРТА и HDDA, фотоинициатора 819. В результате пиролиза напечатанного «зеленого» изделия при температуре 1000 °С получена керамика состава $\text{SiO}_{1,28}\text{C}_{3,08}$ с выходом 30,7 % (по массе).

Заключения

Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции представляют собой сложные многокомпонентные по составу системы, которые могут включать предкерамические полимеры, инертные и/или активные разбавители, фотоинициаторы, активные и/или инертные керамические наполнители и другие разнообразные специальные добавки.

Ввод в состав ФППК разбавителей активного характера способствует уменьшению вязкости и улучшению механических свойств сополимера. Различные скорости фотополимеризации функциональных групп и разные длины волн источников ультрафиолетового излучения требуют продуманного подхода при выборе фотоинициирующей системы для достижения требуемой скорости полимеризации. Введение в ФППК наполнителей позволяет широко варьировать пористость, керамическую усадку, выход керамического материала и контролировать фазовый состав образующейся керамики. Основные подходы для изготовления ФППК включают использование предкерамических полимеров и активных разбавителей для достижения высокого керамического выхода и достаточного количества фотоотверждаемых групп для проведения процесса отверждения композиции.

Исходя из вышесказанного, выбор компонентной базы при разработке ФППК зависит от предполагаемого назначения керамического материала, условий его эксплуатации и геометрических форм изделий из него, в зависимости от которых компоненты композиции могут варьироваться в самых широких пределах.

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. Rosso M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties // *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. Vol. 175. P. 364–375. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038.
3. Bill J., Wakai F., Aldinger F. Precursor-derived ceramics: Synthesis, Structure and High-Temperature Mechanical Properties. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 313 p.
4. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
5. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
6. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). С. 79–89. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
7. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. 2023. Vol. 11. P. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
8. Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.

9. Bae C.J., Ramachandran A., Chung K., Park S. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2017. Vol. 54. P. 470–477. DOI: 10.4191/kcers.2017.54.6.12.
10. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review // *Journal of advanced ceramics*. 2021. Vol. 10. No. 3. P. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
11. Nowak D., Ortyl J., Kamińska-Borek I. et al. Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 64. P. 313–320. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.020.
12. Mucci V., Vallo C. Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections // *Journal Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 123. P. 418–425. DOI: 10.1002/app.34473.
13. Бабкин О.Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы. СПб.: Изд-во СПбГУКиТ, 2013. 97 с.
14. Сарычев И.А., Бутузов А.В., Серкова Е.А., Долгова Е.В. Фотоотверждаемые акрилатные композиции (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 9 (115). С. 68–82. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.
15. Green W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 302 p.
16. Rapid Prototyping Resin Compositions: pat. 8293810 US; appl. 29.08.05; publ. 23.10.12.
17. Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisacylphosphine Oxide: pat. 5472992 US; appl. 28.04.94; publ. 05.12.95.
18. Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. From light to structure: Photo initiators for radical two-photon polymerization // *Chemistry – A European Journal*. 2022. No. 28. P. 1–54. DOI: 10.1002/chem.202104191.
19. Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model // *Polymer*. 2011. No. 52. P. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.
20. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A. et al. C-H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. No. 119. P. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
21. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1999. No. 37. P. 4241–4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:233.0.co;2-r.
22. Fouassier J.-P., Lalevee J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, 2012. 490 p.
23. Леньшина Н.А., Шурыгина М.П., Чесноков С.А. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в синтезе и модификации полимеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2021. Т. 63. № 6. С. 383–418. DOI: 10.31857/S2308113921060139.
24. Yagci Y. Wavelength flexibility in photoinitiated cationic polymerization // *Macromolecular Symposia*. 2004. Vol. 215. No. 1. P. 267–280. DOI: 10.1002/masy.200451121.
25. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J. et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing // *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. P. 10212–10290. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
26. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing // *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 1. P. 593–611. DOI: 10.1021/acsapm.8b00165.
27. Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. Двухфотонная стереолитография – оптическая нанолитография // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2023. Т. 65. № 3. С. 163–188. DOI: 10.31857/S2308113923700468.
28. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures // *Advanced Science*. 2018. No. 5. P. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
29. Bauer J., Crook C., Izard A.G. et al. Additive manufacturing of ductile, ultrastrong polymer-derived nanoceramics // *Matter*. 2019. Vol. 1 (6). P. 1547–1556. DOI: 10.1016/j.matt.2019.09.009.
30. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – A review // *Journal of Materials Chemistry*. 2019. Vol. 7 (5). P. 1936–1963. DOI: 10.1039/C8TA09054H.

31. Al-Ajrash S.M.N., Browning C., Eckerle R., Cao L. Initial development of preceramic polymer formulations for additive manufacturing // *Materials Advances*. 2021. No. 2. P. 1083–1089. DOI: 10.1039/d0ma00742k.
32. Dory H., Miele P., Salameh C. UV-curable inorganic precursorsenable direct 3D printing of SiOC ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2023. No. 20. P. 141–152. DOI: 10.1111/ijac.14173.
33. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review // *Polymer Chemistry*. 2016. No. 7. P. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
34. Husar B., Ligon S.C., Wutzel H. et al. The Formulator's Guide to Anti-Oxygen Inhibition Additives // *Progress Organic Coatings*. 2014. No. 77. P. 1789–1798. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.005.
35. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 27. P. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
36. Dufaud O., Marchal P., Corbel S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2081–2092. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
37. Zhang J., Wei L., Meng X. et al. Digital light processing stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 8745–8753. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.113.
38. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). С. 76–92. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
39. Wang D., Klein J., Mejia E. Catalytic systems for the cross-linking of organosilicon polymers // *Chemistry – An Asian Journal*. 2017. Vol. 12 (11). P. 1180–1197. DOI: 10.1002/asia.201700304.
40. Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 1. Способы получения и свойства // *Труды ВИАМ*. 2025. № 3 (145). С. 70–88. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
41. Schmidt J., Colombo P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 57–66. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033.
42. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures // *Advanced Science*. 2018. No. 5. P. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
43. Zanchetta E., Cattaldo M., Franchin G. et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. P. 370–376. DOI: 10.1002/adma.201503470.
44. He C., Ma C., Li X. et al. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing // *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 35. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101366.
45. Yang J., Yu R., Li X. et al. Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 18314–18322. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.152.
46. Тарасова Е.М., Бутузов А.В., Черкасова А.А., Иванов П.В. Изучение химической сборки макромолекул в поликонденсации дифункциональных диметилсиланов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 1. С. 59–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-1-59-66.
47. Шитов Р.О., Бутузов А.В. Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). С. 3–19. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
48. Hazan Y., Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37. P. 5205–5212. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021.
49. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 27. P. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.

50. Li Z., Chen Z., Liu J. et al. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics // *Virtual and Physical Prototyping*. 2020. Vol. 15. No. 2. P. 1–15. DOI: 10.1080/17452759.2019.1710919.

References

- 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.
- Rosso M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 175, pp. 364–375. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038.
- Bill J., Wakai F., Aldinger F. *Precursor-derived ceramics: Synthesis, Structure and High-Temperature Mechanical Properties*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, 313 p.
- Kablov E.N. The Present and Future of Additive Technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
- Kablov E.N. Additive Technologies – the Dominant Focus of the National Technological Initiative. *Intellekt i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
- Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), pp. 79–89. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
- Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications. *APL Materials*, 2023, vol. 11, pp. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
- Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.
- Bae C.J., Ramachandran A., Chung K., Park S. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2017, vol. 54, pp. 470–477. DOI: 10.4191/kcers.2017.54.6.12.
- Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review. *Journal of advanced ceramics*, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
- Nowak D., Ortyl J., Kamińska-Borek I. et al. Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*, 2017, vol. 64, pp. 313–320. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.020.
- Mucci V., Vallo C. Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections. *Journal Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, pp. 418–425. DOI: 10.1002/app.34473.
- Babkin O.E. *3D modeling: technologies, equipment, materials*. St. Petersburg: Publ. House of St. Petersburg State Univ. of Cinematography and Television, 2013, 97 p.
- Sarychev I.A., Butuzov A.V., Serkova E.A., Dolgova E.V. Photocurable acrylate compositions (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), pp. 68–82. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.
- Green W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 302 p.
- Rapid Prototyping Resin Compositions*: pat. 8293810 US; appl. 29.08.05; publ. 23.10.12.
- Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisacylphosphine Oxide*: pat. 5472992 US; appl. 28.04.94; publ. 05.12.95.
- Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. From light to structure: Photo initiators for radical two-photon polymerization. *Chemistry – A European Journal*, 2022, no. 28, pp. 1–54. DOI: 10.1002/chem.202104191.
- Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model. *Polymer*, 2011, no. 52, pp. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.

20. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A. et al. C-H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, no. 119, pp. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
21. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1999, no. 37, pp. 4241–4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:233.0.co;2-r.
22. Fouassier J.-P., Lalevee J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, 2012, 490 p.
23. Lenshina N.A., Shurygina M.P., Chesnokov S.A. Photoreduction reaction of carbonyl-containing compounds in the synthesis and modification of polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser.: B*, 2021, vol. 63, no. 6, pp. 383–418. DOI: 10.31857/S2308113921060139.
24. Yagci Y. Wavelength flexibility in photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecular Symposia*, 2004, vol. 215, no. 1, pp. 267–280. DOI: 10.1002/masy.200451121.
25. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J. et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, pp. 10212–10290. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
26. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, vol. 1, pp. 593–611. DOI: 10.1021/acsapm.8b00165.
27. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A. Two-photon stereolithography – optical nanolithography. *Vysokomolekulyarne soedineniya. Ser.: B*, 2023, vol. 65, no. 3, pp. 163–188. DOI: 10.31857/S2308113923700468.
28. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures. *Advanced Science*, 2018, no. 5, pp. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
29. Bauer J., Crook C., Izard A.G. et al. Additive manufacturing of ductile, ultrastrong polymer-derived nanoceramics. *Matter*, 2019, vol. 1 (6), pp. 1547–1556. DOI: 10.1016/j.matt.2019.09.009.
30. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – A review. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, vol. 7 (5), pp. 1936–1963. DOI: 10.1039/C8TA09054H.
31. Al-Ajrash S.M.N., Browning C., Eckerle R., Cao L. Initial development of preceramic polymer formulations for additive manufacturing. *Materials Advances*, 2021, no. 2, pp. 1083–1089. DOI: 10.1039/d0ma00742k.
32. Dory H., Miele P., Salameh C. UV-curable inorganic precursorsenable direct 3D printing of SiOC ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, no. 20, pp. 141–152. DOI: 10.1111/ijac.14173.
33. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review. *Polymer Chemistry*, 2016, no. 7, pp. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
34. Husar B., Ligon S.C., Wutzel H. et al. The Formulator's Guide to Anti-Oxygen Inhibition Additives. *Progress Organic Coatings*, 2014, no. 77, pp. 1789–1798. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.005.
35. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 27, pp. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
36. Dufaud O., Marchal P., Corbel S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, pp. 2081–2092. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
37. Zhang J., Wei L., Meng X. et al. Digital light processing stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 8745–8753. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.113.
38. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), pp. 76–92. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
39. Wang D., Klein J., Mejia E. Catalytic systems for the cross-linking of organosilicon polymers. *Chemistry – An Asian Journal*, 2017, vol. 12 (11), pp. 1180–1197. DOI: 10.1002/asia.201700304.

40. Butuzov A.V., Semina A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 1. Methods of production and properties. *Trudy VIAM*, 2025, no. 3 (145), pp. 70–88. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
41. Schmidt J., Colombo P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 57–66. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033.
42. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures. *Advanced Science*, 2018, no. 5, pp. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
43. Zanchetta E., Cattaldo M., Franchin G. et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 370–376. DOI: 10.1002/adma.201503470.
44. He C., Ma C., Li X. et al. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 35, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101366.
45. Yang J., Yu R., Li X. et al. Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 18314–18322. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.152.
46. Tarasova E.M., Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. Study of chemical assembly of macromolecules in polycondensation of difunctional dimethylsilanes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 59–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-1-59-66.
47. Shitov R.O., Butuzov A.V. Commercial silicone resin (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), pp. 3–19. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
48. Hazan Y., Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, pp. 5205–5212. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021.
49. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 27, pp. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
50. Li Z., Chen Z., Liu J. et al. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, vol. 15, no. 2, pp. 1–15. DOI: 10.1080/17452759.2019.1710919.

Информация об авторах

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

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved and accepted for publication after reviewing 24.06.2025.

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТВЕРДОСТЬЮ И ВЫСОКИМИ ТЕПЛОПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В.В. Викулин¹, А.Н. Мухин², Е.И. Курбаткина¹, О.В. Заклякова¹

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

²Опытно-конструкторское бюро имени А. Люльки – филиал Объединенной двигателестроительной корпорации – Уфимского моторостроительного производственного объединения, Москва, Россия; okb@okb.umpo.ru

Аннотация. Приводятся особенности получения керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ в результате совместного азотирования кремния и бора в присутствии добавок никеля с последующей защитой керамики от высокотемпературного окисления путем создания в поверхностном слое боросиликатных стекол и твердого раствора замещения Si--B--O--N . Приведены некоторые высокотемпературные характеристики керамики, результаты трибологических исследований и результаты испытаний образцов и изделий.

Ключевые слова: кремний, бор, нитрид кремния, нитрид бора, карбонильный никель, этилсиликат, боросиликатные стекла, трибологические испытания, инфракрасные спектры пропускания и отражения

Для цитирования: Викулин В.В., Мухин А.Н., Курбаткина Е.И., Заклякова О.В. Возможность получения керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния с регулируемой твердостью и высокими теплопрочностными характеристиками // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 124–135. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135.

Scientific article

POSSIBILITY OF OBTAINING CERAMICS BASED ON REACTION-BOUND SILICON NITRIDE WITH ADJUSTABLE HARDNESS AND HIGH HEAT STRENGTH CHARACTERISTICS

V.V. Vikulin¹, A.N. Mukhin², E.I. Kurbatkina¹, O.V. Zaklyakova¹

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

²A. Lyulka Experimental Design Bureau branch of the United Engine – Building Corporation – Ufa Engine – Building Production Association, Moscow, Russia; okb@okb.umpo.ru

Abstract. The article presents the features of obtaining silicon nitride-boron nitride ceramics $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ as a result of the joint interaction of silicon and boron with nitrogen in the presence of nickel additives with the subsequent protection of ceramics from high-temperature oxidation by the formation of borosilicate glasses and a solid substitution solution Si--B--O--N in the surface layer.

Some high-temperature characteristics of ceramics, the results of tribological studies and the results of tests of samples and products are given.

Keywords: *silicon, boron, silicon nitride, boron nitride, carbonyl nickel, ethyl silicate, borsilicate glasses, tribological tests, infrared transmission and reflection*

For citation: Vikulin V.V., Mukhin A.N., Kurbatkina E.I., Zaklyakova O.V. Possibility of obtaining ceramics based on reaction-bound silicon nitride with adjustable hardness and high heat strength characteristics. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 124–135. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135.

Введение

Керамика на основе реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК), синтезируемая из сформованных порошков тонкодисперсного кремния в газообразном азоте при температурах до 1450–1500 °С, имеет ряд преимуществ перед другими видами керамики из нитрида кремния, получаемыми спеканием, методом горячего прессования или горячего изостатического прессования. Эти преимущества обусловлены возможностью получения деталей сложной формы без механической обработки, с высокой термостойкостью из-за низких напряжений, возникающих в условиях высоких темпов нагрева и охлаждения. Но низкая скорость взаимодействия чистого кремния с азотом в диапазоне температур 1000–1200 °С, экзотермический эффект реакции при взаимодействии кремния с азотом при более высоких температурах и необходимость защищать керамику от окисления на воздухе ограничивают применение этой технологии. В свое время с такими сложностями столкнулись некоторые немецкие фирмы, когда они пытались перенести технологию и реализовать достаточно высокие прочностные свойства, полученные на образцах, при переходе к изготовлению изделий [1]. По этой же причине в России в настоящее время исследованиями и технологией разработки изделий из РСНК продолжают заниматься практически только в нескольких организациях [2–4].

Значительным достижением в технологии синтеза РСНК оказались следующие факты, установленные впервые: применение в качестве добавок, ускоряющих взаимодействие высокочистого кремния с азотом в диапазоне температур 900–1200 °С, контролируемых количеств оксидов железа и никеля; устранение влияния неконтролируемого повышения температуры из-за экзотермического тепла реакции и разработка простой и эффективной технологии защиты пористой керамики от окисления на воздухе и в продуктах сгорания топлива при сохранении прочности до температур 1400–1500 °С [5–9].

В настоящее время для применения в современном приборостроении и образцах техники может представлять интерес композиционный материал системы «реакционно-связанный нитрид кремния–нитрид бора» ($\text{PC Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$), обладающий повышенными термостойкостью и теплопроводностью, регулируемой твердостью, возможностью эксплуатации при температуре >1000 °С и отсутствием непрореагировавшего кремния в керамике.

Основная информация по керамике на основе РСНК (в том числе по керамике системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$), свойствам, технологии изготовления изделий и результатам их испытаний приведена в работах [10–12]. Более ранняя информация о свойствах материала системы «нитрид кремния–нитрид бора» и его применении представлена в публикациях [7, 9], но многие технологические особенности и закономерности его получения не публиковались и могут представлять интерес для исследователей, конструкторов и технологов.

Так, в работе [13] за основу взяты опубликованные ранее исследования в области получения керамики системы РС Si_3N_4 –BN при совместном азотировании кремния и бора в присутствии добавок карбонильного никеля. На основе этой композитной керамики разработаны тигли объемом 0,1–1,5 л для плавления и литья металлов и их сплавов, а также проведены исследования ее свойств и микроструктуры.

Повышение теплопроводности и снижение твердости при получении материала на основе РСНК может обеспечить гексагональный нитрид бора. Однако вводить в исходный порошок кремния порошок нитрида бора нецелесообразно, поскольку в процессе синтеза (т. е. при образовании Si_3N_4) частицы нитрида бора будут играть роль инертного наполнителя, препятствующего не только образованию прочных связей друг с другом и с нитридом кремния, но и образованию прочного каркаса РСНК.

Применение аморфного бора в составе порошка кремния в присутствии добавок никеля, ускоряющего реакцию азотирования как кремния, так и бора, позволяет одновременно получать РСНК и нитрид бора при температурах 1450–1550 °С.

Материалы и методы

В работе применялись порошки полупроводникового кремния и аморфного бора, воско-парафиновая связка и глинозем для ее удаления из образцов после формования, низкотемпературные и высокотемпературные печи, инфракрасные спектрометры. Высокотемпературные и трибологические испытания проводили на нестандартном оборудовании.

Результаты и обсуждение

Известно, что бор даже при температурах до 2000 °С с трудом вступает в реакцию с газообразным азотом [14], однако возбужденный при температуре 1000 °С атом никеля, содержащий неспаренные *d*-электроны, может переводить при этой температуре не только азот и кремний в возбужденные *sp*3-орбитали атомов кремния и три гибридные *p*-орбитали атомов азота, но и бор в возбужденные *sp*2-орбитали, обеспечивая их взаимодействие и приводя к образованию нитридов кремния и бора при температурах >1000 °С.

В кремний полупроводниковой чистоты марки КСП-1 в процессе помола вводили порошок аморфного бора марки Б-99 с дисперсностью ~1 мкм, а также 0,5–3,0 % (по массе) карбонильного никеля. После помола из порошка кремния со средним размером частиц 5 мкм по технологии термопластичного литья под давлением воско-парафинового шликера готовили образцы, которые после удаления технологической связки азотировали в диапазоне температур 1100–1550 °С с общей продолжительностью синтеза 50–60 ч и изотермическими выдержками, начиная с температуры 1100 °С.

Если теоретический привес при синтезе РСНК составляет 66,7 %, то привес массы в синтезируемых образцах при увеличении содержания бора в порошке кремния с 0,5 до 20 % (по массе) достигает 66 % за счет меньшего теоретического привеса нитрида бора (рис. 1). Привес увеличивается с повышением температуры от 1450 до 1550 °С в результате более полного перехода кремния и бора в соответствующие нитриды. Следует отметить, что решающее влияние на переход бора в нитрид оказывает присутствие добавок никеля (рис. 2). В отсутствие никеля привес в синтезируемых образцах составлял ~54 % за счет образования нитрида кремния и имел максимум при концентрации бора в порошке кремния 3 % (по массе).

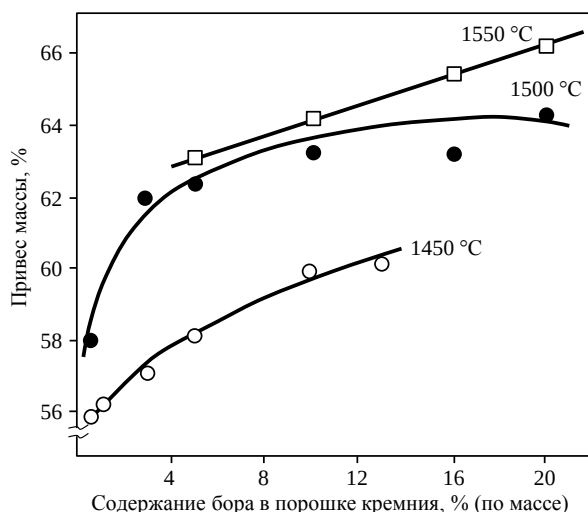


Рис. 1. Влияние температуры синтеза и содержания бора в порошке кремния на привес массы образцов керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$

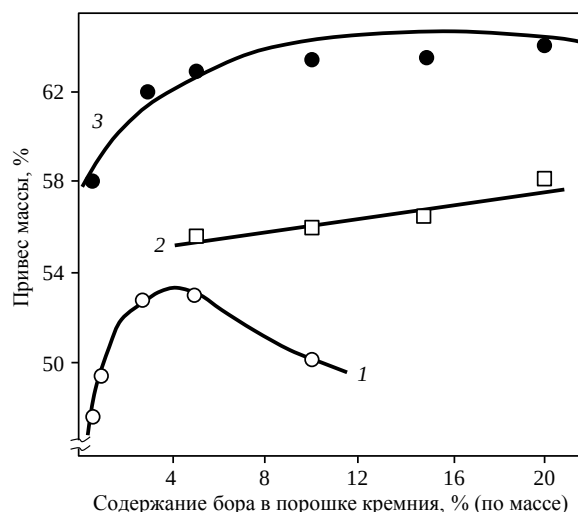


Рис. 2. Влияние содержания никеля 0 (1); 0,5 (2); 3,0 % (по массе) (3) и бора в образце кремния на привес массы образцов керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ при температуре синтеза $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

По мере увеличения содержания никеля в образце кремния и бора (с 0,5 до 5 % (по массе)) увеличивается привес азотируемой системы за счет ускорения реакции образования как нитрида кремния, так и нитрида бора, подтвержденный 100%-ной спектральной линией BN. Содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ значительно превосходит содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\beta/\alpha = 17,8$), что подтверждает механизм жидкофазного перехода α -модификации в β -модификацию в присутствии жидкой фазы силицида бора, поскольку в РСНК, синтезированном при температуре $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и не содержащем бора, α - и β -модификации Si_3N_4 находятся в равных соотношениях. Образование жидкой эвтектики силицида бора способствует диффузии азота в объем уплотняемого образца, состоящего из нитридов кремния и бора, а также растворению азота в жидкой эвтектике, которая при температурах $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в соответствующие нитриды кремния и бора. Переход α -модификации нитрида кремния в β -модификацию через жидкую фазу подтверждается и при получении самоармированного нитрида кремния при высокотемпературной обработке РСНК, содержащего в качестве активаторов спекания MgO и Y_2O_3 , при температурах $>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11].

Именно по этой причине в образцах материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ присутствие остаточного кремния не обнаружено, в то время как в большинстве видов керамики из РСНК может содержаться от 1,5 до 6,3 % (по массе) непрореагировавшего кремния, даже если реакцию азотирования проводят в течение длительного времени, превышающего сотни часов [1]. Отсутствие в керамике из нитрида кремния металлического кремния является принципиальным для изделий высокотемпературного применения.

Литературные научно-технические данные подтверждают образование силицида бора, который плавится при температуре $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15] и разлагается при более высокой температуре [16].

Азотирование чистого бора при температуре $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит крайне медленно, о чем свидетельствует низкий привес массы и интенсивность дифракционных линий нитрида бора. С возрастанием содержания никеля наблюдается увеличение содержания нитрида бора, а также переход турбостратной структуры кристаллической решетки нитрида бора в гексагональную.

Подобную картину перехода турбостратного нитрида бора в гексагональный авторы статьи [17] установили методом нейтронно-активационного анализа в присутствии ион-радикала железа, добавляемого в турбостратный нитрид бора в виде оксалата железа при его термообработке.

Следует отметить, что для реагирующей системы весьма трудно определить точный материальный баланс по привесу массы из-за отсутствия количественного состава продуктов реакции. Рентгенофазовый анализ керамического материала, полученного при температуре 1550 °С и содержащего в исходном порошке 10 % (по массе) В и 3 % (по массе) Ni, показал наличие соединений β -Si₃N₄, BN и полное отсутствие непрореагировавшего кремния, подтвержденное химическим и спектральным анализами, а также следы бора и силицида бора. Силицид никеля не обнаружен из-за его малого количества или из-за наложения дифракционных линий.

Содержание добавок бора в синтезируемой керамике в количестве 20 % (по массе) является предельным. Это связано с объемными изменениями, происходящими в процессе взаимодействия бора с азотом и образованием нитрида бора. В случае азотирования чистого кремния объем образующегося нитрида кремния увеличивается на 22 %, но линейные размеры практически не изменяются в результате того, что масса образующегося вещества, т. е. нитрида кремния, заполняет пространство пор образца кремния, которое после удаления связки составляет приблизительно 36–40 %. С учетом молярных объемов бора (4,62 см³/моль) и нитрида бора (11,03 см³/моль) объем системы при образовании одного моля BN из одного моля В увеличивается на 6,41 см³/моль или на 139 %.

В результате реакции азотирования компактного образца кремния и бора его объем увеличивается за счет образования в порах образца нитридов кремния и бора на величину $22n + 139m$ [%], где n и m – массовые доли кремния и бора в смеси, т. е. синтез керамики из кремния и бора с образованием нитридов кремния и бора должен проходить без изменения линейных размеров при содержании бора в сформованной заготовке не более 15 % (по массе) в соответствии с выражением

$$\Delta V_1(1 - m) + \Delta V_2 m \leq 40,$$

где ΔV_1 и ΔV_2 – изменения объемов кремния и бора при азотировании, равные 22 и 139 % соответственно; 40 – объем пор образца после удаления связки, %.

На практике увеличение линейных размеров образцов наблюдается уже при содержании бора, начиная с 5 % (по массе), и достигает 2,8 % при содержании бора 20 % (по массе) (рис. 3). Такое явление обусловлено тем, что образование нитрида бора происходит при температурах, когда основная масса кремния уже превратилась в нитрид и сформировала прочный каркас, заняв часть пространства, которое должен занять нитрид бора. В ряде случаев, например при концентрации бора 20 % (по массе), азотирование системы происходит не только с увеличением линейных размеров (рис. 3), но и приводит к появлению микро- и макротрещин и снижению прочности, особенно при увеличении массы образца.

Для снижения пористости и повышения стойкости к высокотемпературному окислению синтезированную керамику пропитывали этилсиликатом и после полного его разложения до SiO₂ подвергали кратковременному нагреву на воздухе при температуре ≤ 1300 °С, как и в случае с РСНК.

После пропитки и окисления открытая пористость керамики, имеющей плотность 2,45–2,50 г/см³, снижается с 18 до 10–12 %, при этом плотность образцов достигает 2,65 г/см³ (рис. 4).

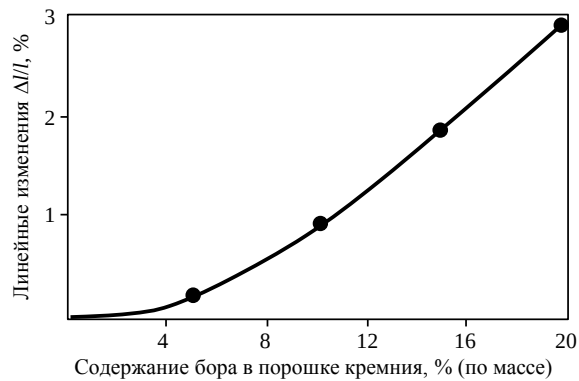


Рис. 3. Влияние содержания бора в порошке кремния на изменение линейных размеров образца при синтезе керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ (температура синтеза 1450°C)

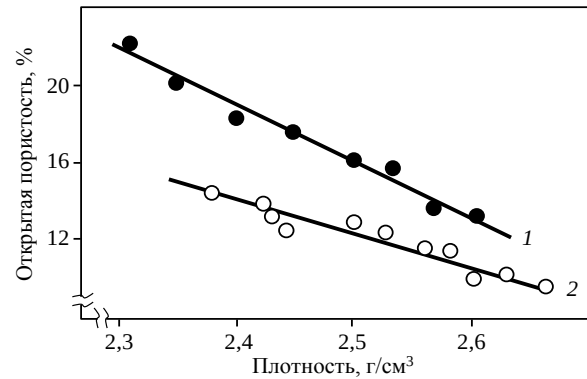


Рис. 4. Зависимость пористости от плотности керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ после синтеза (1) и модификации (2) (температура синтеза 1500°C ; концентрация, % (по массе): 3 никеля; 12,5 бора)

На рис. 5 представлена зависимость предела прочности при изгибе при комнатной температуре от плотности керамики, содержащей в исходном порошке по 3 % (по массе) бора и никеля. Исключение составляет керамика с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$, полученная в отсутствие добавки никеля.

На рис. 6 представлена зависимость предела прочности керамики при изгибе от содержания добавок бора в заготовке кремния и модифицирующей пропитки. Присутствие в структуре нитрида кремния нитрида бора приводит к некоторому снижению прочности по сравнению с керамикой, не содержащей нитрид бора.

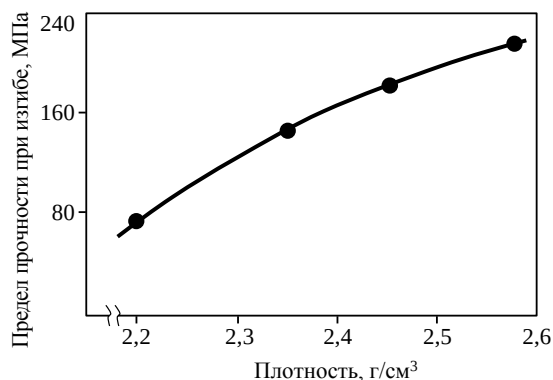


Рис. 5. Зависимость прочности керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ от плотности (температура синтеза 1500°C ; концентрация бора и никеля по 3 % (по массе))

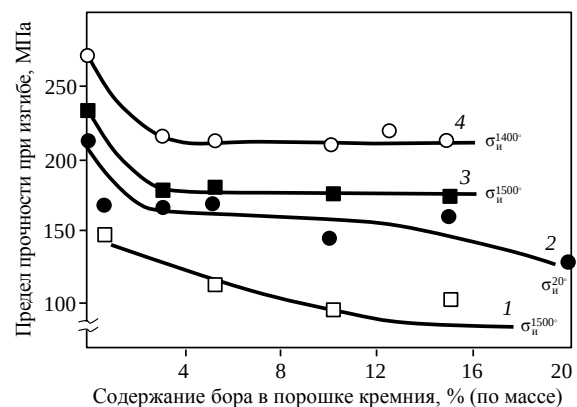


Рис. 6. Влияние содержания бора в исходном порошке кремния на прочность при изгибе керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ при различных температурах испытаний: 1 – после синтеза; 2–4 – после пропитки этилсиликатом и окислительной термообработки

Одна из причин снижения прочности керамики заключается в том, что прочность связи между зёрнами нитридов кремния и бора меньше по сравнению с аналогичной характеристикой в чистом РСНК. Микроструктура в месте излома представлена мелкокристаллическими зёрнами пластинчатой морфологии (рис. 7). Структура преимущественно двухфазная с высокой гомогенностью распределения структурных составляющих размером 8 мкм. Фрактографический анализ поверхности разрушения показал, что

зоны медленного развития трещин в основном сглаженные, представляют картину смешанного разрушения. Поверхность в зоне быстрого развития трещин имеет более грубый рельеф в соответствии со структурным состоянием каждого образца.

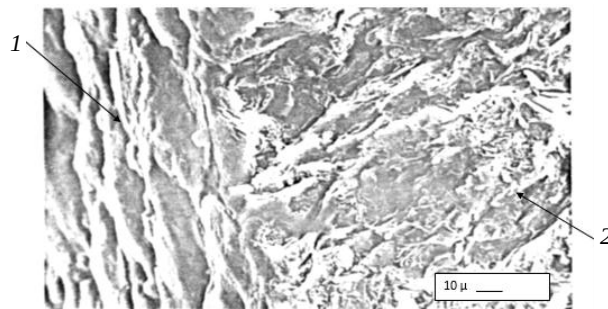


Рис. 7. Микроструктура излома (1) и поверхности (2) образца керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$

В результате пропитки кремнийорганическим соединением (этилсиликатом) и окислительной термообработки на воздухе происходят залечивание дефектов керамики и повышение ее прочности при изгибе. Особенно эффект повышения прочности выражен при температурах 1400–1500 °С. Прочность керамики при температуре 1400 °С в ~1,5 раза больше прочности керамики при комнатной температуре (рис. 6).

В связи с низкой стойкостью нитрида бора к окислению можно ожидать, что присутствие его в значительных количествах в РСНК приведет к повышению окисляемости керамики при температурах ~1300 °С, несмотря на пропитку этилсиликатом. На рис. 8 представлены кинетические зависимости изменения массы при окислении керамики, содержащей различные количества нитрида бора и предварительно защищенной от окисления. Как следует из данных рис. 8, окисляемость керамики снижается с увеличением содержания нитрида бора. Окисление чистого нитрида бора начинается при температурах ниже температуры окисления Si_3N_4 , и образующийся на поверхности борный ангидрид уже сам по себе препятствует диффузии кислорода в объем керамики, когда он при температуре <1000 °С обладает еще достаточно высокой вязкостью. В дальнейшем соединения B_2O_3 и BN начинают взаимодействовать с соединениями SiO_2 и Si_3N_4 с образованием боросиликатных стекол и твердого раствора замещения типа Si-B-O-N . Пленка такого состава, имеющая повышенную вязкость, надежно препятствует диффузии кислорода воздуха внутрь образца, предотвращает дополнительное образование соединений B_2O_3 и SiO_2 , одновременно повышает прочность и твердость поверхности керамики. Окисление образцов при температуре 1300 °С в течение 45–50 ч и последующее термоциклирование (25 термоциклов: 1 мин в печи при 1300 °С, 1 мин вне печи) показали, что образцы керамики, содержащие нитрид бора в широких пределах, сохраняют свою прочность на воздухе.

Следует отметить, что керамика системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, не пропитанная этилсиликатом, обладает эффектом «самозалечивания» в процессе окисления. Так, окисляемость нитрида кремния, содержащего в исходном порошке кремния 12,5 % (по массе) добавок бора и не пропитанного этилсиликатом, за 50 ч при температуре 1300 °С не превышала 1 % (рис. 8) и сохраняла первоначальную прочность. Экспериментально подтвержден факт отсутствия двух взаимоисключающих процессов: привеса за счет дополнительного образования SiO_2 и испарения образующегося B_2O_3 .

Исследуя структуру керамики с помощью микрорентгеноспектрального анализа, установили наличие на поверхности материала слоя толщиной до 2 мкм с содержанием кислорода до 1,6 % (по массе). При удалении от поверхности вглубь образца концентрация кислорода снижается до 0,4 % (по массе). Образующаяся на поверхности пленка

более эффективна по сравнению с защитной пленкой на чистом РСНК. Так, окисляемость в аналогичных условиях нитрида кремния, содержащего 10 % (по массе) BN, в 10 раз меньше окисляемости аналогичной керамики, не содержащей нитрида бора, которая за 50 ч при температуре 1300 °С составляет ~1 %.

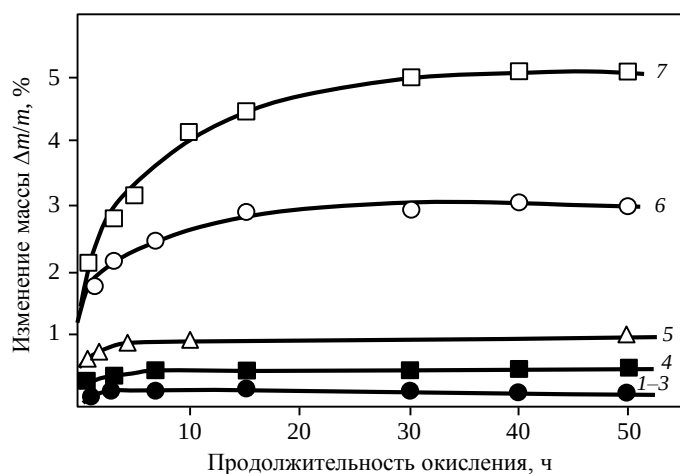


Рис. 8. Кинетические кривые окисления керамики при температуре 1300 °С, модифицированной этилсиликатом с содержанием бора в исходных порошках кремния, % (по массе): 20 (1); 12,5 (2); 5 (3); 3 (4); 12,5 (5) (керамика без пропитки и обработки); 1 (6); 0,5 (7)

Измерены инфракрасные спектры пропускания и отражения поверхности образцов керамики в области длин волн 200–1600 см⁻¹, где расположены характерные для этих материалов полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей Si–N, B–N, Si–O и B–O, а также изменением угла этих связей. Образцы содержали различные количества нитрида бора и окислены до и после модификации этилсиликатом. Установлено преобладание полос поглощения, свойственных соединению β-Si₃N₄ с небольшой примесью α-фазы, нитриду бора и соединению, принадлежащему системе SiO₂–B₂O₃, в которой может быть боросиликатное стекло. Показано также отсутствие полосы кристобалита, свидетельствующее о том, что присутствие соединений бора в керамике тормозит процесс образования кристобалита в ее поверхностном слое, что является чрезвычайно важным фактором для керамики, эксплуатируемой в условиях термоциклических нагрузжений, когда появление кристобалита приводит к увеличению степени окисления и деградации прочности материала из-за нарушения целостности поверхности. При увеличении первоначального содержания нитрида бора в керамике после ее окисления и термоциклирования увеличивается количество полос в спектрах отражения, свойственных связям Si–O и Si–N, что позволяет предположить образование твердого раствора замещения азота на кислород и кремния на бор в соединении β-Si₃N₄, который можно характеризовать подобно β'-сиалонам с химической формулой Si–B–O–N [18].

Присутствие нитрида бора и модификация поверхности оказывают значительное влияние на микротвердость керамики и ее трибологические свойства. На рис. 9 приведена зависимость микротвердости керамики от содержания бора в исходном порошке кремния для пропитанных и непропитанных образцов. Изменение микротвердости в широких пределах (от 20·10³ до 3,5·10³ МПа) в зависимости от количества образующегося в нитриде кремния в процессе синтеза нитрида бора при стабильной высокотемпературной прочности и отсутствии окисления, позволит применять данный материал не только в качестве термостойкой керамики и материала радиотехнического назначения, но и для притираемых высокотемпературных уплотнений в некоторых образцах техники.

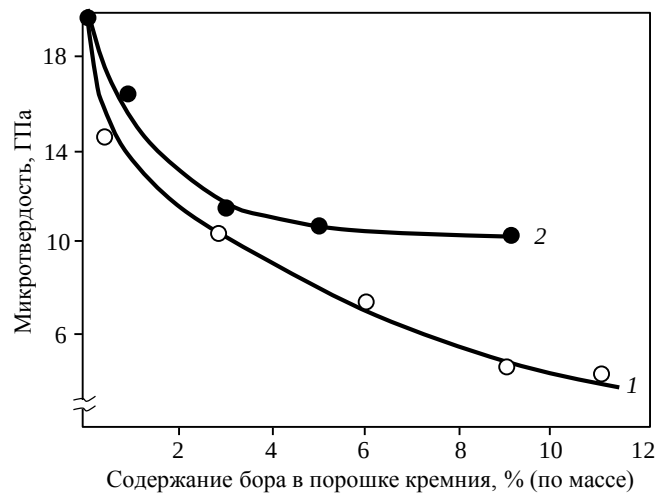


Рис. 9. Влияние содержания BN в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ на микротвердость непропитанной (1) и пропитанной этилсиликатом керамики (2)

Микротвердость или степень изнашиваемости керамики может выбираться в зависимости от контактируемого материала, скорости притирания и температурных условий, т. е. в зависимости от конкретных условий уплотнительный материал может сочетать, с одной стороны, хорошую прирабатываемость, с другой – стойкость к эрозионному уносу (если материал работает в газовых потоках). Одновременно микротвердость можно регулировать, повышая или снижая содержание нитрида бора и создавая на поверхности защитную пленку либо применяя материал без модифицирующей пропитки этилсиликатом. Последний вариант тем более возможен и предпочтителен, поскольку материал имеет тенденцию к самозалечиванию поверхности. После того, как в процессе притирания к уплотнительной детали часть «мягкого» слоя материала удалится, под воздействием высоких температур и окислительной среды произойдет образование защитной оксидной пленки, не только предохраняющей материал от дальнейшего объемного окисления, но и повышающей прочность изделия.

Так, прочность при изгибе керамики, содержащей в своем составе 0,5 % (по массе) Ni и 5,0 % (по массе) B, составляла при температуре 1400 °C до пропитки 131 МПа, после пропитки и термообработки 203 МПа, после окисления в течение 50 ч при температуре 1300 °C: 200 МПа, а после термоциклирования при температуре 1300 °C: 212 МПа. При содержании бора в керамике РСНК–BN от 0,5 до 3,0 % (по массе), открытой пористости 11–12 % коэффициент теплопроводности составлял соответственно 10,2 и 11,0 Вт/(м·K) при температурах 100 и 900 °C; температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20–300 °C и 200–900 °C соответственно составлял 2,4 и $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Коэффициенты трещиностойкости, измеренные по микротвердости и длине образующейся трещины и методом изгиба с надрезом оказались близкими по значениям: $2,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ – для немодифицированного материала, $2\text{--}3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ – для модифицированного материала. Следует отметить, что материал в средней части образцов обладает более высокой вязкостью разрушения: при вдавлении индентора с нагрузкой 10 Н трещин вокруг отпечатка и на поверхности микрошлифа не образуется; при испытании при изгибе – среднее значение $K_{1c} = 4 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$. Для данного материала частицы нитрида бора, по-видимому, могут выполнять роль дисперсий, тормозящих развитие трещины.

Испытания образцов из модифицированной керамики на трение и износ в зависимости от состава материала показали в контакте с РСНК (микротвердость 21000 МПа; коэффициент трения 16,9–17,2): коэффициенты трения модифицированного материала – от 14,9 до 17,2; интенсивность износа – $(4,9–16,9) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·м) при микротвердости от 10500 до 11500 МПа.

Для немодифицированного материала РСНК–BN аналогичные значения составили: коэффициенты трения 9,8–10,2; интенсивность износа $(7,1–8,6) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·м) при микротвердости 4500–4550 МПа.

Испытания проводили на установке при скорости вращения 0,8 м/с и нагрузке 0,1 МПа. Испытывали образцы в виде кольца с наружным диаметром 50 мм, внутренним диаметром 15 мм и толщиной 10 мм.

Испытания образцов в контакте с металлическим диском проводили на установке с использованием диска с диаметром гребешков 600 мм из стали ЭИ961 и твердостью материала HB = 321–388. Усилия прижатия керамической вставки к гребешкам диска составили 2–3 и 18–20 Н. Испытания проводили при частоте вращения диска 50000 об/м с выдержкой 3 мин при содержании в исходном составе керамики 12 % бора. Глубина врезания гребешков материала: от 0,02 до 0,13 мм – для модифицированных образцов и от 0,07 до 0,16 – для немодифицированных. Температура обоймы составляла 25–60 °С. Гребешки диска после проведенного испытания практически не имели износа.

Испытания в условиях, приближенных к эксплуатационным при температурах 1300 и 1550 °С, показали отсутствие эрозионного уноса в окислительной атмосфере и высокую термостойкость керамического материала Si₃N₄–BN.

Надроторные уплотнения из материала Si₃N₄–BN без модификации прошли успешные испытания на двигателе при хорошей притираемости, отсутствии эрозионного уноса в потоке газа и истираемости кромок металлических лопаток [12].

Заключения

Поскольку высокотемпературная прочность материала системы Si₃N₄–BN остается стабильной до температуры 1500 °С на воздухе при высокой термостойкости и окислительной стойкости, представленные материалы могут иметь конструкционное и функциональное применение в машиностроении и приборостроении.

Технология синтеза боросиликатных стекол и твердого раствора замещения системы Si–B–O–N может быть применена также при создании защитных высокотемпературных покрытий на других керамических или металлокерамических материалах.

Список источников

1. Langer M., Sibels J., Heindrich H. Turbinen rotoren aus nichtoxidischen keramischen Werkstoffen. Keramische komponenten fur Fahrzeug-Gasturbinen III. Berlin: Springer-Velger, 1984. P. 419–447.
2. Способ получения оболочки антенного обтекателя из реакционно-связанного нитрида кремния: пат. 2453520 Рос. Федерация; заявл. 20.12.10; опубл. 20.06.12.
3. Кондратьева Л.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридных композиций Si₃N₄–TiN, Si₃N₄–BN, Si₃N₄–AlN в режиме CBC-A3 // Вестник СамГТУ. 2016. № 3 (52). С. 130–135.
4. Кондратьева Л.А. О химической стабильности и структурообразовании композиций SiN–BN в режиме азидной технологии CBC // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 4 (12). С. 22–26.
5. Рудыкина В.Н., Параносенков В.П., Викулин В.В. Особенности получения реакционно-связанного нитрида кремния // Методы получения реакционно-связанного нитрида кремния. Рига: Зинатне, 1980. С. 165–166.

6. Викулин В.В., Курская И.Н., Киндинова О.Н. Исследование влияния никеля на синтез и некоторые свойства реакционно-связанного нитрида кремния // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: в 3 ч. М.: ВИМИ, 1984. Ч. 1: Жаропрочные керамические материалы. С. 89.
7. Способ получения изделий на основе нитрида кремния: пат. 2239613 Рос. Федерация; заявл. 28.07.04; опубл. 20.05.06.
8. Викулин В.В. Влияние добавок на механизм синтеза и свойства реакционно-связанного нитрида кремния // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 12–15.
9. Викулин В.В., Чикина А.А., Борзилова В.Д., Ромашин А.Г. Особенности синтеза реакционно-связанного нитрида кремния в присутствии добавок бора // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: в 3 ч. М.: ВИМИ, 1984. Ч. 1: Жаропрочные керамические материалы. С. 21–23.
10. Викулин В.В. Конструкционные керамические материалы с целенаправленными свойствами из нитрида и карбида кремния и изделия из них для авиакосмической техники: дис. ... д-ра техн. наук. Обнинск, 1990. 422 с.
11. Викулин В.В. Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности // Перспективные материалы. 2006. № 5. С. 14–19.
12. Викулин В.В., Шкарупа И.Л. Испытание материалов на основе нитрида и карбида кремния в экстремальных условиях // Тез. докл. II науч.-техн. конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». М.: ВИАМ, 2016. С. 26.
13. Ушеренко С.М., Овчинников В.И., Шмурадко В.Т., Киршина Н.В. Керамический материал на основе реакционно-связанного нитрида кремния для огнеупорных тиглей // Литье и металлургия. 2000. № 2. С. 26–30.
14. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
15. Arnesen D. Steels Quarterly Profits So-So Nonferrous Strong // Iron Age. 1980. Vol. 223. No. 19. P. 43–45.
16. Элиот Р. Структура двойных сплавов; пер. с англ. М. Металлургия, 1970. 928 с.
17. Викулин В.В., Русанова Л.Н., Кузнецова В.Ф., Смахтин Л.А. Исследование влияния температуры термообработки на содержание кислорода в активных порошках нитрида бора методом нейтронно-активационного анализа // Порошковая металлургия. 1978. № 9. С. 64–70.
18. Wild S., Elliot H., Thompson D. Combined infrared and X-ray studies of β -silicon nitride and β -sialons // Journal Material Science. 1978. Vol. 13. P. 1769–1775.

References

1. Langer M., Sibels J., Heindrich H. *Turbinen rotoren aus nichtoxidischen keramischen Werkstoffen. Keramische komponenten fur Fahrzeug-Gasturbinen III*. Berlin: Springer-Verlag, 1984, pp. 419–447.
2. *Method for producing an antenna radome shell from reaction-bonded silicon nitride*: pat. 2453520 Rus. Federation; appl. 20.12.10; publ. 20.06.12.
3. Kondratieva L.A., Bichurov G.V. Chemical stages of formation of nitride composites Si_3N_4 – TiN , Si_3N_4 – BN , Si_3N_4 – AlN in the SHS-AZ mode. *Vestnik SamGTU*, 2016, no. 3 (52), pp. 130–135.
4. Kondratieva L.A. On chemical stability and structure formation of SiN – BN composites in the azide SHS mode. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2017, no. 4 (12), pp. 22–26.
5. Rudykina V.N., Paranosenkov V.P., Vikulin V.V. Features of producing reaction-bonded silicon nitride. *Methods for producing reaction-bonded silicon nitride*. Riga: Zinatne, 1980, pp. 165–166.
6. Vikulin V.V., Kurskaya I.N., Kindinova O.N. Study of the influence of nickel on the synthesis and some properties of reaction-bonded silicon nitride. *Designs and technology for producing products from non-metallic materials*: in 3 parts. Moscow: VIMI, 1984, part 1: Heat-resistant ceramic materials, p. 89.
7. *Method for producing products based on silicon nitride*: pat. 2239613 Rus. Federation; appl. 28.07.04; publ. 20.05.06.
8. Vikulin V.V. Effect of additives on the synthesis mechanism and properties of reaction-bonded silicon nitride. *Perspektivnye materialy*, 2007, no. 5, pp. 12–15.

9. Vikulin V.V., Chikina A.A., Borzilova V.D., Romashin A.G. Features of the synthesis of reaction-bonded silicon nitride in the presence of boron additives. *Designs and technology for producing products from non-metallic materials*: in 3 parts. Moscow: VIMI, 1984, part 1: Heat-resistant ceramic materials, pp. 21–23.
10. Vikulin V.V. *Structural ceramic materials with targeted properties made of silicon nitride and carbide and products made of them for aerospace engineering*: thesis, Dr of Sc. (Tech.). Obninsk, 1990, 422 p.
11. Vikulin V.V. Production of Si₃N₄-Based Products and Their Application in the Aerospace Industry. *Perspektivnye materialy*, 2006, no. 5, pp. 14–19.
12. Vikulin V.V., Shkarupa I.L. Testing Silicon Nitride and Carbide-Based Materials under Extreme Conditions. *Abstract of the 2nd Scientific and Technical Conf. «High-Temperature Ceramic Composite Materials and Protective Coatings»*. Moscow: VIAM, 2016, p. 26.
13. Usherenko S.M., Ovchinnikov V.I., Shmuradko V.T., Kirshina N.V. Ceramic Material Based on Reaction-Bonded Silicon Nitride for Refractory Crucibles. *Litye i metallurgiya*, 2000, no. 2, pp. 26–30.
14. Samsonov G.V. *Non-metallic Nitrides*. Moscow: Metallurgy, 1969, 264 p.
15. Arnesen D. Steels Quarterly Profits So-So Nonferrous Strong. *Iron Age*, 1980, vol. 223, no. 19, pp. 43–45.
16. Eliot R. *Structure of Binary Alloys*; trans. from Engl. Moscow: Metallurgy, 1970, 928 p.
17. Vikulin V.V., Rusanova L.N., Kuznetsova V.F., Smakhtin L.A. Study of the Effect of Heat Treatment Temperature on the Oxygen Content in Active Boron Nitride Powders by Neutron Activation Analysis. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1978, no. 9, pp. 64–70.
18. Wild S., Elliot H., Thompson D. Combined infrared and X-ray studies of β-silicon nitride and β-sialons. *Journal Material Science*, 1978, vol. 13, pp. 1769–1775.

Информация об авторах

Викулин Владимир Васильевич, помощник генерального директора по науке, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мухин Андрей Николаевич, главный конструктор, к.т.н., «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО», okb@okb.umpo.ru

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

Заклякова Оксана Викторовна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir V. Vikulin, Assistant to Director General of Science, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey N. Mukhin, Chief Designer, Candidate of Sciences (Tech.), A. Lyulka Experimental Design Bureau branch of the United Engine – Building Corporation – Ufa Engine – Building Production Association, okb@okb.umpo.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 29.08.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.09.2025.
The article was submitted 29.08.2025; approved and accepted for publication after reviewing 12.09.2025.

Научная статья

УДК 543.632.542

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149

ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ КЛАССА FR-4

И.А. Сарычев¹, Е.А. Серкова¹, К.С. Мишуров¹, С.М. Паярель¹

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

Аннотация. Проведен обзор компонентной базы современных эпоксидных связующих для диэлектриков класса FR-4. Рассмотрены основные типы смол, отвердителей, антипиренов и различных функциональных добавок, приведены их структурные формулы. Описано влияние компонентов связующего на свойства диэлектриков. Обозначена возможность широкой модификации связующего для достижения требуемых свойств диэлектрика. Приведены свойства эпоксидного связующего марки ВСЭ-79 и экспериментальных образцов диэлектриков на его основе.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отвердитель, антипирен, наполнитель, связующее, диэлектрик, стеклопластик, горючесть

Для цитирования: Сарычев И.А., Серкова Е.А., Мишуров К.С., Паярель С.М. Эпоксидные связующие для диэлектриков класса FR-4 // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 136–149. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149.

Scientific article

EPOXY BINDERS FOR FR-4 GRADE DIELECTRIC MATERIALS

I.A. Sarychev¹, E.A. Serkova¹, K.S. Mishurov¹, S.M. Payarel¹

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

Abstract. The article presents a review of the component base of modern epoxy binders for FR-4 class dielectrics. The main types of resins, hardeners, fire retardants and various functional additives are considered, and their structural formulas are given. The influence of binder components on the properties of dielectrics is described. The possibility of wide modification of the binder to achieve the required properties of the dielectric is indicated. The properties of the VSE-79 epoxy binder and experimental samples of dielectrics based on it are presented.

Keywords: epoxy resin, hardener, fire retardant, filler, binder, dielectric, fiberglass, flammability

For citation: Sarychev I.A., Serkova E.A., Mishurov K.S., Payarel S.M. Epoxy binders for FR-4 grade dielectric materials. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 136–149. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149.

Введение

В настоящее время устройства электронной и радиотехнической промышленности используются практически во всех областях деятельности человека. Основным компонентом таких устройств являются одно- или многослойные печатные платы. Такие печатные платы в большинстве случаев изготавливают из эпоксидного стеклотекстолита пониженной горючести, именуемого аббревиатурой FR-4, образованной от англ. Fire Retardant – огнеупорный [1].

Стеклотекстолиты класса FR-4 уже несколько десятилетий являются золотым стандартом в электронной промышленности и называются базовыми, поскольку они обладают оптимальным комплексом механических и теплофизических характеристик, относительной простотой производства и имеют удовлетворительные диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 4,0\text{--}5,5$) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = 0,02\text{--}0,035$), подходящие для производства широкой номенклатуры устройств. Все материалы класса FR-4 характеризуются температурой стеклования от 110 до 180 °С, но наиболее часто используются диэлектрики с $T_c = 130\text{--}140$ °С [1].

До последнего времени большое число научных работ и охранных документов посвящено разработке новых составов эпоксидных связующих класса FR-4 и поиску путей их широкой модификации, а также оптимизации свойств фольгированных диэлектриков на их основе.

Эпоксидные связующие для фольгированных диэлектриков содержат в составе одну или несколько эпоксидных смол, отвердитель и ускоритель отверждения. Часто в составы этих связующих включают различные модифицирующие добавки и минеральные наполнители для регулирования свойств стеклотекстолита, а также снижения его стоимости [1]. В зависимости от выбранных компонентов эпоксидного связующего, стеклотекстолиты класса FR-4, в сравнении с базовыми стеклотекстолитами FR-4 с $T_c = 130\text{--}140$ °С, могут обладать улучшенными характеристиками – например, повышенной термостойкостью или пониженными температурным коэффициентом линейного расширения, влагопоглощением и диэлектрической проницаемостью.

Эпоксидные связующие класса FR-4 представляют собой пропиточные растворы на основе органических растворителей. Это во многом обусловлено наличием в их составе ускорителя отверждения, затрудняющего переработку связующего из расплава, но критически важного для переработки препрега в фольгированный диэлектрик, ввиду необходимости проведения сушки препрега и перевода связующего в В-стадию [2].

При создании составов под конкретные задачи важно учитывать доступность сырьевой компонентной базы и текущие, а также прогнозируемые тенденции роста требований к эксплуатационным характеристикам диэлектрических материалов [1].

В данной работе рассматривается наиболее часто используемая компонентная база эпоксидных связующих класса FR-4 и ее влияние на свойства диэлектрика. Рассмотрены способы приготовления эпоксидных композиций на основе промышленно доступных растворов эпоксидных смол, а также свойства связующего класса FR-4 марки ВСЭ-79 и стеклотекстолита на его основе.

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Материалы и методы

Эпоксидное связующее марки ВСЭ-79 (ТУ 20.14.63-179-07545412–2024) – это раствор смол в метилэтилкетоне с содержанием нелетучих веществ 60 % (по массе).

Электроизоляционные ткани марок 7628 (с поверхностной плотностью 206 г/м²) и 1080 (с поверхностной плотностью 50 г/м²) использовались без дополнительной обработки.

При определении физико-химических и технологических свойств образцов эпоксидного связующего, препрега и стеклопластика на его основе использованы следующие стандарты:

- содержание нелетучих веществ в эпоксидных композициях – ГОСТ 22456–77;
- определение времени гелеобразования – ГОСТ Р 57779–2017;
- текучесть связующего – ГОСТ Р МЭК 61189-2–2012;
- содержание связующего в препреге – ГОСТ Р МЭК 61189-2–2012;
- температура достижения 5%-ной потери массы методом ТГА – ГОСТ 29127–91;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 10⁶ Гц – ГОСТ 22372–77;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 10¹⁰ Гц – ГОСТ Р 8.623–2015;
- тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10⁶ Гц – ГОСТ 22372–77;
- тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10¹⁰ Гц – ГОСТ Р 8.623–2015;
- горючесть – ГОСТ 26246.0–89.

Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы обладают всеми необходимыми свойствами для их широкого использования в производстве слоистых диэлектриков. После отверждения получают сшитый полимер с хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, низкой усадкой, хорошей адгезией и устойчивостью к резким термическим воздействиям [4].

Для изготовления стеклотекстолитов класса FR-4 наибольшее распространение получили эпоксидные смолы на основе бисфенола А (DGEBA, рис. 1) и его бромированного аналога – тетрабромбисфенола А (TBBA-EP, рис. 1), ввиду их широкой доступности и низкой стоимости [5]. Кроме того, эпоксидная смола на основе тетрабромбисфенола А одновременно применяется в качестве галогенсодержащего антипирена, обеспечивающего низкую горючесть диэлектрика. Не менее часто применяют твердые олигомерные эпоксиды на основе бисфенола А (Oligo-DGEBA, рис. 1) и его бромированного аналога [6, 7]. Слоистые диэлектрики на основе этих смол обладают средней температурой стеклования (130–140 °С) и термостойкостью, зависящей от выбранного отвердителя [8]. Высокое содержание бромированной эпоксидной смолы в составе связующего приводит к снижению температуры термодеструкции слоистого диэлектрика [9].

Для повышения термостойкости стеклотекстолитов класса FR-4 используют эпоксидные смолы на основе бисфенола F (DGEBF, рис. 1) и глицидиловые эфиры новолачных смол с различной молекулярной массой (EPN, рис. 1) [7, 10].

Введение в состав связующих эпоксидных смол на основе 4,4'-дигидроксибифенила (DGEBP, рис. 1) и 1,5-дигидроксинафталина (DGEN, рис. 1) повышает температуру стеклования и термостойкость полимерной матрицы, которая также обладает пониженным значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) [5, 11]. Материалы на основе таких смол часто характеризуются температурой стеклования 150–180 °С и классифицируются как FR-4 «high T_g».

Использование глицидиловых эфиров новолака на основе дициклопентадиена и фенола (DCPD-EPN, рис. 1) позволяет снизить константу диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь, а также влагопоглощение диэлектриков [2, 10].

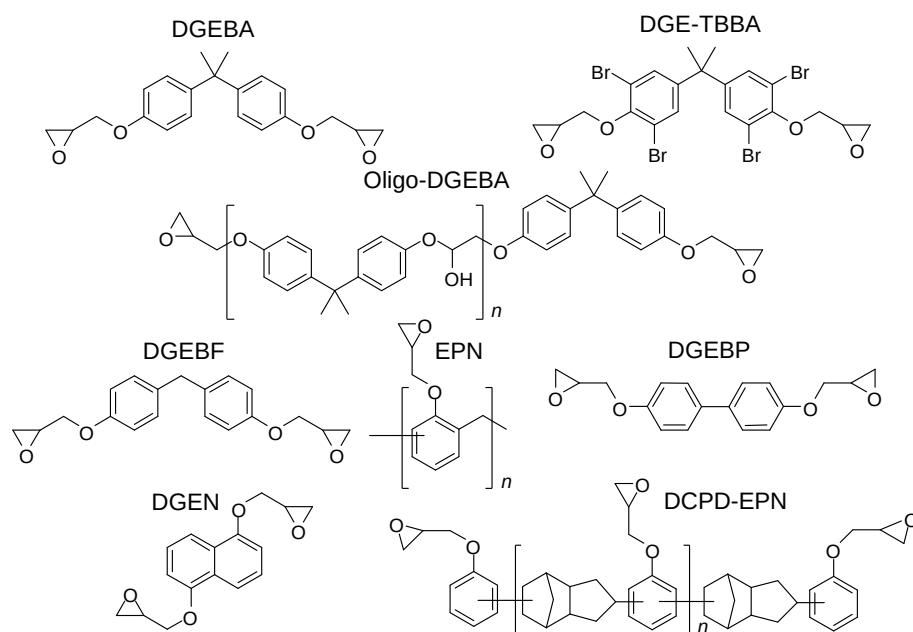


Рис. 1. Структурные формулы эпоксидных смол, наиболее часто используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Зачастую, кроме самых базовых составов связующих, для стеклотекстолитов класса FR-4 используются комбинации вышеприведенных эпоксидных смол с целью достижения требуемого уровня комплекса свойств диэлектрика, а также принимая во внимание его конечную стоимость и условия эксплуатации [12].

Отвердители и ускорители

Для того чтобы из эпоксидных смол получить сшитый полимер с желаемым комплексом свойств, к ним добавляют различные реакционноспособные или каталитически активные химические соединения, которые называют отвердителями и ускорителями. Отвердитель реагирует с эпоксидной смолой с образованием сетчатого полимера посредством реакции присоединения, а ускоритель каталитически индуцирует реакцию, позволяя снизить температуру и/или продолжительность отверждения [5].

В качестве отвердителей в составе связующих для диэлектриков класса FR-4 наиболее широко используются полифункциональные амины, такие как дициандиамид и фенолформальдегидные новолачные отвердители [2].

Выбор отвердителя зависит от требуемых термомеханических и диэлектрических свойств материала, а также его стоимости. Так, для дициандиамида (DICY, рис. 2) характерно образование менее тепло- и термостойкого полимера, однако короткое время отверждения и комплекс технологических параметров препрегов на основе связующих с дициандиамидом делают его наиболее часто используемым в базовых диэлектриках класса FR-4 [8]. Для повышения тепло- и термостойкости композиций в качестве отвердителей используют фенолформальдегидные (PN, рис. 2) [11] или крезолформальдегидные новолачные смолы (CN, рис. 2) [13], а также новолачные смолы на основе дициклопентадиена (DCPD-PN, рис. 2) [14] и бисфенола А (BPAN, рис. 2) [7]. С другой стороны, при их использовании возникают технологические трудности при переработке препрега ввиду большей вязкости связующего при температуре переработки и функциональности новолачных отвердителей, что требует более тщательного подбора режимов отверждения препрегов на основе связующих с новолачными отвердителями

[8]. Преимуществами использования в качестве отвердителей новолачных смол, кроме повышения тепло- и термостойкости [15], являются улучшение диэлектрических характеристик ламинатов и снижение их влагопоглощения, что особенно выражено при использовании новолачов на основе крезоло и дициклопентадиена [13, 14].

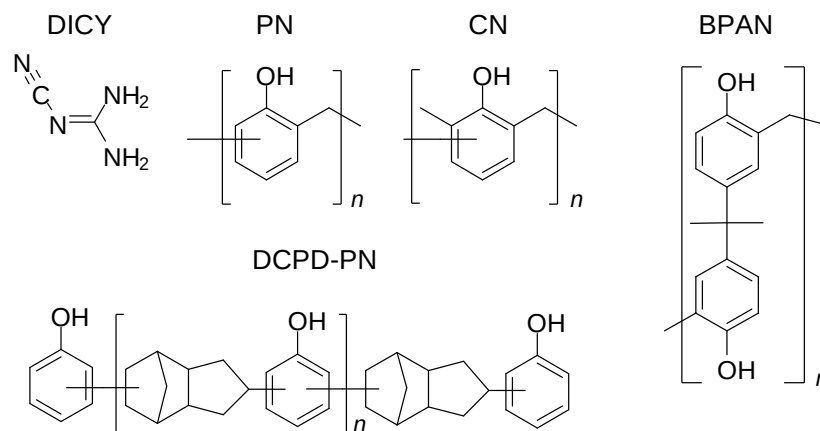


Рис. 2. Структурные формулы отвердителей, наиболее часто используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

В качестве ускорителей отверждения (как для дициандиамида, так и для отвердителей новолачного типа) наиболее широко применяются различные производные имидазола, такие как 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, 2-этил-4-метилимидазол, 2-фенилимидазол и др. [16]. Для регулирования каталитической активности ускорителей отверждения совместно с ними могут использоваться различные кислоты, такие как борная, салициловая, фосфорная, п-толуолсульфоновая и др. Механизм регулирования заключается в реакции имидазола с кислотой с образованием соли, не обладающей каталитической активностью при температурах до 100 °C, но каталитический эффект возникает при повышенных температурах вследствие разложения соли на исходный имидазол и кислоту [16].

Как отмечено ранее, введение ускорителя отверждения необходимо для уменьшения температурно-временного цикла отверждения [17], но также его введение обусловлено необходимостью проведения стадии сушки препрега и перевода его в В-стадию, которая является важным этапом технологии изготовления препрега для диэлектриков класса FR-4 [2, 10, 11, 16]. На этом технологическом этапе связующее в препреге посредством теплового воздействия в сушильной камере подвергается частичному отверждению, но при этом оно должно сохранять способность к плавлению и дальнейшей переработке в слоистый диэлектрик [1].

Ввиду особенности технологии получения такого класса материалов связующее для диэлектриков класса FR-4 (в процессе прессования с относительно высоким начальным давлением) должно обеспечивать быстрое гелеобразование и низкое вытекание связующего за пределы пакета заготовок, при этом полностью и равномерно распределяться по всей площади прессуемой заготовки диэлектрика.

Полимерные модификаторы

Диэлектрики класса FR-4 на основе эпоксидных связующих, продолжая оставаться наиболее сбалансированным выбором для устройств электроники, могут не в полной мере соответствовать современным требованиям по диэлектрическим потерям на высоких частотах или механической прочности в условиях термоциклирования.

Для преодоления этих недостатков важное значение имеют полимерные модификаторы [18, 19], которые при введении в состав эпоксидного связующего изменяют его структуру и расширяют функциональность диэлектриков класса FR-4.

Для эпоксидных связующих с отвердителем дициандиамидом введение полимерных модификаторов с целью повышения прочностных характеристик зачастую не требуется из-за более эластичной полимерной матрицы, образующейся в результате отверждения (в сравнении с аналогичной матрицей с новолачным отвердителем). Полимерные модификаторы могут быть необходимы в обоих случаях, если связующее содержит значительное количество минеральных наполнителей для снижения негативного влияния на прочностные свойства диэлектрика.

Сополимер стирола и малеинового ангидрида (SMA), структурная формула которого показана на рис. 3, широко применяется в качестве полимерного модификатора для связующих класса FR-4 [11, 20], его введение позволяет повысить прочностные характеристики диэлектрика и уменьшить его диэлектрические потери. Кроме того, данный сополимер является соотвердителем благодаря реакционноспособному атому кислорода в малеиновом ангидриде.

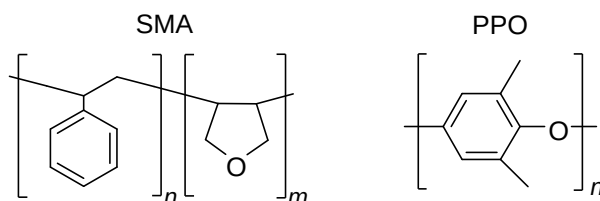


Рис. 3. Структурные формулы полимеров, используемых в качестве модификаторов в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Термопластичный поли(2,6-диметил-*п*-фениленоксид), или сокращенно PPO (рис. 3), из-за низкой диэлектрической проницаемости (2,5–3,0) и диэлектрических потерь (0,0010–0,0030 на частоте 10 ГГц) применяется в качестве полимерного модификатора связующих для различных диэлектриков, в том числе на основе эпоксидных связующих класса FR-4 [10]. Однако из-за его высокой стоимости применение этого полимера ограничено и целесообразно лишь при необходимости создания электронных устройств с пониженными диэлектрическими потерями в интервале рабочих температур, характерных для диэлектриков класса FR-4.

Антипирены

Поскольку слоистые диэлектрики класса FR-4 обязательно должны быть самозатухающими при вынесении из пламени и не поддерживать горение, при создании связующего требуется использование галогенсодержащих эпоксидных смол или антипирюющих добавок [1].

До недавнего времени применение галогенсодержащих эпоксидных смол на основе тетрабромбисфенола А или бромсодержащих антипиренов на основе полибромированных дифенилов или дифениловых эфиров являлось главным подходом для обеспечения огнестойкости слоистых диэлектриков класса FR-4 [21].

Однако известно, что галогенсодержащие органические соединения при горении образуют токсичные газы, способные нанести вред здоровью человека и окружающей среде [22], поэтому директивами Европейского Союза «Restriction of Hazardous Substances» (RoHS) было запрещено использовать полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, но использование тетрабромбисфенола А остается легальным, в первую очередь из-за экономической составляющей производства диэлектриков [23].

С целью снижения негативного воздействия на окружающую среду для создания связующего для диэлектриков класса FR-4 может использоваться подход, при котором пониженная горючесть и самозатухание слоистого диэлектрика достигаются без помощи галогенсодержащих органических соединений. Вместо них используют фосфор- и азотсодержащие антипирены [24], которые в отличие от вышеописанных галогенсодержащих антипиренов не образуют токсичных газов при горении, а за счет образования пористого коксового слоя на поверхности материала, который препятствует термоокислительной деструкции, диэлектрик обладает самозатухающими свойствами [25]. Следует отметить, что применение фосфорсодержащих антипиренов значительно увеличивает стоимость диэлектриков класса FR-4, а потребность их использования обусловлена регуляторными запретительными действиями государственных институтов отдельных стран [26].

Наиболее часто используемыми фосфорсодержащими антипиренами аддитивного типа являются эфиры фосфорной кислоты, такие как (рис. 4): бис(дифенилфосфат) резорцина (RDP) [27], бис(2,6-ксиленилфосфат) резорцина (RXP) [2, 11], бис(дифенилфосфат) бисфенола А (BDP) и трифенилфосфат (TPP) [27].

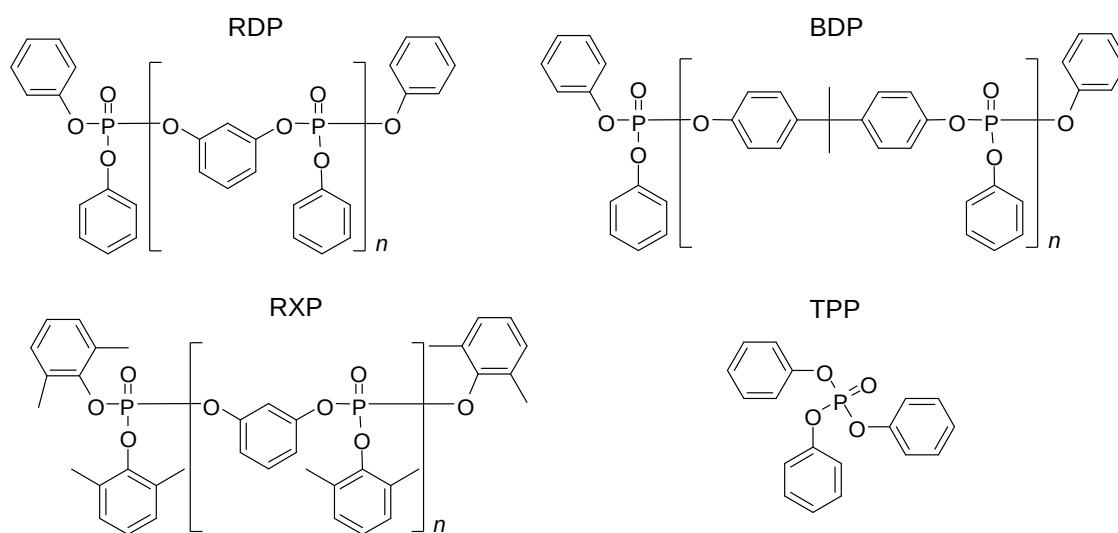


Рис. 4. Структурные формулы неактивных фосфорсодержащих антипиренов, используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

В качестве неактивных фосфор-азотсодержащих антипиренов используют соли фосфорной кислоты, такие как полифосфат аммония или полифосфат меламина, которые нерастворимы в связующем и находятся в композиции связующего в виде дисперсии [28].

Кроме фосфорсодержащих антипиренов аддитивного типа также используют реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены, такие как (рис. 5): олигомер резорцина и метилфосфоновой кислоты (Fyrol PMP) [29], 9,10-дигидро-9-оксо-10-фосфенантрен-10-оксид (DOPO) [29], производное на основе DOPO и гидрохинона (DOPO-HQ) [2, 10, 29] и производное на основе DOPO и дициандиамида (DOPO-DICY) [28].

Применение реакционноспособных антипиренов предпочтительно ввиду их минимального влияния на температуру стеклования связующего и его механические свойства [30].

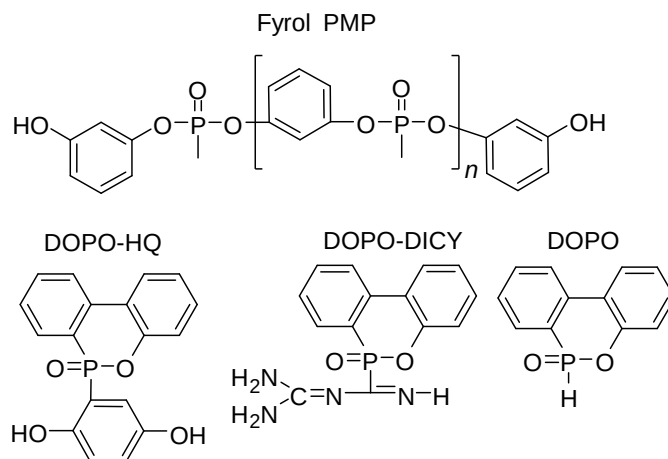


Рис. 5. Структурные формулы реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов, используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Нередко вместе с фосфор- и азотсодержащими антипиренами используют неорганические антипирены – гидроксиды алюминия и магния, способные под воздействием температуры высвобождать молекулы воды с поглощением большого количества тепла и за счет этого снижать температуру пламени, способствуя самозатуханию [2, 10, 11].

Наполнители и специальные добавки

Неорганические наполнители, такие как оксиды кремния, алюминия, магния и цинка, нитриды кремния, алюминия и бора, позволяют (при небольшом введении) повысить механическую прочность и теплопроводность связующего, одновременно снижая его ТКЛР [31].

Для улучшения совместимости со смоляной частью связующего эти наполнители предварительно могут быть обработаны аппретами (например, аminosиланами или силанами с эпоксидной группой), в результате чего на поверхности наполнителей появляются реакционно-способные эпоксидные или аминогруппы [32]. Обработанные таким образом наполнители, при их введении в состав эпоксидных связующих, могут обеспечить как повышение физико-механических характеристик (в сравнении с необработанными наполнителями, при одинаковом процентном содержании), так и большее содержание наполнителя в составе связующего при том же уровне прочностных свойств [33]. При помощи введения в состав связующих пирогенного кремнезема с различной удельной поверхностью, в том числе и гидрофобного, добиваются увеличения стабильности дисперсно-наполненных связующих и предотвращения осаждения наполнителя [34].

На скорость осаждения дисперсного наполнителя также влияет вязкость раствора связующего и при его использовании стремятся к уменьшению количества органического растворителя и увеличению вязкости раствора связующего. При введении дисперсных наполнителей, особенно в больших количествах, полезно использовать деаэрирующие добавки и выравнивающие агенты, предотвращающие проблемы с качеством поверхности препрегов в процессе пропитки стеклоткани связующим [35].

Для изготовления многослойных печатных плат в состав связующего вводят ультрафиолетовые красители или добавки, блокирующие ультрафиолетовое излучение, которые позволяют проводить проверку качества изготовления плат [1].

Введение в состав связующих для диэлектриков класса FR-4 наполнителей и различных функциональных добавок позволяет широко регулировать свойства материалов, а также при введении больших количеств дешевых наполнителей снизить их конечную стоимость.

Связующее для диэлектриков класса FR-4 разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

В отличие от эпоксидных связующих для других областей применения, поставляемых в виде готовых одно- или двухкомпонентных составов, пропиточные растворы связующего для диэлектриков класса FR-4 изготавливают на месте пропитки, поскольку введенный ускоритель отверждения или дициандиамида в растворенной форме обуславливают небольшой срок хранения связующего, а при длительном хранении потребуются изменить технологию его переработки в препрег. Вследствие этого на рынке материалов представлены растворы олигомерных бромированных эпоксидиановых смол в ацетоне или метилэтилкетоне [36] в концентрации 80 % (по массе), из которых непосредственно на производстве изготавливают связующее, используя рекомендованное производителем количество отвердителя и ускорителя, обеспечивающее достижение типичных характеристик препрегов и фольгированных диэлектриков класса FR-4. Для получения требуемых характеристик диэлектрика эти пропиточные растворы могут быть модифицированы ранее упомянутыми смолами, наполнителями или добавками.

На отечественном рынке препреги для диэлектриков класса FR-4 изготавливают, используя иностранную компонентную базу для связующего, и берут за основу составы с бромированной эпоксидиановой смолой, дициандиамидом и ускорителем отверждения.

В связи с потребностью в современных отечественных связующих для изготовления препрегов и слоистых диэлектриков в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано эпоксидное связующее марки ВСЭ-79 (ТУ 20.14.63-179-07545412–2024), которое изготавливается из компонентов российского производства. Свойства связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидного связующего марки ВСЭ-79

Показатель	Значения показателей
Время гелеобразования при температуре 170 °С, с	250–400
Время гелеобразования связующего в В-стадии при температуре 170 °С, с	100–180
Массовая доля нелетучих веществ, %	60–63
Температура стеклования, °С	135–145

На основе связующего марки ВСЭ-79 и электроизоляционных тканей марок 7628 и 1080 изготовлены экспериментальные образцы препрегов с заданной текучестью путем их сушки при повышенных температурах и перевода связующего в В-стадию. Свойства экспериментальных образцов препрегов для диэлектриков класса FR-4 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание и текучесть связующего в экспериментальных образцах препрегов на основе стеклотканей марок 7628 и 1080 и связующего марки ВСЭ-79

Показатель	Стеклоткань	Значения показателей
Содержание связующего %	1080	62±3
	7628	44±4
Текучесть связующего, %	1080	34±5
	7628	23±5

Подбор условий сушки препрега является важным этапом получения препрегов для изготовления стеклопластиков диэлектрического назначения. Варьируя температуру и продолжительность В-стадии (глубину конверсии связующего) можно получать препреги с повышенной или пониженной текучестью, не прибегая к изменению количества ускорителя отверждения в составе связующего.

На основе экспериментальных образцов препрегов методом прессования изготовлены экспериментальные образцы стеклопластиков. Свойства экспериментальных образцов диэлектрика класса FR-4 на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628 представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Свойства экспериментальных образцов диэлектрика класса FR-4
на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628
и диэлектрика фирмы Isola марки DE-104**

Показатель	Значения показателей для	
	экспериментальных образцов	DE-104
Температура достижения 5%-ной потери массы, °C	350–355	315
Температура стеклования, °C	140–150	135
Горючесть, класс	0	0
Водопоглощение, %	0,18–0,20	0,3

По результатам испытаний установлено, что экспериментальные образцы стеклопластиков соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам класса FR-4: обладают низким водопоглощением и горючестью, а также высокой термостойкостью, характерной для материалов, способных выдерживать многократный нагрев до температуры пайки электронных компонентов в процессе производства печатных плат.

Диэлектрические характеристики экспериментальных образцов диэлектриков класса FR-4 на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628 показаны в табл. 4.

Таблица 4

**Диэлектрические характеристики экспериментальных образцов
диэлектриков FR-4 на основе связующего ВСЭ-79 и стеклоткани 7628
и диэлектрика фирмы Isola марки DE-104**

Показатель	Значения показателей для	
	экспериментальных образцов	DE-104
Диэлектрическая проницаемость при частоте измерения, Гц: 10^6 10^{10}	4,1–4,3	4,6
	4,1–4,3	4,32*
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте измерения, Гц: 10^6 10^{10}	0,020–0,021	0,20
	0,020–0,022	0,24*
* При частоте 5 ГГц.		

Результаты исследования диэлектрических характеристик экспериментальных образцов диэлектриков на основе связующего марки ВСЭ-79 показали, что значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в исследуемом диапазоне частот соответствуют аналогичным характеристикам диэлектриков класса FR-4 зарубежного производства [37].

Заключения

В работе рассмотрены основные компоненты эпоксидных связующих для диэлектриков класса FR-4 и описано их влияние на физико-химические, технологические и эксплуатационные характеристики слоистых диэлектриков. В зависимости от требуемых характеристик диэлектрика класса FR-4 состав связующего может варьироваться в широких пределах с использованием эпоксидных смол, отвердителей и модификаторов различного строения. Одной из самых важных характеристик диэлектриков класса FR-4 является пониженная горючесть, которая может быть достигнута с помощью галоген-, фосфор- или фосфор-азотсодержащих антипиренов с добавками минеральных антипиренов-наполнителей. Тип выбранного антипирена в составе связующего влияет на его конечную стоимость, поэтому использование галогенсодержащих эпоксидных смол или антипиренов по-прежнему является актуальным выбором.

На основе мирового опыта по созданию связующих для диэлектриков класса FR-4 в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано связующее марки ВСЭ-79 с использованием компонентов российского производства и изготовлены экспериментальные образцы препрегов и диэлектриков, а также проанализированы их свойства. Показано, что по тепло- и термостойкости экспериментальные образцы диэлектриков на основе связующего марки ВСЭ-79 превосходят диэлектрик класса FR-4 зарубежного производства DE-104 фирмы Isola.

Список источников

1. Мылов Г.В. Печатные платы: выбор базовых материалов. М.: Горячая линия – Телеком, 2015. 176 с.
2. Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140178697A1; appl. 15.03.13; publ. 26.06.14.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
5. Goosey M. *Plastics for Electronics*. Springer Netherlands, 1999. 408 p.
6. Epoxy resin compositions for use in electrical laminates: pat. US5405931A; appl. 13.08.93; publ. 11.04.95.
7. Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same: pat. EP1637554A1; appl. 03.06.03; publ. 22.03.06.
8. Peng Y.-R., Qi X. The influence of curing systems on epoxide-based PCB laminate performance // *Circuit World*. 2005. Vol. 31. No. 4. P. 14–20.
9. Luda M.P., Balabanovich A.I., Zanetti M. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92 (6). P. 1088–1100.
10. Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom: pat. US20150159016A1; appl. 29.12.11; publ. 11.07.15.
11. Lowdielectric resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140174802A; appl. 26.02.13; publ. 26.06.14.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
13. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate manufactured by using the same: pat. US20140342161A1; appl. 28.10.11; publ. 20.11.14.
14. Resin composition, copper clad laminate and printed circuit board using same: pat. US9850375B2; appl. 23.08.13; publ. 26.12.17.

15. Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Размахов М.Г., Гуляев А.И. Исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его деструкции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). С. 91–97. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
16. Curing epoxy resins using dicy, imidazole and acid: pat. US5508328; appl. 17.11.94; publ. 16.04.96.
17. Малышева Г.В., Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Николаев Е.В. Оптимизация режимов отверждения стеклопластиков на основе эпоксидного связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). С. 94–103. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
18. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 3. С. 7–12.
19. Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Сарычев И.А., Вавилова М.И. Влияние винифлекса российского и китайского производства на свойства связующего ВФТ и стеклотекстолита на его основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
20. SMA resin formulation: pat. US11365282B2; appl. 25.07.17; publ. 21.06.22.
21. Flame retardants in printed circuit boards. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch3.pdf (дата обращения: 17.04.2025).
22. An Overvie of Flame Retardants in Printed Circuit Boards for LEDs and other Electronic Devices // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2023. Vol. 14 (04). P. 410–420.
23. Stunning Reversal: EU Axes RoHS Directive's TBBP-A and MCCPs Restriction Proposals. URL: <https://www.cirs-group.com/en/chemicals/stunning-reversal-eu-axes-rohs-directive-tbbp-a-and-mccps-restriction-proposals> (дата обращения: 17.04.2025).
24. Flame retardants in printed circuit boards. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch2.pdf (дата обращения: 17.04.2025).
25. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development? // *Materials*. 2010. Vol. 3 (10). P. 4710–4745.
26. IEC 61249-2-21 for Halogen Free // MASTERBOND. URL: <https://www.masterbond.com/certifications/halogen-free> (дата обращения: 17.04.2025).
27. Halogen-free flame retardant epoxy resin composition, prepreg, and copper clad lamination: pat. US20080241578A1; appl. 29.08.07; publ. 02.10.08.
28. Copper clad laminate and method for manufacturing the same: pat. US20150266267A1; appl. 21.03.13; publ. 24.09.15.
29. Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140322541A1; appl. 10.08.13; publ. 30.10.14.
30. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. № SP2. С. 104–113.
31. Composite and copper clad laminate made therefrom: pat. US20220022314A1; appl. 21.03.21; publ. 20.06.22.
32. Sho S., Arefazar A., Khosrokhavar R. Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008. Vol. 27 (5). P. 473–485.
33. Nakamura T., Tabuchi H., Hirai T. et al. Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 137 (17). No. 48615. P. 1–11.
34. Copper clad laminate, prepreg and method of reducing signal loss: pat. US20100248569A1; appl. 05.02.10; publ. 30.09.10.
35. Homogeneousbismaleimide triazine-epoxy compositions useful for the manufacture of electrical laminates: pat. US20110247756A1; appl. 11.12.09; publ. 13.10.11.
36. Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure // Olin Epoxy. URL: <https://olinepoxy.com/wp-content/uploads/2018/05/Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure.pdf> (дата обращения: 17.04.2025).
37. Isola DE104 // Isola Group. URL: <https://www.isola-group.com/pcb-laminates-prepreg/de104-laminate-and-prepreg> (дата обращения: 17.04.2025).

References

1. Mylov G.V. *Printed circuit boards: selection of base materials*. Moscow: Goryachaya Liniya – Telecom, 2015, 176 p.
2. *Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140178697A1; appl. 15.03.13; publ. 26.06.14.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive preregs*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
5. Goosey M. *Plastics for Electronics*. Netherlands: Springer, 1999, 408 p.
6. *Epoxy resin compositions for use in electrical laminates*: pat. US5405931A; appl. 13.08.93; publ. 11.04.95.
7. *Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same*: pat. EP1637554A1; appl. 03.06.03; publ. 22.03.06.
8. Peng Y.-R., Qi X. The influence of curing systems on epoxide-based PCB laminate performance. *Circuit World*, 2005, vol. 31, no. 4, pp. 14–20.
9. Luda M.P., Balabanovich A.I., Zanetti M. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92 (6), pp. 1088–1100.
10. *Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom*: pat. US20150159016A1; appl. 29.12.11; publ. 11.07.15.
11. *Lowdielectric resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140174802A; appl. 26.02.13; publ. 26.06.14.
12. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
13. *Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate manufactured by using the same*: pat. US20140342161A1; appl. 28.10.11; publ. 20.11.14.
14. *Resin composition, copper clad laminate and printed circuit board using same*: pat. US9850375B2; appl. 23.08.13; publ. 26.12.17.
15. Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Razmahov M.G., Gulyaev A.I. Examination of thermophysical characteristics of a heat-protective material based on fiberglass during destruction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), pp. 91–97. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
16. *Curing epoxy resins using dicy, imidazole and acid*: pat. US5508328; appl. 17.11.94; publ. 16.04.96.
17. Malysheva G.V., Marakhovskiy P.S., Barinov D.Ya., Nikolaev E.V. Optimization of the curing modes of fiber-glass based on epoxy binder. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), pp. 94–103. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
18. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. Study of epoxy-polysulfone polymer systems as the basis for high-strength adhesives for aviation purposes. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12.
19. Zastrogina O.B., Serkova E.A., Sarychev I.A., Vavilova M.I. Influence of Russian and Chinese vinylflex on the properties of the VFT binder and fiberglass based on it. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
20. *SMA resin formulation*: pat. US11365282B2; appl. 25.07.17; publ. 21.06.22.
21. *Flame retardants in printed circuit boards*. Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch3.pdf (accessed: April 17, 2025)
22. An Overvie of Flame Retardants in Printed Circuit Boards for LEDs and other Electronic Devices. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2023, vol. 14 (04), pp. 410–420.
23. *Stunning Reversal: EU Axes RoHS Directive's TBBP-A and MCCPs Restriction Proposals*. Available at: <https://www.cirs-group.com/en/chemicals/stunning-reversal-eu-axes-rohs-directive-tbbp-a-and-mccps-restriction-proposals> (accessed: April 17, 2025).

24. *Flame retardants in printed circuit boards*. Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch2.pdf (accessed: April 17, 2025).
25. Schartel B. *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?* *Materials*, 2010, vol. 3 (10), pp. 4710–4745.
26. *IEC 61249-2-21 for Halogen Free*. Available at: <https://www.masterbond.com/certifications/halogen-free> (accessed: April 17, 2025).
27. *Halogen-free flame retardant epoxy resin composition, prepreg, and copper clad lamination*: pat. US20080241578A1; appl. 29.08.07; publ. 02.10.08.
28. *Copper clad laminate and method for manufacturing the same*: pat. US20150266267A1; appl. 21.03.13; publ. 24.09.15.
29. *Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140322541A1; appl. 10.08.13; publ. 30.10.14.
30. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhonkov A.Yu. Regularities of the α -transition of epoxy binders of composite materials according to the data of dynamic mechanical analysis. *Bulletin of Bauman MSTU. Ser.: Mechanical Engineering*, 2011, no. SP2, pp. 104–113.
31. *Composite and copper clad laminate made therefrom*: pat. US20220022314A1; appl. 21.03.21; publ. 20.06.22.
32. Sho S., Arefazar A., Khosrokhavar R. Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, vol. 27 (5), pp. 473–485.
33. Nakamura T., Tabuchi H., Hirai T. et al. Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 137 (17), no. 48615, pp. 1–11.
34. *Copper clad laminate, prepreg and method of reducing signal loss*: pat. US20100248569A1; appl. 05.02.10; publ. 30.09.10.
35. *Homogeneous maleimide triazine-epoxy compositions useful for the manufacture of electrical laminates*: pat. US20110247756A1; appl. 11.12.09; publ. 13.10.11.
36. *Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure*. Available at: <https://olinepoxy.com/wp-content/uploads/2018/05/Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure.pdf> (accessed: 17.04.2025).
37. *Isola DE104*. Available at: <https://www.isola-group.com/pcb-laminates-prepreg/de104-laminate-and-prepreg> (accessed: April 17, 2025).

Информация об авторах

Сарычев Игорь Анатольевич, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Серкова Евгения Алексеевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

Igor A. Sarychev, Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgenia A. Serkova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.06.2025.

The article was submitted 02.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 18.06.2025.

Научная статья

УДК 669.046.516.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-150-161

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Pr–Dy–Fe–Co–B

М.В. Потапов¹, А.В. Бузенков¹, Р.Б. Моргунов^{1,2}, В.П. Пискорский¹

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

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

Аннотация. Исследована зависимость магнитных свойств спеченных материалов состава $(\text{Pr}_{1-z-x}\text{Dy}_x\text{Gd}_z)_{12,55-12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{\text{ост}}\text{B}_{5,71-6,25}$ ($x = 0,34-0,58$; $z = 0,11-0,33$) от концентрации гадолиния и температуры спекания в диапазоне 1120–1140 °С. Измерен температурный коэффициент индукции в области температур 20–100 °С. Получены кривые размагничивания по намагниченности и по индукции на вибрационном магнитометре при температуре 20±5 °С. Выявлены температурные зависимости намагниченности в области температур 300–600 К. Сделан вывод о влиянии гадолиния на магнитные характеристики спеченных материалов.

Ключевые слова: динамически настраиваемый гироскоп, редкоземельные металлы, остаточная индукция, коэрцитивная сила по намагниченности и по индукции, температурная зависимость намагниченности, прямоугольность кривой размагничивания

Для цитирования: Потапов М.В., Бузенков А.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние легирования гадолинием на магнитные свойства спеченных магнитов Pr–Dy–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 150–161. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-150-161.

Scientific article

EFFECT OF GADOLINIUM DOPING ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF SINTERED Pr–Dy–Fe–Co–B MAGNETS

M.V. Potapov¹, A.V. Buzenkov¹, R.B. Morgunov^{1,2}, V.P. Piskorsky¹

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

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

Abstract. The dependence of the magnetic properties of sintered materials of the composition $(\text{Pr}_{1-z-x}\text{Dy}_x\text{Gd}_z)_{12,55-12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{\text{bal}}\text{B}_{5,71-6,25}$ ($x = 0,34-0,58$; $z = 0,11-0,33$) on the gadolinium concentration and sintering temperature of 1120–1140 °C was studied. The temperature coefficient of induction was measured in the temperature range of 20–100 °C. Demagnetization curves (magnetization and induction) were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) at temperature of 20±5 °C. The temperature dependences of the magnetization in the temperature range of 300–600 K were revealed. about the article states the effect of gadolinium on the magnetic characteristics of sintered materials.

Keywords: dynamically adjustable gyroscope, rare earth metals, residual induction, coercive force by magnetization and induction, temperature dependence of magnetization, squareness of the demagnetization curve

For citation: Potapov M.V., Buzenkov A.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Effect of gadolinium doping on the magnetic properties of sintered Pr–Dy–Fe–Co–B magnets. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 150–161. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-150-161.

Введение

Гироскопы имеют решающее значение для современных систем навигации, предоставляя высокоточную информацию об ориентации и угловых скоростях объектов. Эти устройства, основанные на принципах физики и механики, позволяют не только стабилизировать различные платформы, но и определить их положение относительно заданных координат.

Одним из примеров таких устройств является динамически настраиваемый гироскоп (ДНГ). Он представляет собой механический прибор с электромагнитными машинами и датчиками зазора, предназначенный для измерения угловых скоростей, а точнее, абсолютного отклонения объекта от некоторой заданной траектории [1]. Конструктивно его можно отнести к классу гироскопов с внутренним упругим вращающимся кардановым подвесом или торсионом [2]. В течение короткого периода, начиная с момента вращения в инерциальном пространстве, принцип его работы остается схожим с механизмом действия свободного гироскопа. При этом сигналы, получаемые от датчиков угла, пропорциональны малым углам поворота основания, на котором данный прибор размещен. В таком режиме ДНГ может применяться в качестве чувствительного элемента индикаторного гиросtabilизатора или в бесплатформенной инерциальной навигационной системе [3]. К достоинствам ДНГ относятся малые габаритные размеры и масса, относительно невысокая стоимость, надежность и стабильность показаний, хорошая точность [2].

Компактность, достигнутая за счет оригинального упругого подвеса, позволяет создавать малогабаритные гироскопические измерители вектора угловой скорости, соизмеримые с диаметром гироскопического маховика, и использовать их в некоторых системах космических аппаратов, например в спутниковых системах навигации, в отличие от традиционных поплавковых гироскопов [4]. Например, в работе [5] рассматривается гироскоп марки ДНГ-091, обладающий массой 125 г и габаритными размерами $\varnothing 32 \times 37$ мм. Помимо ограничения размеров, к приборам данного класса, используемым для выполнения задач искусственных спутников Земли с телескопическим оборудованием на борту, неизменно предъявляют особые требования к точности позиционирования. За долгое время существования конструктивная часть ДНГ максимально усовершенствована, достигла предельной эффективности и точности работы.

Как в ДНГ, так и в акселерометрах основным элементом является магнит. Такие магнитные материалы должны иметь максимальное значение и стабильность остаточной индукции (B_r) в течение длительного времени в наиболее широком диапазоне температур, а также позволять изготавливать кольцевые магниты с радиальной текстурой (КМРТ) по технологии, освоённой в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Идеальной формой магнита для ДНГ является КМРТ, который расположен на роторе гироскопа. Как указано в работе [6], изготовление КМРТ возможно исключительно из материалов, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ). При этом использование традиционных материалов системы Sm–Co в данном технологическом процессе недопустимо, поскольку такие изделия подвержены разрушению при спекании [7–11].

Следует также отметить, что материал для КМРТ должен обладать максимально возможным значением величины коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cl}) [12]. Для этого материал легируют «тяжелыми» РЗМ (диспрозий, гадолиний, тербий и др.) [13]. Поскольку в магнитах на основе системы РЗМ–Fe–Co–B магнитные моменты

«тяжелых» РЗМ ориентированы противоположно магнитным моментам «легких» РЗМ, а также моментам железа и кобальта [14], рационально выбирать элементы с малой величиной магнитного момента.

Должное внимание также необходимо уделять требованиям к температурной стабильности магнитов, которую принято характеризовать величиной температурного коэффициента индукции (ТКИ). Чаще всего это целесообразно только для материалов с очень высокой температурой Кюри, таких как магниты ЮНДК и системы Fe–Cr–Co [15].

В случае редкоземельных магнитов наиболее рациональными являются измерение температурной зависимости намагниченности и выбор материала с учетом полученных результатов. В представленной работе использован именно этот подход, а в качестве «тяжелых» РЗМ, помимо хорошо исследованных празеодима и диспрозия, выбран гадолиний. Магнитный момент диспрозия и гадолиния составляет $10\mu_B$ и $7\mu_B$ соответственно, где μ_B – магнетон Бора [14]. Интерметаллидное соединение $(Pr, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ является основной магнитной фазой (фаза А) магнитотвердых материалов системы $(Pr, Dy)-(Fe_{1-y}Co_y)-B$ с высоким значением остаточной индукции B_r [16]. Когда $y > 0,2$, данные магнитотвердые материалы относятся к фазовой диаграмме системы R–Co–B, что принципиально отличает их от материалов системы Nd–Fe–B как по фазовому составу, так и по магнитным свойствам [14, 16–18].

Следует отметить, что при замене диспрозия гадолинием в основной магнитной фазе $(Pr, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ и увеличении его содержания происходит уменьшение намагниченности насыщения, поскольку орбитальный момент данного элемента равен нулю и возможно последующее изменение суммарного орбитального момента редкоземельной подрешетки.

Цель данной работы – исследование изменения магнитных свойств материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B при легировании гадолинием.

Материалы и методы

Для изготовления слитка использованы следующие шихтовые материалы: празеодим ПрМ-1, диспрозий ДиМ-1, гадолиний ГдМ-1, железо АРМКО первого типа, кобальт К0. Бор вводили в плавку в виде лигатуры состава $Fe_{88,7}B_{11,3}$ (здесь и далее – % (по массе)). Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона.

Технологический процесс выплавки включает следующие основные этапы. В тигель загружается железо с кобальтом, после чего воздух из печи откачивается до давления $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. После полного расплавления железа и кобальта проводится выдержка расплава при температуре ~ 1500 °С, далее в камеру подается аргон. Расплав охлаждается до образования на поверхности «корочки», далее через дозатор или камеру загрузки шихты вводится диспрозий и гадолиний. После их полного расплавления расплав выдерживается до частичного затвердевания поверхности, затем через дозатор или камеру загрузки шихты вводится празеодим. После полного расплавления празеодима расплав выдерживается при более низкой температуре, после аналогичного цикла при повторном понижении температуры вводится ферробор. В конце проводятся контрольный замер температуры металла и заливка в чугунную изложницу. Слиток остывает в атмосфере аргона.

Для плавки использовали тигель, покрытый рабочим слоем из керамики на основе ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Образцы изготавливали по порошковой технологии. Первую стадию дробления проводили на щековой дробилке ДЛЩ 80-150 в атмосфере аргона для получения частиц размером 5–10 мм. На второй стадии, осуществляемой в конусной инерционной дробилке КИД-100 (в аргоне), получали частицы размером менее 630 мкм. Атмосфера аргона предохраняла порошок от окисления.

Для выделения частиц размером менее 630 мкм использовали лабораторные сита из металлической проволоочной сетки (ГОСТ Р 51568–99). Более тонкий помол проводили в планетарно-центробежной мельнице в среде фреона.

Призматические образцы магнитов изготавливали путем прессования в магнитном поле напряженностью 800 кА/м, ориентированном перпендикулярно направлению приложения нагрузки. Спекание проводили в печи типа «ВЕГА» при температуре ~1150 °С в вакууме.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания [19]. Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнитометре в полях напряженностью до 1600 кА/м. Температурные зависимости намагниченности измеряли на этом же магнитометре в области температур 300–600 К. Размагничивающий фактор для сферического образца исследовали с использованием математических формул, приведенных в работах [20–22].

Важна сферическая форма образцов, поскольку величина размагничивающего поля внутри сферы одинакова по величине и направлению во всех точках, а намагниченность распределена однородно по образцу. Размагничивающий фактор сферы при этом равен 1/3 в системе СИ [20].

Коэффициент прямоуглольности кривой размагничивания определяли по методике, приведенной в работах [23, 24], по формуле

$$SF = \frac{H_k}{H_{cl}},$$

где H_k – поле, соответствующее величине намагниченности, равной 90 % от остаточной индукции; H_{cl} – коэрцитивная сила по намагниченности. Величину H_k принято называть полем «колена».

Задача магнита – создание магнитного поля либо в системе определенной конструкции, либо при полном ее отсутствии. Если величина прямоуглольности относительно низкая, то и поле будет более слабым [25, 26]. В качестве примера можно привести магнитные материалы систем Fe–Cr–Co и Al–Ni–Co (в России магниты марки ЮНДК), которые имеют крайне низкую величину коэрцитивной силы, поэтому рассматривать прямоуглольность кривой размагничивания нецелесообразно [27, 28].

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

Результаты и обсуждение

Температурные зависимости намагниченности образцов, спеченных при 1120 °С, представлены на рис. 1, кривые размагничивания по намагниченности и по индукции спеченных материалов данных составов – на рис. 2.

Результаты измерений, показанные на рис. 2, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства образцов, спеченных при температуре 1120 °С

Состав материала в атомных долях	H_{cl} , кА/м	H_{cb} , кА/м	$4\pi I_s$, мТл	B_r , мТл	H_k , кА/м	SF
(Pr _{0,31} Dy _{0,58} Gd _{0,10}) _{12,81} (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{80,94} B _{6,25}	775	425	600	550	150	0,19
(Pr _{0,33} Dy _{0,44} Gd _{0,22}) _{12,69} (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{81,33} B _{5,98}	700	360	525	470	100	0,14
(Pr _{0,33} Dy _{0,34} Gd _{0,33}) _{12,55} (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{81,74} B _{5,71}	700	370	510	470	150	0,21

Примечание. H_{cl} – коэрцитивная сила по намагниченности, H_{cb} – коэрцитивная сила по индукции, $4\pi I_s$ – намагниченность насыщения, B_r – остаточная индукция, H_k – магнитное поле «колена», SF – коэффициент прямоуглольности кривой размагничивания.

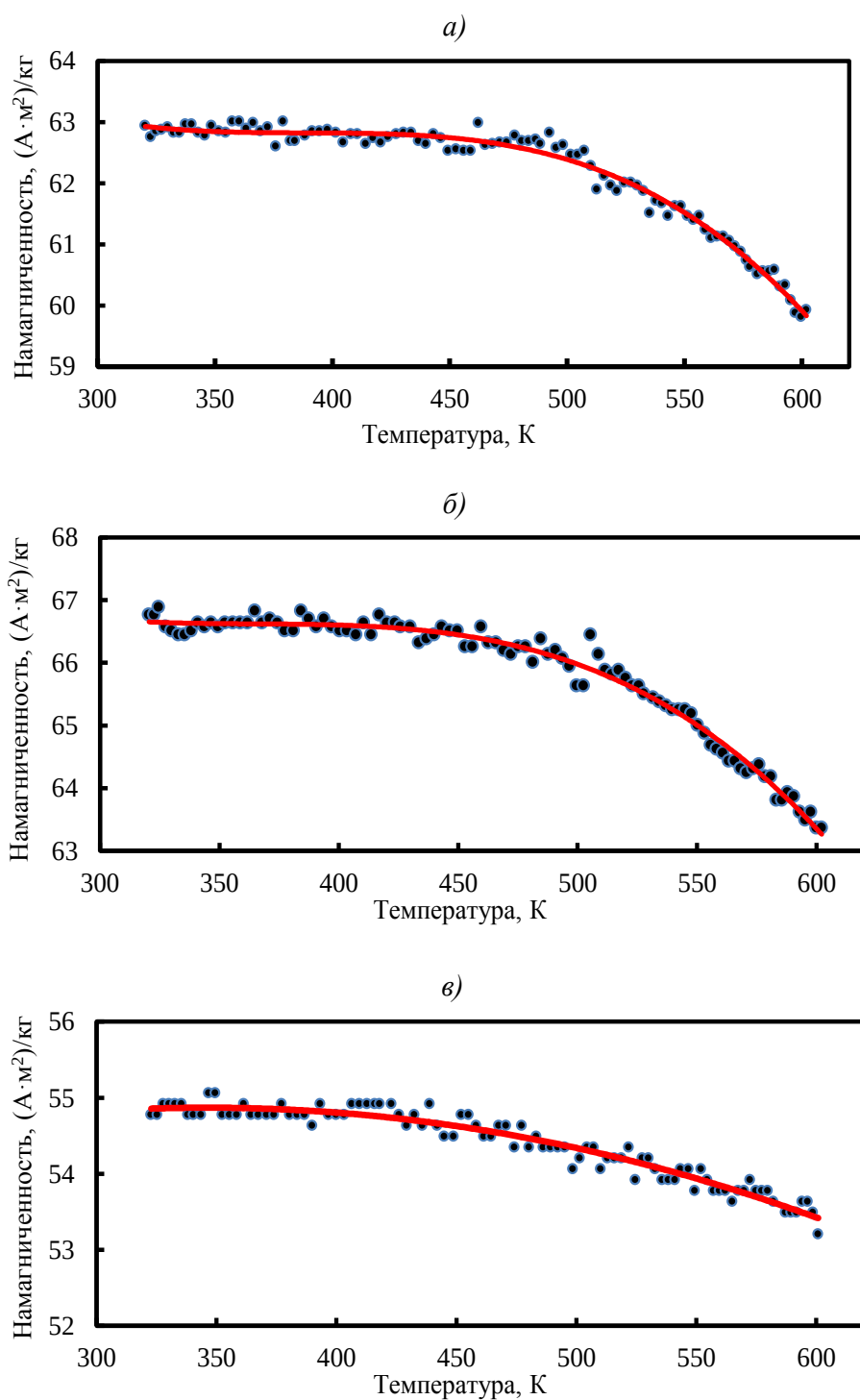


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности спеченных при 1120 °С образцов составов $(Pr_{0,31}Dy_{0,58}Gd_{0,10})_{12,81}(Fe_{0,80}Co_{0,20})_{80,94}B_{6,25}$ (а), $(Pr_{0,33}Dy_{0,44}Gd_{0,22})_{12,69}(Fe_{0,80}Co_{0,20})_{81,33}B_{5,98}$ (б) и $(Pr_{0,33}Dy_{0,34}Gd_{0,33})_{12,55}(Fe_{0,80}Co_{0,20})_{81,74}B_{5,71}$ (в)

Как видно из рис. 1, температурная зависимость намагниченности в области температур до 600 К монотонно уменьшается и не имеет максимумов. Кривые размагничивания в свою очередь имеют небольшой коэффициент прямоугольности кривой размагничивания, не превышающий величину 0,21.

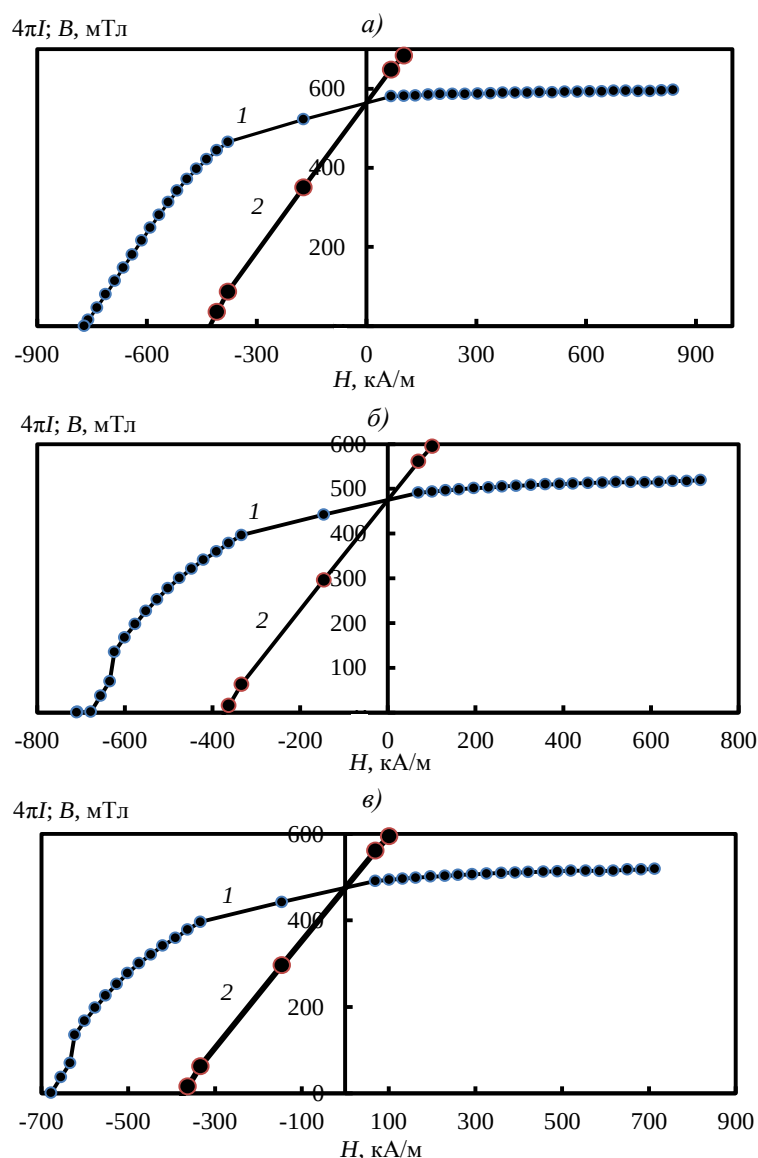


Рис. 2. Кривые размагничивания по намагниченности $4\pi I$ (1) и по индукции B (2) спеченных материалов составов $(\text{Pr}_{0.31}\text{Dy}_{0.58}\text{Gd}_{0.10})_{12.81}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{80.94}\text{B}_{6.25}$ (а), $(\text{Pr}_{0.33}\text{Dy}_{0.44}\text{Gd}_{0.22})_{12.69}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{81.33}\text{B}_{5.98}$ (б) и $(\text{Pr}_{0.33}\text{Dy}_{0.34}\text{Gd}_{0.33})_{12.55}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{81.74}\text{B}_{5.71}$ (в)

Состав и количество фаз в материалах, спеченных при температуре 1120 °С, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав спеченных материалов системы (Pr, Dy, Gd)–(Fe, Co)–B

Состав материала в атомных долях	Фаза	Размер зерна, мкм	Количество фазы, % (объемн.)	Состав фазы в атомных долях
$(\text{Pr}_{0.31}\text{Dy}_{0.58}\text{Gd}_{0.10})_{12.81}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{80.94}\text{B}_{6.25}$	A	—	92	$(\text{Pr}_{0.27}\text{Dy}_{0.62}\text{Gd}_{0.11})_2(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_{14}\text{B}$
	RF_2	6	7	$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.41}\text{Gd}_{0.08})(\text{Fe}_{0.53}\text{Co}_{0.47})_2$
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	5	1	$(\text{Pr}_{0.30}\text{Dy}_{0.61}\text{Gd}_{0.09})_5(\text{Fe}_{0.68}\text{Co}_{0.36})_2\text{B}_6$
$(\text{Pr}_{0.33}\text{Dy}_{0.44}\text{Gd}_{0.22})_{12.69}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{81.33}\text{B}_{5.98}$	A	—	92	$(\text{Pr}_{0.32}\text{Dy}_{0.49}\text{Gd}_{0.19})_2(\text{Fe}_{0.79}\text{Co}_{0.21})_{14}\text{B}$
	RF_3	4	4	$(\text{Pr}_{0.32}\text{Dy}_{0.48}\text{Gd}_{0.20})(\text{Fe}_{0.63}\text{Co}_{0.37})_3$
	RF_2	3	—	$(\text{Pr}_{0.61}\text{Dy}_{0.24}\text{Gd}_{0.15})(\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49})_2$
$(\text{Pr}_{0.33}\text{Dy}_{0.34}\text{Gd}_{0.33})_{12.55}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{81.74}\text{B}_{5.71}$	A	—	94	$(\text{Pr}_{0.29}\text{Dy}_{0.40}\text{Gd}_{0.31})_2(\text{Fe}_{0.79}\text{Co}_{0.21})_{14}\text{B}$
	RF_2	3	5	$(\text{Pr}_{0.60}\text{Dy}_{0.20}\text{Gd}_{0.20})(\text{Fe}_{0.49}\text{Co}_{0.51})_2$

Объемное содержание основной магнитной фазы в магнитах (фаза А или $(\text{Pr}, \text{Dy}, \text{Gd})_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$), по данным табл. 2, повышается с увеличением содержания гадолиния с 92 до 94 %. Содержание остальных фаз незначительно и не превышает 7 % (объемн.).

По данным рис. 2 можно сделать вывод, что величина остаточной индукции значительно уменьшается с увеличением содержания гадолиния. Незначительно уменьшается и величина коэрцитивной силы по намагниченности. Такое влияние гадолиния на величину коэрцитивной силы ранее отмечено в работах [18, 29, 30]. Величина ТКИ, измеренного в диапазоне температур 20–100 °С, находится в пределах от –0,015 до –0,0007 %/К (табл. 3).

Таблица 3

Составы и величина температурного коэффициента индукции (ТКИ) образцов

Состав материала в атомных долях	ТКИ, %/К, в диапазоне температур 20–100 °С
$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,44}\text{B}_{6,25}$	–0,0007
$(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,13}\text{B}_{5,98}$	–0,01
$(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,34}\text{Gd}_{0,33})_{12,55}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,74}\text{B}_{5,71}$	–0,015

При повышении температуры спекания до 1140 °С наблюдали изменение намагниченности (рис. 3).

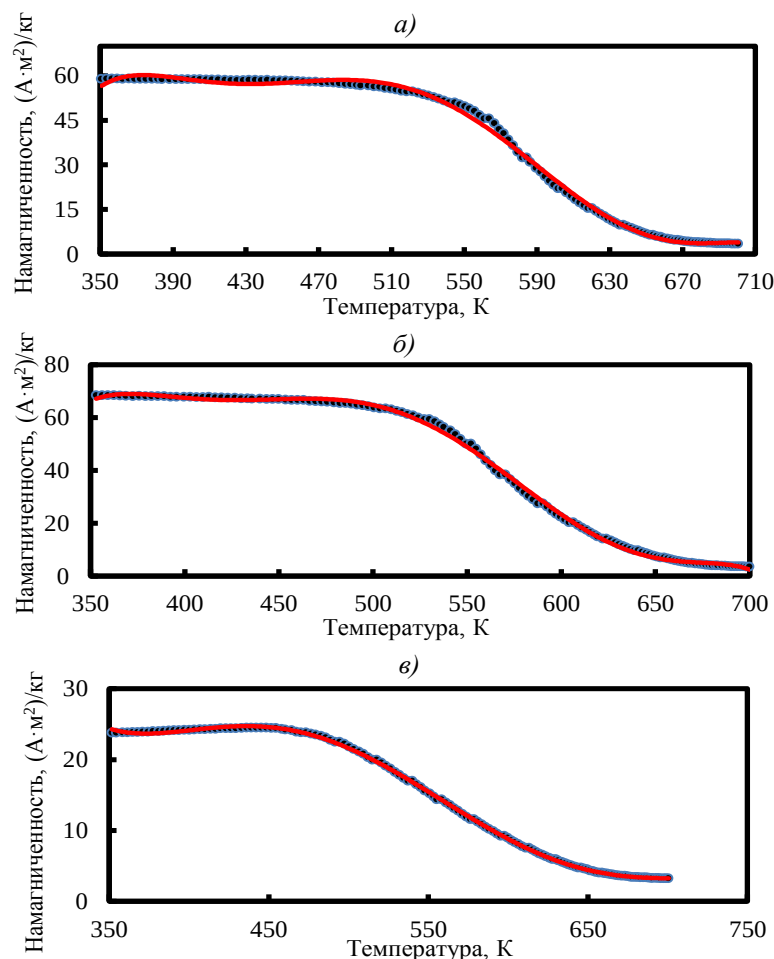


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности спеченных при 1140 °С образцов составов $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,44}\text{B}_{6,25}$ (а), $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,13}\text{B}_{5,98}$ (б) и $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,34}\text{Gd}_{0,33})_{12,55}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,74}\text{B}_{5,71}$ (в)

Исходя из данных, измеренных на вибрационном магнитометре и приведенных на рис. 3, можно утверждать, что коэффициент прямоугольности кривой размагничивания остается на одном уровне, хотя и наблюдается незначительный перегиб в диапазоне температур 450–550 К. Следует отметить, что величина ТКИ в области температур до 460 К существенно меняется при легировании гадолинием. По изменению наклона кривой можно сделать вывод, что меняется не только значение ТКИ, но и его знак. В дальнейших исследованиях следует расширить область температур измерения, поскольку современные ДНГ работают в температурном диапазоне от –50 до +80 °С [31, 32], а также увеличить содержание кобальта, поскольку он повышает температурную стойкость магнитов [33, 34].

Заключения

Установлено, что изменение температуры спекания в области температур 1120–1140 °С не оказывает существенного влияния на магнитные характеристики магнитотвердых материалов системы (Pr, Dy, Gd)–(Fe, Co)–В. Для применения исследованных магнитов в навигационных приборах самолетов следует увеличить содержание кобальта, что приведет к повышению стойкости к изменениям температуры окружающей среды, основных магнитных характеристик как магнитов, так и включающих их приборов, а также расширит диапазон возможных температур эксплуатации таких приборов.

Благодаря малой величине магнитного момента гадолиний является перспективным металлом для легирования спеченных магнитов для навигационных приборов.

Таким образом, исследованные материалы системы (Pr, Dy, Gd)–(Fe, Co)–В, легированные гадолинием, обладают удовлетворительными свойствами по температурной стабильности. В дальнейшем необходимо исследовать величину ТКИ в температурном диапазоне от –50 до +80 °С для применения таких материалов в навигационных приборах, а также более подробно изучить зависимость величины магнитных характеристик от изменения температуры спекания.

Список источников

1. Мезенцев Г.М. Анализ двухмассовой модели линейного движения динамически настраиваемого гироскопа. Миасс: Изд-во Южно-Уральск. гос. ун-та, 2019. 94 с.
2. Мартыненко Ю.Г. Тенденции развития современной гироскопии // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 11. С. 120–127.
3. Василевский Н.И. Разработка динамически настраиваемого гироскопа с учетом его вибрационных характеристик. Миасс: Изд-во Южно-Уральск. гос. ун-та, 2018. 77 с.
4. Чиркин Д.С., Рословец П.В., Татарин Ф.В. и др. Уменьшение дрейфа динамически настраиваемого гироскопа от запуска к запуску // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. № 1. С. 1–14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
5. Топильская С.В., Бородулин Д.С., Корнюхин А.В. Экспериментальная оценка допустимых механических воздействий на динамически настраиваемый гироскоп // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Приборостроение. 2018. № 4. С. 69–79.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 3–10.
7. Sun T., Zhu J., Wan D. The anisotropic expansion and fracture of radially oriented toroid specimens of the rare-earth-cobalt permanent magnets // Fourth International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications. Hakone, 1979. Paper No. 12-5. P. 419–435.
8. Tian J., Qu X., Zhang S. et al. Magnetic properties and microstructure of radially oriented Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z ring magnets // Materials Letters. 2007. Vol. 61. P. 5271–5274.

9. Tian J., Qu X., Zhang S. et al. Influence of heat treatment on fracture and magnetic properties of radially oriented $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ permanent magnets // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. 2007. Vol. 17. P. 491–495.
10. Li A., Li W., Wang H. et al. The study on thermal expansion of sintered $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets // IEEE Transaction on Magnetics. 2009. Vol. 45. No. 10. P. 4402–4404.
11. Tian J., Pan D., Zhou H. et al. Radial cracks and fracture mechanism of radially oriented ring 2:17 type SmCo magnets // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 467. P. 98–101.
12. Моисеева Н.С., Резчикова И.И., Королев Д.В. и др. Ограничение допустимой коэрцитивной силы, вызванное полем рассеяния магнита // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 7. С. 1055–1058.
13. Tenaud P., Lemaire H., Vial F. Recent improvements in NdFeB sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. Vol. 101. P. 328–332.
14. Herbst J.F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. 1991. Vol. 63. No. 4. P. 819–898.
15. Сергеев В.В., Булыгина Т.Н. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980. 224 с.
16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. Фазовый состав спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B // Авиационные материалы и технологии. 2015. № S2. С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.
17. 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). С. 91–100. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-91-100.
18. Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Вклад фаз в намагниченность спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). С. 60–68. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.
19. Определение плотности тел гидростатическим взвешиванием: метод. рекомендации. Иркутск: Иркутск. гос. ун-т, 2003. С. 1–9.
20. Лаптева К.А., Толмачев И.И. Расчет размагничивающего фактора при продольном намагничивании в магнитопорошковой дефектоскопии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 140–144.
21. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder // Journal of Applied Physics. 1989. Vol. 66. No. 2. P. 983–985.
22. Chen D.-X., Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder // IEEE Transactions on Magnetics. 1991. Vol. 27. No. 4. P. 3601–3619.
23. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C. et al. On the squareness factors behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnets above room temperature // IEEE Transaction Magnetics. 2009. Vol. 45. No. 10. P. 4431–4434.
24. Yuing Z., Tianyu M., Mi Y. et al. Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd–Ce–Fe–B magnets with different Ce contents // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 487. P. 165355. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165355.
25. Minna H., Sampo T., Timo S.-N. et al. Magnetic behavior of sintered NdFeB magnets on a long-term timescale // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 7. P. 760584. DOI: 10.1155/2014/760584.
26. Takiishi H., Lima L.F.C.P., Costa I. et al. The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeNb HD sintered magnets // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 152. P. 1–8.
27. de Vos K.J. The relationship between microstructure and magnetic properties of alnico alloys. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1966. 119 p. DOI: 10.6100/IR287613.

28. Akbar S., Ahmad Z., Awanb M.S. et al. Development of Fe–Cr–Co permanent magnets by single step thermo-magnetic treatment // *Key Engineering Materials*. 2012. Vol. 510–511. P. 507–512.
29. Betancourt J.I. Nanocrystalline hard magnetic alloys // *Revista Mexicana de Fisica*. 2002. Vol. 48 (4). P. 283–289.
30. Heritier L., Fruchart R. Crystallographic and magnetic study of solid solutions $Gd_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, $Gd_2(Co_{14-x}Mn_x)B$, $Dy_2Fe_{14}BH_x$, $Y_2Fe_{14}BH_x$ and $Lu_2Fe_{14}BH_x$ // *Journal de Physique*. 1985. Vol. 46. P. C6-319–C6-322.
31. Королев М.Н. Исследование технических характеристик современных типов датчиков угловой скорости // *Материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение–2019»*. Минск: БНТУ, 2019. С. 21–23.
32. Блажнов Б.А., Несенюк Л.П., Пешехонов В.Г., Старосельцев Л.П. Миниатюрные интегрированные системы ориентации и навигации // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2001. Т. 5. С. 56–59.
33. Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние высоких концентраций кобальта на свойства магнитов Pr–Dy–Fe–Co–B и Nd–Dy–Fe–Co–B // *Труды ВИАМ*. 2022. № 10 (116). Ст. 66–75. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.
34. Валеев Р.А., Пискорский В.П., Королев Д.В., Моргунов Р.Б. Оптимизация содержания кобальта как способ температурной стабилизации редкоземельных магнитов // *Труды ВИАМ*. 2023. № 3 (121). Ст. 58–66. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-58-66.

References

1. Mezentsev G.M. *Analysis of a Two-Mass Model of Linear Motion of a Dynamically Tuned Gyroscope*. Miass: Publ. House of the South Ural State University, 2019, 94 p.
2. Martynenko Yu.G. Trends in the Development of Modern Gyroscopy. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*, 1997, no. 11, pp. 120–127.
3. Vasilevsky N.I. *Development of a Dynamically Tuned Gyroscope Taking into Account its Vibration Characteristics*. Miass: Publ. House of the South Ural State University, 2018, 77 p.
4. Chirkin D.S., Roslovets P.V., Tatarinov F.V. et al. Reducing the Drift of a Dynamically Tuned Gyroscope from Launch to Launch. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*, 2017, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
5. Topilskaya S.V., Borodulin D.S., Kornukhin A.V. Experimental assessment of permissible mechanical effects on a dynamically tuned gyroscope. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Priborostroyeniye*, 2018, no. 4, pp. 69–79.
6. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Rare metals and rare-earth elements are materials for modern and future high technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. S2, pp. 3–10.
7. Sun T., Zhu J., Wan D. The anisotropic expansion and fracture of radially oriented toroid specimens of the rare-earth-cobalt permanent magnets. *Fourth International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications*. Hakone, 1979, paper no. 12-5, pp. 419–435.
8. Tian J., Qu H., Zhang S. et al. Magnetic properties and microstructure of radially oriented $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_Z$ ring magnets. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, pp. 5271–5274.
9. Tian J., Qu H., Zhang S. et al. Influence of heat treatment on fracture and magnetic properties of radially oriented Sm_2Co_{17} permanent magnets. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, vol. 17, pp. 491–495.
10. Li A., Li W., Wang H. et al. The study on thermal expansion of sintered Sm_2Co_{17} magnets. *IEEE Transaction on Magnetics*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 4402–4404.
11. Tian J., Pan D., Zhou H. et al. Radial cracks and fracture mechanism of radially oriented ring 2:17 type SmCo magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 467, pp. 98–101.

12. Moiseeva N.S., Rezchikova I.I., Korolev D.V. et al. Limitation of the permissible coercive force caused by the stray field of a magnet. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2019, vol. 89, no. 7, pp. 1055–1058.
13. Tenaud P., Lemaire H., Vial F. Recent improvements in NdFeB sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1991, vol. 101, pp. 328–332.
14. Herbst J.F. $R_2Fe_{14}B$ materials: intrinsic properties and technological aspects. *Reviews of Modern Physics*, 1991, vol. 63, no. 4, pp. 819–898.
15. Sergeev V.V., Bulygina T.N. *Magnetically hard materials*. Moscow: Energiya, 1980, 224 p.
16. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Piskorskiy V.P., Rezchikova I.I., Valeev R.A., Davydova E.A. Phase composition of the Pr–Dy–Fe–Co–B sintered materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. S2 (39), pp. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.
17. 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), pp. 91–100. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-5-91-100.
18. Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The contribution of phases to the magnetization of sintered materials Nd–Dy–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), pp. 60–68. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.
19. *Determination of the density of bodies by hydrostatic weighing: method. recommendations*. Irkutsk: Irkutsk State Univ., 2003, pp. 1–9.
20. Lapteva K.A., Tolmachev I.I. Calculation of the demagnetizing factor during longitudinal magnetization in magnetic particle testing. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 321, no. 2, pp. 140–144.
21. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. *Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 66, no. 2, pp. 983–985.
22. Chen D.-X., Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 3601–3619.
23. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C. et al. On the squareness factors behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnets above room temperature. *IEEE Transaction Magnetics*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 4431–4434.
24. Yuing Z., Tianyu M., Mi Y. et al. Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd–Ce–Fe–B magnets with different Ce contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 487, p. 165355. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165355.
25. Minna H., Sampo T., Timo S.-N. et al. Magnetic behavior of sintered NdFeB magnets on a long-term timescale. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 7, p. 760584. DOI: 10.1155/2014/760584.
26. Takiishi H., Lima L.F.C.P., Costa I. et al. The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeNb HD sintered magnets. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, vol. 152, pp. 1–8.
27. de Vos K.J. *The relationship between microstructure and magnetic properties of alnico alloys*. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1966, 119 p. DOI: 10.6100/IR287613.
28. Akbar S., Ahmad Z., Awanb M.S. et al. Development of Fe–Cr–Co permanent magnets by single step thermo-magnetic treatment. *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 510–511, pp. 507–512.
29. Betancourt J.I. Nanocrystalline hard magnetic alloys. *Revista Mexicana de Fisica*, 2002, vol. 48 (4), pp. 283–289.
30. Heritier L., Fruchart R. Crystallographic and magnetic study of solid solutions $Gd_2(Fe_{14-x}Co_x)B$, $Gd_2(Co_{14-x}Mn_x)B$, $Dy_2Fe_{14}BH_x$, $Y_2Fe_{14}BH_x$ and $Lu_2Fe_{14}BH_x$. *Journal de Physique*, 1985, vol. 46, pp. C6-319–C6-322.
31. Korolev M.N. Study of technical characteristics of modern types of angular rate sensors. *Proceedings of the 12th Int. sc. and tech. conf. «Instrument Engineering–2019»*. Minsk: BNTU, 2019, pp. 21–23.

32. Blazhnov B.A., Nesenyuk L.P., Peshekhonov V.G., Staroseltsev L.P. Miniature integrated orientation and navigation systems. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes*, 2001, vol. 5, pp. 56–59.
33. Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The effect of high concentrations of cobalt on the properties of magnets Pr–Dy–Fe–Co–B and Nd–Dy–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), pp. 66–75. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.
34. Valeev R.A., Piskorsky V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Optimization of the cobalt content as a way of temperature stabilization of rare earth magnets. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), pp. 58–66. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-58-66.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 24.04.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.05.2025.
The article was submitted 24.04.2025; approved and accepted for publication after reviewing 13.05.2025.

Научная статья

УДК 004.85

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-162-173

РАЗРАБОТКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

К.С. Мишуров¹, А.Д. Монахов¹, И.А. Сарычев¹

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

Аннотация. Проанализировано применение методов машинного обучения для разработки эпоксидных композиций с заданными свойствами. Рассмотрены подходы к формированию обучающих наборов данных на основе ограниченного числа экспериментов. Особое внимание уделено методам активного обучения и байесовской оптимизации, позволяющим эффективно планировать эксперименты. Приведены практические примеры использования моделей машинного обучения для прогнозирования свойств разрабатываемых композиций. Показаны преимущества комбинирования различных методов машинного обучения для решения сложных задач в материаловедении.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, клей, машинное обучение, активное обучение, байесовская оптимизация, прогнозирование свойств, разработка

Для цитирования: Мишуров К.С., Монахов А.Д., Сарычев И.А. Разработка и прогнозирование свойств эпоксидных композиций методами машинного обучения // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 162–173. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-162-173.

Scientific article

DEVELOPMENT AND PREDICTION OF PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITIONS USING MACHINE LEARNING METHODS

K.S. Mishurov¹, A.D. Monahov¹, I.A. Sarychev¹

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 analyzes the application of machine learning methods for the development of epoxy compositions with specified properties. Approaches to the formation of training data sets based on limited number of experiments are considered. Special attention is paid to the methods of active learning and Bayesian optimization methods, which allow efficient planning of experiments. Practical examples of using machine learning models for predicting the properties of developed compositions are given. The advantages of combining different machine learning methods for solving complex problems in materials science are shown.

Keywords: epoxy binder, adhesive, machine learning, active learning, Bayesian optimization, prediction of properties, design

For citation: Mishurov K.S., Monahov A.D., Sarychev I.A. Development and prediction of properties of epoxy compositions using machine learning methods. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 162–173. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-162-173.

Введение

Эпоксидные композиции применяются в различных областях промышленности – автомобилестроении, аэрокосмической, авиационной, судостроительной, энергетической – в качестве связующих для полимерных композиционных материалов [1–5].

Разработка нового состава эпоксидной композиции с определенными свойствами – сложная комплексная задача ввиду большого выбора исходных компонентов и вариантов их сочетания. Упростить этот процесс позволяет применение статистических методов планирования эксперимента, которые позволяют снизить количество экспериментов [6]. Тематика постановки многофакторного эксперимента хорошо изучена и ее теоретические и практические аспекты описаны во многих научно-технических источниках [7, 8]. Для достижения заданных характеристик специалист, разрабатывающий новый состав, при планировании эксперимента основывается на литературных данных, в частности на анализе существующих публикаций, а также на своем профессиональном опыте и интуиции.

В настоящее время одним из направлений уменьшения трудоемкости и повышения эффективности процесса разработки новых составов эпоксидных композиций (как в количественном, так и в качественном плане) является применение методов машинного обучения (Machine Learning), которое можно кратко описать как обучение некоторой модели с прогнозом результатов поставленной задачи [9]. Суть методов и обзор возможностей применения их в различных областях материаловедения представлены в ряде работ [10–13]. Более детальное описание принципов работы методов машинного обучения представлено в специализированной научно-технической литературе [14, 15]. В самом простом случае для эпоксидных композиций задача модели – спрогнозировать температуру стеклования на основе данных о количестве отвердителя. При этом количество отвердителя – признак, а температура стеклования – прогнозируемое свойство (метка). Признак – любое свойство или характеристика данных, которые с помощью модели можно применять для прогнозирования. От точности прогноза модели будет зависеть успешность решения обратной задачи – нахождение состава с максимальной температурой стеклования путем прогнозирования с помощью модели образцов из списка виртуальных составов и дальнейшего экспериментального подтверждения свойств лучшего образца.

В данной статье разобраны подходы к созданию наборов данных на основе результатов экспериментов, необходимых для успешного применения методов машинного обучения при разработке и прогнозировании свойств эпоксидных композиций.

Особенности создания наборов данных для прогнозирования свойств эпоксидных композиций

Получение экспериментальных данных в области полимерных материалов – это трудоемкий и дорогостоящий процесс, что является одним из основных факторов, препятствующих успешному применению машинного обучения в процессе разработки новых составов, так как от количества и качества данных зависит точность прогнозирования обученной модели. На сайте библиотеки scikit-learn в части количества данных рекомендуется начинать с 50-ти строк [16]. Количество строк данных должно превышать количество признаков как минимум в 10 раз [17]. Важное значение имеет также то, насколько в представленных данных отражены все комбинации признаков, иначе модели плохо работают, если сталкиваются с ранее не встречавшимися комбинациями. Возможным решением проблемы предоставления неполных данных может служить применение алгоритмов ресемплирования к уже существующим выборкам, что позволяет искусственно увеличить объем наблюдений – в частности, применение алгоритма на основе бутстреп-метода (bootstrap) [18]. Одним из подходов в планировании эксперимента для дальнейшего применения машинного обучения может служить создание однородной выборки из разрозненных точек данных: в данном случае могут применяться методы перебора по сетке или план «латинский квадрат» [8].

Еще одним подходом является применение методов активного обучения. В общем случае цель активного обучения – повысить точность прогнозирования модели до максимальных значений при определенных затратах на приобретение дополнительных меток, таких как затраты на изготовление дополнительных экспериментальных образцов и их испытания. Для достижения этой цели требуется проводить тщательный выбор следующего образца, а ключевым моментом в данном случае является анализ уже полученных прогнозов и метрик. Любая система активного обучения состоит из «учителя», который предоставляет результаты экспериментов, и системы запросов, которая решает, каким должен быть следующий эксперимент. Следующий эксперимент выбирают из пула спрогнозированных виртуальных экспериментов (все пространство возможных составов). Данный процесс является итерационным и может быть остановлен, если исчерпан бюджет или точность модели достигла необходимого уровня. Тема активного обучения – довольно обширна и с ее основными аспектами можно ознакомиться в следующих литературных источниках [19, 20].

Байесовская оптимизация (bayesian optimization) – метод машинного обучения, который одновременно поддерживает прогностическую модель для изучения целевой функции и принимает решения о том, как получить новые данные, чтобы уточнить имеющиеся данные о ней, используя байесовскую теорию принятия решений [21]. Для прогностической модели машинного обучения используется гауссовский процесс, а решение о том, в каком месте функции провести следующие наблюдения, принимается в области оптимизации. Можно считать байесовскую оптимизацию частным случаем активного обучения, с помощью которого решаются задачи оптимизации «черного ящика». Этот метод можно применять в самом начале разработки, когда имеется только несколько результатов экспериментов. Данный процесс также является итерационным, как показано на рис. 1.

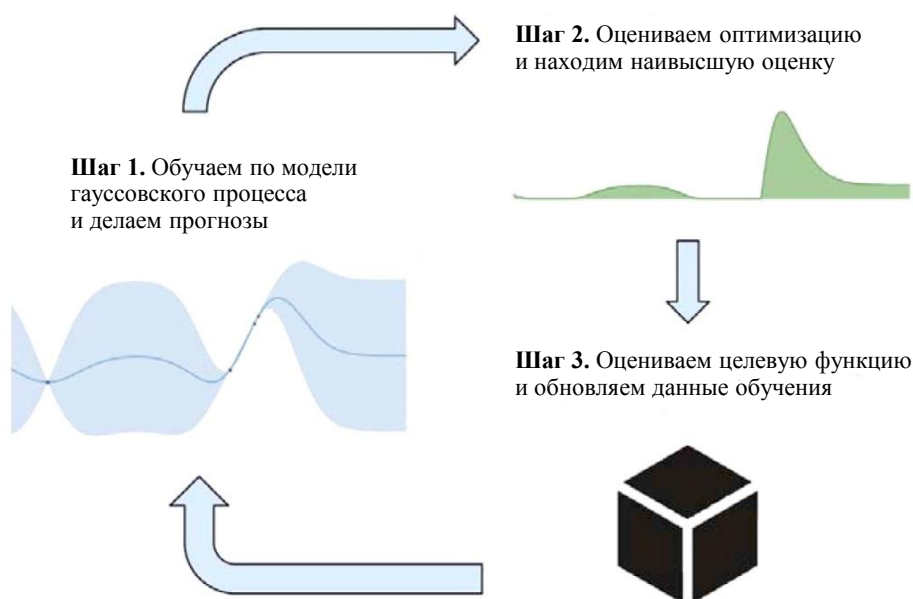


Рис. 1. Цикл байесовской оптимизации

Прогнозирование свойств эпоксидных связующих на основе экспериментальных данных

Специалисты факультета креативной инженерии Китакусюкского национального технологического колледжа (Япония) совместно со специалистами исследовательской лаборатории химических веществ Toray Industries (Япония) применили методы машинного обучения для разработки эпоксидного связующего [22]. К разрабатываемой композиции

предъявляли следующие требования: повышенная температура стеклования T_g , низкая вязкость и короткая продолжительность отверждения. За экспериментальную основу взяли результаты испытаний более 300 составов эпоксидных связующих. В связи с отсутствием значений всех прогнозируемых характеристик для всех составов данные разделили на три части: для вязкости 88 строк, для температуры стеклования 144 строки, для продолжительности отверждения 128 строк. В целом только для 29 составов определили все три характеристики. Экспериментальные композиции содержали в составе следующие компоненты (в скобках дано количество различных компонентов): смолы (22), активные разбавители (11), спирты (8), отвердители (15), добавки (3). Обучение проводили в два этапа: сначала данные разбили на обучающую и тестовую выборки в соотношении 4:1. Для настройки гиперпараметров моделей проводили 10-кратную перекрестную проверку (Cross-Validation) с использованием фреймворка Optuna [23], в качестве основной метрики выбрали среднюю абсолютную ошибку MAE [10], чтобы избежать сильного влияния выбросов. В дополнение к ней для оценки модели также рассчитывали среднеквадратичную ошибку (RMSE) в качестве вспомогательной метрики. В рамках исследования обучены следующие модели машинного обучения: регрессия частично наименьших квадратов (Partial Least Squares Regression – PLS), метод опорных векторов (Support Vector Regression – SVR), регрессия на основе случайного леса (Random Forest Regression – RF), ридж-регрессия ядра (Kernel Ridge Regression – KRR), а также полносвязная искусственная нейронная сеть (Artificial Neural Network – ANN). Лучшие результаты для вязкости (на тестовых данных было только одно существенное отклонение) и температуры стеклования показала модель KRR с гауссовым ядром, для продолжительности отверждения – модель RF. Данные по метрикам представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные метрик лучших моделей

Параметр (модель)	Значения параметров для метрик			
	MAE	MAE-тест	RMSE	RMSE-тест
Вязкость (KRR)	0,056	0,551	0,084	1,66
Температура стеклования (KRR)	0,018	0,028	0,025	0,038
Продолжительность отверждения (RF)	0,055	0,136	0,076	0,218

Второй этап обучения проводили на лучших моделях с подобранными ранее гиперпараметрами: использовали все данные для повышения точности прогнозирования (результаты представлены на диаграммах рассеяния (Scatter plot) на рис. 2) – чем ближе точка к прямой линии, тем лучше прогноз модели. Использование всех данных увеличило качество прогнозирования моделей.

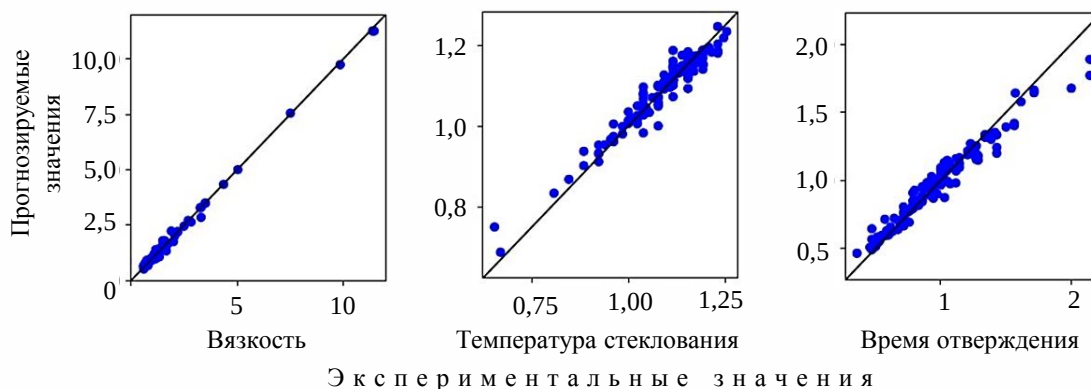


Рис. 2. Диаграммы рассеяния прогнозируемых и экспериментальных данных

Далее определяли пространство всех возможных составов, среди которых осуществляли поиск лучшего состава. Количество проверяемых составов ограничено, во-первых, доступностью компонентов, а во-вторых, выбором ограниченных пределов стехиометрического соотношения смолы и отвердителя: можно предположить, что данные ограничения сделаны исходя из стехиометрии и опыта разработчиков. Количество композиций составило 1 044 288, что позволяет воспользоваться простейшим методом перебора по сетке. Авторы работы [22] полагают, что в случае увеличения количества компонентов метод перебора по сетке будет слишком требователен к вычислительным ресурсам, и необходимо будет прибегнуть к другим методам – например, таким как генетический алгоритм [24]. Из всех прогнозируемых композиций только 42 удовлетворяли требованиям к свойствам, из них выбрали пять для экспериментального подтверждения – верификации. Следует отметить, что соотношения компонентов для выбранных композиций выходят за рамки соотношений для исходных экспериментальных композиций, использованных для обучения моделей. Это указывает на экстраполяционный характер полученных решений, что может снижать достоверность прогнозов и требует последующего экспериментального подтверждения полученных результатов. Однако в результате экспериментальной проверки один состав удовлетворил всем требованиям к связующему с большим отрывом от остальных – результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты генерации и проверки наиболее удачного состава связующего

Параметр	Относительное значение характеристики		
	прогнозируемое	фактическое	требуемое
Вязкость	0,921	0,64	≤ 1
Температура стеклования	1,130	1,15	≥ 1
Продолжительность отверждения	0,870	0,90	≤ 1

В данной работе все компоненты составов закодированы, а полученные характеристики нормализованы, что исключает возможность непосредственного изучения полученных составов связующего. Исследование наглядно демонстрирует потенциал применения методов машинного обучения для поиска наиболее эффективных сочетаний компонентов, обеспечивающих выполнение заданных требований. В дальнейшем разработчики планируют расширить набор применяемых моделей машинного обучения, а также осуществить подбор гиперпараметров при помощи инструментов AutoML (Automated Machine Learning).

Разработчики из Японии применили машинное обучение для разработки клеевого состава, чтобы достичь максимальной прочности клеевого соединения $\sigma_{\text{адгез}}$ [25]. За основу клея взяты эпоксидные смолы на основе бисфенола А и отвердителя полипропиленгликоля с концевыми аминогруппами (джеффамин). В данной работе использованы смолы с молекулярной массой M_{wE} : 370, 1650, 2900, 3800 г/моль и отвердители с M_{wC} : 230, 400, 2000, 4000 г/моль; четыре стехиометрических соотношения экспериментальных композиций с компонентами r – от 0,75 до 1,50 (шаг 0,25); четыре температуры отверждения $T_{\text{отв}}$ – от 90 до 210 °С (шаг 40 °С). Получено всего 256 возможных комбинаций. Далее составлены два «греко-латинских» квадрата 4×4 и получены 32 комбинации составов экспериментальных образцов, которые испытаны на прочность клеевого соединения. Около 35 % результатов составили композиции со значениями $\sigma_{\text{адгез}}$ до 4 МПа, среди которых имелись композиции, не обладающие достаточной технологичностью для изготовления образцов. Максимальное значение составило 31,9 МПа (M_{wE} = 370 г/моль; M_{wC} = 230 г/моль; r = 1,50; $T_{\text{отв}}$ = 130 °С), среднее значение 10,2 МПа.

В качестве моделей машинного обучения выбраны эластичная сеть (Elastic Net), случайный лес и градиентный бустинг. Обучение проводилось с 32-кратной перекрестной проверкой, использовались метрики MAE, RMSE и R^2 [10]. Лучший результат показала модель градиентного бустинга, по которой получены следующие значения по метрикам MAE: 3,7 МПа, RMSE: 5,4 МПа и $R^2 = 0,68$. Данная модель использована для прогнозирования оставшихся 224 композиций, полученные значения ранжированы по возрастанию. Далее выбраны пять наилучших составов для дальнейшего экспериментального подтверждения и дообучения модели. Эти этапы являются первым циклом активного обучения из трех. После каждого этапа точность модели улучшалась и достигла – MAE: 3,0 МПа, RMSE: 4,0 МПа и $R^2 = 0,85$. На третьем этапе наилучший результат, полученный экспериментально, составил 29,0 МПа (прогнозируемый 25,4 МПа) с составом – $Mw_E = 370$ г/моль, $Mw_C = 400$ г/моль; $r = 1,00$; $T_{отв} = 210$ °С. Третий этап активного обучения стал последним в связи с тем, что среднее абсолютное отклонение модели MAE составило 3,0 МПа, что сопоставимо с максимальным отклонением в результатах эксперимента, для которого получено значение 3,5 МПа. Далее реализован процесс байесовской оптимизации с уточнением экспериментальных условий: параметр r может изменяться с шагом 0,01; $T_{отв}$ – с шагом в 1 °С, параметры Mw_E и Mw_C останутся дискретными значениями. При байесовской оптимизации выбрано четыре композиции с присвоением рейтинга, данные композиции проверены экспериментально. Все четыре композиции имели одинаковые значения $Mw_E = 370$ г/моль, $Mw_C = 400$ г/моль и отличались значениями r и $T_{отв}$. Композиция с самым низким рейтингом показала экстремально высокий результат $\sigma_{адгез} = 35,8$ МПа и значения $r = 0,89$ и $T_{отв} = 209$ °С. Следует отметить, что значение r для данной композиции меньше, чем у первоначальных лучших составов с показателями 1,00–1,50, а также меньше, чем у композиций с более высоким рейтингом: 1,11–1,30. Авторы статьи [25] сделали вывод, что столь высокий показатель $\sigma_{адгез}$ связан с нахождением оптимального баланса между прочностью и эластичностью клеевого состава, который, по их мнению, напрямую зависит от значения стехиометрического соотношения компонентов. В статье также довольно подробно проанализированы закономерности, выявленные с помощью модели машинного обучения, и установлено, что они соответствуют закономерностям из научно-технических литературных данных о клеевых соединениях.

Коллектив разработчиков из Германии применил машинное обучение для нахождения составов на основе диглицидилового эфира бисфенола А, отвержденного семью различными аминокислотами в присутствии ускорителя отверждения – замещенной мочевины, с максимально и минимально возможной температурой стеклования T_g , и обучил модель, способную прогнозировать составы с заданной температурой T_g [26]. Первоначальная цель исследования – проведение минимально необходимого количества экспериментов в процессе разработки. Изготовили образцы, в которых каждую аминокислоту взяли в стехиометрическом соотношении со смолой, равном 1:1 (из расчета на активный водород). Для экспериментальных составов случайным образом выбирали процентное соотношение в каждом образце – например, экспериментальный состав мог быть таким: 50 % L-аргинин, 40 % L-цитруллин, 10 % гаммааминомасляная кислота (ГАМК), что в сумме составляло 100 %. Образцы также могли содержать составы со всеми аминокислотами. В каждый экспериментальный состав добавляли ускоритель DYHARD UR400. Первоначально случайным образом выбрано пять процентных соотношений, изготовлены экспериментальные образцы и определена их температура T_g . Количество каждого компонента являлось признаком, а температура T_g – прогнозируемой характеристикой (меткой). Для выбора следующих экспериментальных составов применяли байесовскую оптимизацию и активное обучение. В качестве прогностической модели для байесовской оптимизации использовали гауссовский процесс с ядром

Матерна. Модель обучали на первоначальных пяти образцах, затем выполняли прогноз по всем возможным виртуальным экспериментальным составам (10^6 вариантов). Полученные средние значения и стандартное отклонение использовали в качестве основы для байесовской оптимизации, предлагающей варианты составов, которые проверены экспериментально и показали максимальную и минимальную температуры стеклования (область БО (II) на рис. 3), которая соответствует первой фазе байесовской оптимизации.

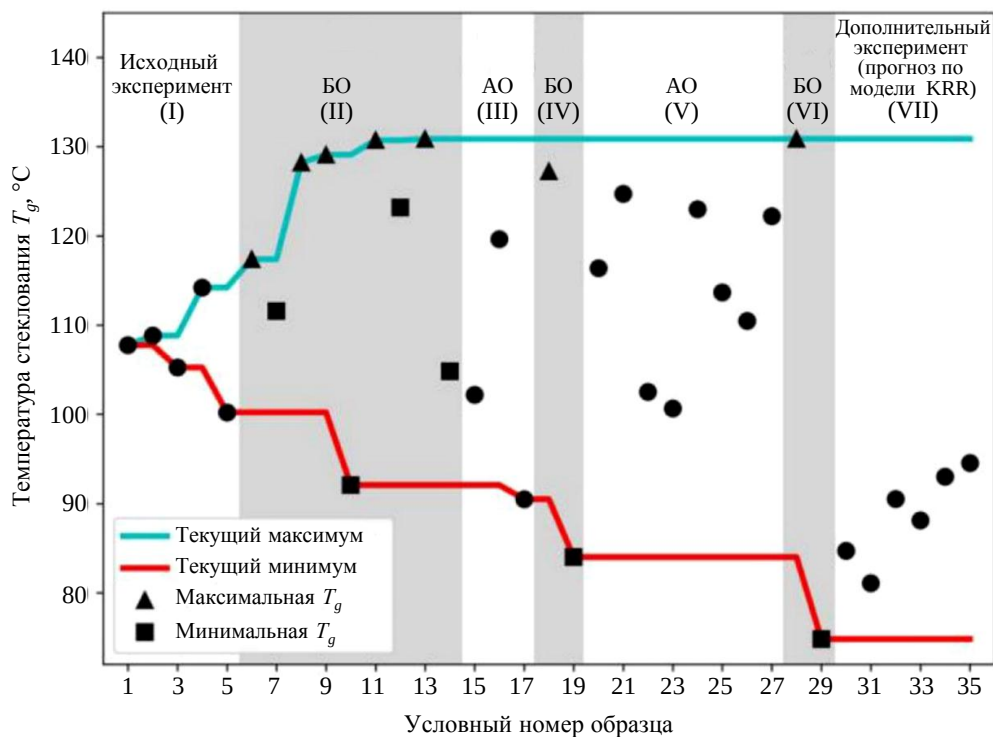


Рис. 3. Этапы проведения байесовской оптимизации (БО), совмещенные с этапами активного обучения (АО)

Авторы статьи [26] обращают внимание на разное поведение стратегии байесовской оптимизации – только эксплуатация для поиска максимальной температуры T_g и смешанный тип с этапами исследования для поиска минимальной температуры T_g , благодаря которым улучшается прогнозирующая способность модели. Уже в рамках первой фазы байесовской оптимизации с помощью модели смогли найти температуру T_g (131 °C) выше, чем у образца на основе L-цитруллина, который показал самую высокую температуру T_g (129 °C) среди образцов на основе только одной аминокислоты, что может свидетельствовать о наличии надмолекулярных эффектов, возникающих при использовании смеси аминокислот. Однако нельзя сделать вывод, что найден глобальный максимум функции, так как количество комбинаций составов огромно, а истинная функция неизвестна. Далее следовала фаза активного обучения (область АО (III) на рис. 3), в которой использовали метод выборки неопределенности (uncertainty sampling) [18] – в результате выбраны образцы, показывающие самую высокую неопределенность прогнозов. На каждом этапе активного обучения из обучающего набора данных случайным образом формировали десять подвыборок объемом 70 % от общей выборки (бутстреп-метод). Для каждой из подвыборок активно обучали отдельную модель KRR. Далее модели использовали для прогнозирования температуры T_g по всем 10^6 виртуальным экспериментам. Применение активного обучения оправдало ожидание разработчиков – на следующем этапе байесовской оптимизации (область БО (IV) на рис. 3)

найден состав с более низкой температурой T_g , состав с более высокой температурой T_g не обнаружен. Далее проводился этап активного обучения (область АО (V) на рис. 3), включающий экспериментальную проверку восьми составов. На следующем этапе байесовской оптимизации (область БО (VI) на рис. 3) обнаружены составы с высокой (первоначальное значение 131 °C так и не было превышено) и низкой (76 °C) температурой T_g , что ниже, чем у образца на основе ГАМК, который показал самую низкую температуру T_g (81 °C) среди образцов на основе только одной аминокислоты. На этом этапе авторы статьи [26] приняли решение, что задача поиска составов выполнена, однако обучение моделей на таком небольшом (29 образцов) и неоднородном наборе данных не привело бы к созданию модели, с помощью которой можно точно прогнозировать составы с необходимой температурой T_g , поэтому на следующем этапе добавили еще несколько точек данных. Последняя стадия (область (VII) на рис. 3) включала создание образцов, которые по прогнозам попадут в диапазон температур от 80 до 100 °C (так как проведение предыдущих этапов привело к тому, что большинство точек расположены выше 100 °C). Полученные экспериментальные данные подтвердили прогнозы, что можно считать первой проверкой модели.

Далее протестированы следующие регрессионные модели: регрессия на основе гауссовских процессов (Gaussian process regression – GPR) ридж-регрессия ядра (Kernel ridge regression – KRR), К-ближайших соседей (K-nearest neighbors – KNN), градиентный бустинг (Gradient boosting regression – GBR), метод опорных векторов (Support vector regression – SVR), метод наименьших квадратов (Least squares – LS), линейная регрессия с L1-регуляризацией (LASSO), случайный лес (Random forest – RF). Первоначально модели тестировали с гиперпараметрами по умолчанию. Прогнозирующую способность моделей проверяли при помощи k -кратной перекрестной проверки, число k (k – количество частей, на которое разбиваются исходные данные) генерировалось случайным образом и для каждой модели формировалось 200 наборов данных (с различным соотношением обучающей части к тестовой). Параметры k , показавшие лучшие значения метрик, указаны рядом с названиями моделей на рис. 4.

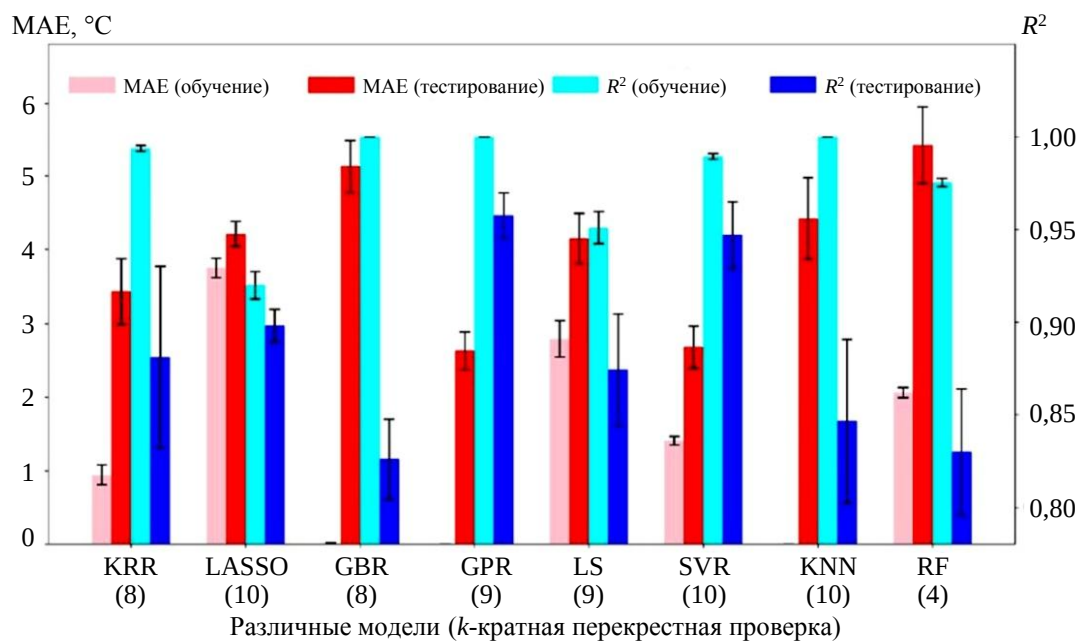


Рис. 4. Сравнение различных моделей обучения по основным метрикам – MAE и коэффициенту детерминации R^2

Все модели показали схожие характеристики по средней абсолютной ошибке (MAE) на тестовом наборе для температуры $T_g = 2,6\text{--}5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Среди них наилучшие результаты показали непараметрические модели – GPR и SVR, которые не предполагают конкретной формы базовой функции: они обеспечили наименьшее значение MAE и наивысший коэффициент детерминации (R^2) на тестовом наборе данных. Модели GPR, GBR и KNN продемонстрировали переобучение, так как имеют самую большую разницу между значениями MAE на обучающем и тестовом наборах. Исходя из тех же принципов, модель LASSO демонстрирует наименьшее переобучение. Авторами статьи [26] предпринята попытка к уменьшению переобучения с помощью оптимизации гиперпараметров на примере модели KRR: все данные разделили на обучающий, контрольный (Validation Set) и тестовый наборы, что с учетом небольшого количества исходных данных, хотя и показало уменьшение переобучения, однако также продемонстрировало существенную зависимость показателей метрик от используемого обучающего/контрольного набора после проведения 10 различных оптимизаций. По мнению авторов статьи [26], более простым способом уменьшения переобучения может быть увеличение исходного набора данных.

Лучшей моделью для понимания взаимосвязей между компонентным составом и температурой T_g является модель LASSO с использованием регуляризации L1, которая может обращать весовые коэффициенты в ноль, что упрощает уравнение и тем самым позволяет облегчить интерпретацию результатов. Авторы статьи [26] отмечают как интересный тот факт, что состав с самой высокой температурой T_g не содержит L-цитруллин, который показал самую высокую температуру T_g ($129\text{ }^{\circ}\text{C}$). По мнению авторов статьи [26], это весомый аргумент в пользу того, что при проведении экспериментов с многомерными параметрами не следует полагаться исключительно на интуицию.

Одной из возможных причин применения полученных результатов может быть снижение стоимости разрабатываемых композиций, так как прогнозируемые составы демонстрируют схожую температуру T_g и часть составов содержит относительно более дешевые компоненты. Сравнение стоимости L-цитруллина с комбинацией аминокислот из состава, показавшего более высокую температуру T_g , демонстрирует разницу в 33,6 % в пользу применения комбинации аминокислот.

Заключения

Проанализировав представленные в обзоре статьи, можно выделить два подхода разработчиков к применению машинного обучения в экспериментальной работе: первый – на основе существующих данных, второй, подразумевающий создание нового набора данных для обучения моделей. Первый подход может быть реализован в том числе, когда разработчики используют опубликованные данные других исследователей в качестве обучающего набора. Понимание того, что все данные текущих экспериментов могут быть использованы в дальнейшем и что к будущим разрабатываемым составам могут быть предъявлены требования по многим характеристикам, приводит к тому, что исследователям-разработчикам необходимо проводить широкий спектр испытаний с заделом на будущее, особенно если основные временные и стоимостные затраты идут на изготовление экспериментального состава. С другой стороны, к временным затратам на изготовление образцов для испытаний множества характеристик надо подходить рационально. В контексте обоих подходов особую актуальность приобретает применение методов активного обучения, в частности байесовской оптимизации. Эти подходы позволяют более рационально формировать обучающую выборку путем приоритетного отбора наиболее информативных экспериментов. Такой подход не только снижает общее количество необходимых испытаний, что позволяет существенно сократить временные и экономические затраты, но и повысить качество и обобщающую способность итоговой модели.

Таким образом, понимание возможностей машинного обучения позволяет изначально выстроить экспериментальную работу так, чтобы свести к минимуму количество образцов, но при этом добиться максимального уровня свойств, а также получить работающую модель, с помощью которой в будущем можно прогнозировать составы с другими целевыми свойствами, если таковые понадобятся.

Следует отметить, что в рассмотренных в данном обзоре статьях довольно подробно описан каждый этап проделанной работы, что позволит другим исследователям применить полученные знания, что особенно актуально с учетом отсутствия стандартов и методик для проведения подобной работы и общую направленность обучающей литературы в области машинного обучения на работу с большими базами данных.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334. DOI: 10.31857/S0869587320040052.
3. Малышева Г.В., Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Николаев Е.В. Оптимизация режимов отверждения стеклопластиков на основе эпоксидного связующего // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 94–103. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
4. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). С. 22–33. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
5. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 3. С. 7–12.
6. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд., 1995. 370 с.
7. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 140 с.
8. Монтгомери Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных. Пер. с англ. Л.: Судостроение, 1980. 384 с.
9. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Сibaев И.Г., Луценко А.Н., Шершак П.В. Алгоритмы машинного обучения (обзор). Часть 1. Задачи классификации и регрессии. Линейные алгоритмы в машинном обучении. Применение алгоритмов машинного обучения для расчета прочностных характеристик материалов // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). С. 130–146. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-130-146.
10. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Сibaев И.Г., Луценко А.Н., Шершак П.В. Алгоритмы машинного обучения (обзор). Часть 2. Метрики машинного обучения. Решающие деревья и ансамбли решающих деревьев. Алгоритм нейронной сети по прогнозированию свойств ферритномартенситной стали // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). С. 132–146. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-132-146.
11. Шоничев И.Д., Тынченко В.С., Бородулин А.С., Музыка С.С. Применение технологий машинного обучения при проектировании и производстве конструкций из композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2024. № 6. С. 18–27. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-6-18-27.
12. Монахов А.Д., Яковлев Н.О. Применение метода глубокого обучения при исследовании характеристик трещиностойкости // Труды ВИАМ. 2024. № 6 (136). С. 80–91. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-6-80-91.
13. Xu P., Ji X., Li M. et al. Small data machine learning in materials science // npj Computational Materials. 2023. Vol. 9. Art. 42. DOI: 10.1038/s41524-023-01000-z.

14. Серрано Л. Грокаем машинное обучение. СПб.: Питер, 2022. 320 с.
15. Шолле Ф. Глубокое обучение на Python. СПб.: Питер, 2021. 400 с.
16. Choosing the right estimator // Scikit-learn. Machine learning in Python. URL: http://scikit-learn.org/stable/tutorial/machine_learning_map (дата обращения: 16.04.2025).
17. Теобальд О. Машинное обучение для абсолютных новичков. М.: Бомбора, 2024. 208 с.
18. Сутубалов А.И., Подживотов Н.Ю., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Оценка адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» с помощью непараметрического бутстреп-метода // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). С. 100–112. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-100-112.
19. Aggarwal C.C. Data Mining: The Textbook. N.-Y.: Springer, 2015. 734 p.
20. Монарх Р. Машинное обучение с участием человека. М.: ДМК Пресс, 2022. 498 с.
21. Нгуен К. Байесовская оптимизация на практике. Астана: АЛИСТ, 2024. 416 с.
22. Taniguchi S., Uemura K., Tamaki S. et al. Multi-objective Optimization of the Epoxy Matrix System Using Machine Learning // Results in Materials. 2023. Vol. 17 (1). Art. 100376. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100376.
23. Akiba T.T., Sano S., Yanase T. Optuna: a next-generation hyperparameter optimization framework // Proceedings of the 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (KDD'19). N.-Y., 2019. P. 2623–2631. DOI: 10.1145/3292500.3330701.
24. Ришал Х. Грокаем алгоритмы искусственного интеллекта. СПб.: Питер, 2023. 368 с.
25. Pruksawan S., Lambard G., Samitsu S. et al. Prediction and optimization of epoxy adhesive strength from a small dataset through active learning // Science and Technology of Advanced Materials. 2019. Vol. 20 (1). P. 1010–1021. DOI: 10.1080/14686996.2019.1673670.
26. Albuquerque R.Q., Rothenhäusler F., Ruckdäschel H. Designing formulations of bio-based, multi-component epoxy resin systems via machine learning // MRS Bulletin. 2024. No. 49. P. 59–70. DOI: 10.1557/s43577-023-00504-9.

References

1. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE VIAM in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
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. DOI: 10.31857/S0869587320040052.
3. Malysheva G.V., Marakhovskiy P.S., Barinov D.Ya., Nikolaev E.V. Optimization of the curing modes of fiber-glass based on epoxy binder. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), pp. 94–103. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
4. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), pp. 22–33. Available at: <https://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
5. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. Study of epoxy-polysulfone polymer systems as the basis for high-strength adhesives for aviation purposes. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12.
6. Moshinsky L. *Epoxy resins and hardeners*. Tel Aviv: Arcadia press Ltd., 1995, 370 p.
7. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovsky Yu.V. *Experimental design in the search for optimal conditions*. Moscow: Nauka, 1976, 140 p.
8. Montgomery D.K. *Experimental design and data analysis*. Trans. from Engl. Leningrad: Shipbuilding, 1980, 384 p.
9. Oreshko E.I., Erasov V.S., Sibayev I.G., Lutsenko A.N., Shershak P.V. Machine learning algorithms (review). Part 1. Classification and regression tasks. Linear algorithms in machine learning. Application of machine learning algorithms for calculating the strength characteristics of materials. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), pp. 130–146. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 20, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-130-146.

10. Oreshko E.I., Erasov V.S., Sibayev I.G., Lutsenko A.N., Shershak P.V. Machine learning algorithms (review). Part 2. Machine learning metrics. Decision trees and ensembles of decision trees. An algorithm for neural network to forecast properties of ferrite-martensite steel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), pp. 132–146. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 20, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-132-146.
11. Shonichev I.D., Tynchenko V.S., Borodulin A.S., Muzyka S.S. Application of machine learning technologies in the design and production of structures from composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2024, no. 6, pp. 18–27. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-6-18-27.
12. Monakhov A.D., Yakovlev N.O. Application of the deep learning method in studying crack resistance characteristics. *Trudy VIAM*, 2024, no. 6 (136), pp. 80–91. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-6-80-91.
13. Xu P., Ji X., Li M. et al. Small data machine learning in materials science. *npj Computational Materials*, 2023, vol. 9, art. 42. DOI: 10.1038/s41524-023-01000-z.
14. Serrano L. *Grokking Machine Learning*. St. Petersburg: Piter, 2022, 320 p.
15. Scholle F. *Deep Learning in Python*. St. Petersburg: Piter, 2021, 400 p.
16. Choosing the right estimator. *Scikit-learn. Machine learning in Python*. Available at: http://scikit-learn.org/stable/tutorial/machine_learning_map (accessed: April 16, 2025).
17. Theobald O. *Machine Learning for Absolute Beginners*. Moscow: Bombora, 2024, 208 p.
18. Sutubalov A.I., Podzhivotov N.Yu., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Assessment of the adhesive strength of the fiber–polymer matrix system using the nonparametric bootstrap method. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), pp. 100–112. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-100-112.
19. Aggarwal C.C. *Data Mining: The Textbook*. N.-Y.: Springer, 2015, 734 p.
20. Monarch R. *Machine Learning with Human Interaction*. Moscow: DMK Press, 2022, 498 p.
21. Nguyen K. *Bayesian Optimization in Practice*. Astana: ALIST, 2024, 416 p.
22. Taniguchi S., Uemura K., Tamaki S. et al. Multi-objective Optimization of the Epoxy Matrix System Using Machine Learning. *Results in Materials*, 2023, vol. 17 (1), art. 100376. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100376.
23. Akiba T.T., Sano S., Yanase T. Optuna: a next-generation hyperparameter optimization framework. *Proceedings of the 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (KDD'19)*. N.-Y., 2019, pp. 2623–2631. DOI: 10.1145/3292500.3330701.
24. Rishal H. *Grokking Artificial Intelligence Algorithms*. St. Petersburg: Piter, 2023, 368 p.
25. Pruksawan S., Lambard G., Samitsu S. et al. Prediction and optimization of epoxy adhesive strength from a small dataset through active learning. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2019, vol. 20 (1), pp. 1010–1021. DOI: 10.1080/14686996.2019.1673670.
26. Albuquerque R.Q., Rothenhäusler F., Ruckdäschel H. Designing formulations of bio-based, multicomponent epoxy resin systems via machine learning. *MRS Bulletin*, 2024, no. 49, pp. 59–70. DOI: 10.1557/s43577-023-00504-9.

Информация об авторах

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

Монахов Антон Дмитриевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сарычев Игорь Анатольевич, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Anton D. Monahov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor A. Sarychev, Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.06.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 19.06.2025.

Научная статья

УДК 66.045.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-174-185

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

А.С. Беспалов¹, И.Э. Салимов¹, С.Л. Лонский¹, Е.В. Куршев¹, С.А. Пономаренко¹

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

Аннотация. Рассмотрены жидкие теплоизоляционные составы на основе полимерной матрицы и газонаполненных или вакуумированных микросфер, показаны основные перспективы и области применения тонкопленочных теплоизоляционных материалов, получаемых из данных жидких составов. Исследована микроструктура и проведен рентгеноспектральный анализ типичного тонкопленочного теплоизоляционного покрытия и микросфер, входящих в его состав. Методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии исследован состав полимерной матрицы материала, а методом рентгеновской дифракции изучена структура микросфер.

Ключевые слова: тонкопленочная теплоизоляция, жидкая теплоизоляция, теплоизоляционное покрытие, микросферы, пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия, состав полимерной матрицы

Для цитирования: Беспалов А.С., Салимов И.Э., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Пономаренко С.А. Исследование состава и структуры теплоизоляционного покрытия на основе полимерной матрицы и полых микросфер // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 174–185. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-174-185.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF A THERMAL INSULATION COATING BASED ON A POLYMER MATRIX AND HOLLOW MICROSPHERES

A.S. Bepalov¹, I.E. Salimov¹, S.L. Lonskii¹, E.V. Kurshev¹, S.A. Ponomarenko¹

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

Abstract. Liquid thermal insulation compositions based on a polymer matrix and the additions of gas filled or evacuated microspheres are considered, and the main prospects and scope of application of thin film thermal insulation material obtained from these liquid compositions is shown. The microstructure and X-ray spectral analysis of a typical thin-film thermal insulation coating and microspheres included in its composition were studied by pyrolytic gas chromatate-mass spectrometry, the composition of the polymer component of the material was determined, and the structure of microspheres was studied by X-ray diffraction.

Keywords: thin-film thermal insulation, liquid thermal insulation, thermal insulation coating, microspheres, pyrolytic gas chromatate-mass-spectrometry, polymer matrix composition

For citation: Bepalov A.S., Salimov I.E., Lonskii S.L., Kurshev E.V., Ponomarenko S.A. Investigation of the composition and structure of a thermal insulation coating based on a polymer matrix and hollow microspheres. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 174–185. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-174-185.

Введение

Одной из важнейших приоритетных задач энергетической программы Российской Федерации является повышение энергосбережения в строительной, машиностроительной, судостроительной и других отраслях промышленности [1]. В большинстве случаев в качестве теплоизоляционных материалов применяются относительно недорогие и выпускающиеся в промышленных масштабах легковесные материалы на основе минеральных волокон (базальтовые, стеклянные, алюмокремнеземные и др.) и органического связующего (например, на основе фенолформальдегидных смол). Применение данного класса материалов диктуется, как правило, требованием к огнестойкости, т. е. способности выдерживать воздействие пламени с температурой от 700 до 1200 °С [2–9]. Для эффективного энергосбережения толщина волокнистых теплоизоляционных материалов может составлять от нескольких миллиметров до десяти сантиметров и более в различных ситуациях. Одним из главных недостатков таких волокнистых материалов является их высокая гидрофильность, характерная для оксидных волокон, обычно сопровождающаяся изменением физико-механических характеристик материалов в процессе эксплуатации, вследствие чего необходима дополнительная обработка гидрофобными составами для снижения их влаго- и водопоглощения [10–13].

В последние десятилетия во многих странах ведутся разработки и исследования свойств тонкопленочных теплозащитных покрытий, представляющих собой компаунды на основе органических соединений (например, акриловых и других типов сополимеров) с добавлением газонаполненных или вакуумированных микросфер (керамических, стеклянных, алюмосиликатных и др.) с характерным диаметром от 10 до 100 мкм. Данные покрытия называются тонкопленочными из-за толщины их слоя на защищаемой поверхности, составляющей от 0,5 до 3 мм, а наносить их возможно, например, с помощью аппаратов безвоздушного напыления высокого давления. Такие покрытия могут применяться на наружных и внутренних поверхностях стен или покрытий зданий, трубопроводов, паропроводов, воздухопроводов и других объектов, подверженных негативному влиянию климатических факторов или температурного воздействия [14].

Жидкие теплоизолирующие составы представляют собой суспензию, в которой микросферы находятся во взвешенном состоянии в растворе полимерного связующего, состоящего, как правило, из пленкообразующей водной эмульсии акрилата, стирол-акрилата, бутилакрилата, глицидилметакрилата и др. Использование стирола придает покрытию водостойкость и повышает стойкость к кислотам. Использование бутилакрилата повышает светостойкость покрытия и замедляет процесс старения. Особенностью глицидилметакрилата является его двойная функциональность за счет метакриловой и эпоксидной групп, что дает возможность сочетать химические свойства акрилатов и эпоксидсодержащих соединений [15]. Помимо этого, данные жидкие покрытия содержат функциональные добавки – пеногасители, коалесценты, диспергаторы, ингибиторы, антисептики, биозащитные добавки и др. Технология получения жидких теплоизолирующих составов в основном представляет собой многократное длительное механическое перемешивание твердой и жидкой фракций до однородного состояния, однако срок годности их крайне невысок вследствие расслоения, а также неоднородности состава ввиду коагуляции микросфер и осаждения в виде осадка части микросфер, разрушенных при механическом воздействии.

Материалы и методы

Объектом исследования является образец типичного тонкопленочного теплоизоляционного покрытия.

Методами микроструктурного и рентгеноспектрального микроанализа проведены исследования внешней и торцевой поверхностей образца теплоизоляционного

покрытия. Для исследования торца образца производили срез торцевой поверхности. Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов диэлектриков в сканирующем электронном микроскопе, их поверхности металлизировали в вакуумной установке магнетронного распыления [16–21]. Микроструктуру образца изучали на сканирующем электронном микроскопе в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 6000$.

Макроструктуру образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия и зольного остатка после высокотемпературной термообработки образца исследовали на оптическом микроскопе при увеличениях от $\times 2,5$ до $\times 10$. Для исследования поверхности торца образца осуществляли срез торцевой поверхности, изготовленный таким образом образец продували сжатым воздухом.

Методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии анализировали образец тонкопленочного теплоизоляционного покрытия путем проведения пиролиза образца в инертной атмосфере гелия при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и разделения выделяющихся соединений на капиллярной колонке для газовой хроматографии. С использованием библиотеки масс-спектров осуществляли идентификацию соединений на пирограмме путем поиска соединений-аналогов с наиболее похожими масс-спектрами и со структурами, наиболее близко соответствующими предполагаемой структуре продуктов пиролиза полимерной матрицы образца [22–26].

Содержание дисперсных наполнителей в образце определяли взвешиванием зольного остатка после высокотемпературной обработки образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия в окислительной атмосфере при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия и зольного остатка после обжига при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводили на рентгеновском дифрактометре в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано при комнатной температуре в диапазоне брэгговских углов $2\theta = 2\text{--}80$ градусов с шагом $0,05$ градуса при экспозиции 2 с . Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы и структурной базы данных.

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

Результаты и обсуждение

Образец тонкопленочного теплоизоляционного покрытия органолептически является пластичным, упругим материалом. На микрофотографиях оптической микроскопии (рис. 1) видно, что материал представляет собой трехслойную композицию со средним значением толщины $1,6 \pm 0,1\text{ мм}$. Все слои – это пористый материал с дискретными включениями сферической и сложной формы.

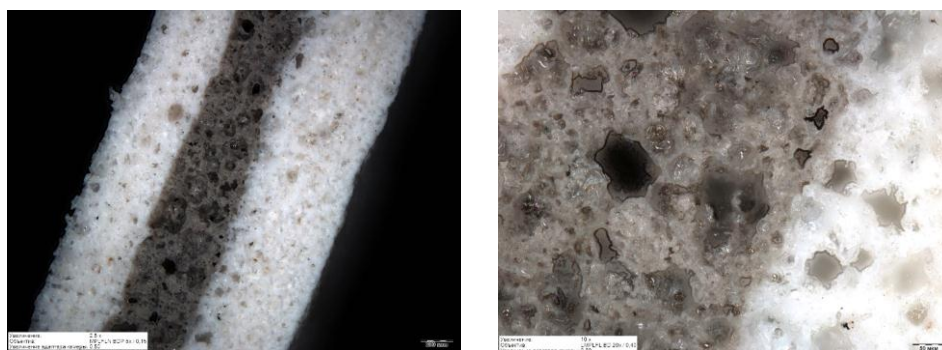


Рис. 1. Микрофотографии (оптическая микроскопия) образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

Результат анализа образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии представлен на пи-рограмме (рис. 2).

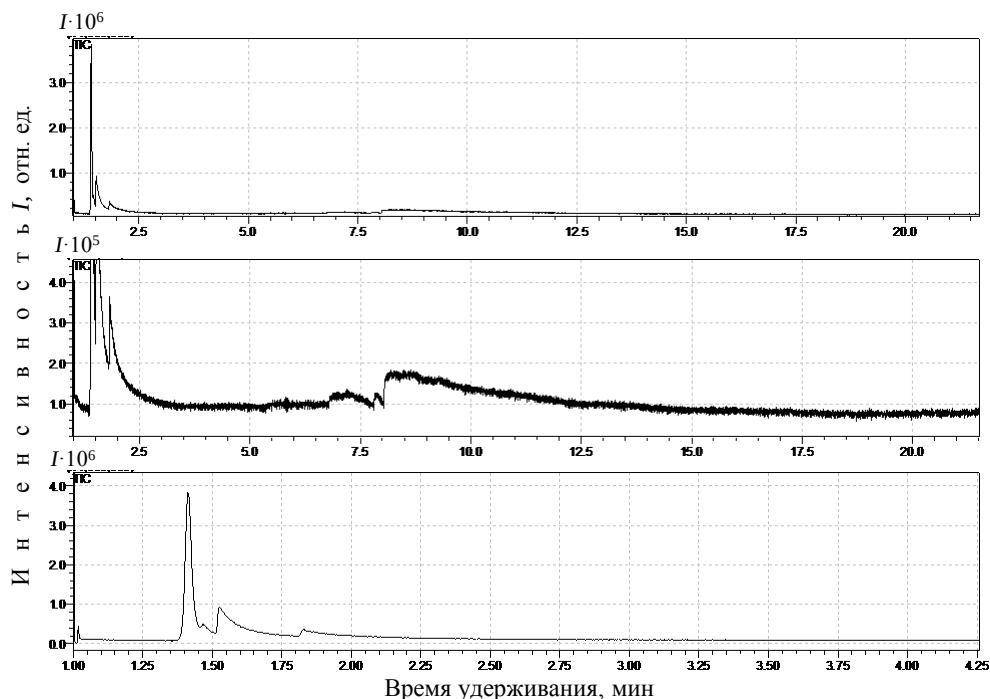


Рис. 2. Пирограмма образца массы белого цвета, полученная методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии, приведенная в различных масштабах

Видно, что на пирограмме присутствуют несколько пиков, предположительно относящихся к угарному газу (CO , время удерживания $t_R = 1,41$ мин), углекислому газу (CO_2 , $t_R = 1,41$ мин, наиболее интенсивный пик), этилену (C_2H_4 , $t_R = 1,42$ мин), пропилену (C_3H_6 , $t_R = 1,47$ мин), бутилену (C_4H_8 , $t_R = 1,53$ мин), воде (H_2O , $t_R = 1,83$ мин), толуолу (C_7H_8 , $t_R = 6,8\text{--}7,6$ мин) и стиролу (C_8H_{10} , $t_R = 8,1\text{--}13$ мин).

Сопоставление интенсивности пиков этилена (оценивали по интенсивности полос поглощения при $m/z = 26/27$, где m – масса; z – заряд), пропилена и бутилена показывает, что при пиролизе образца преимущественно выделяются бутилен (больше всего) и этилен. При внимательном рассмотрении на пирограмме можно также заметить присутствие следовых количеств бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $t_R = 8,5\text{--}9,0$ мин) и бутилакрилата ($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$, $t_R = 13,2\text{--}14,0$ мин).

Исходя из структур, выделяющихся при пиролизе соединений, можно предположить, что полимерная матрица образца представляет собой сополимер бутадиена и стирола (менее вероятно) или, с учетом присутствия в составе пиролизата следовых количеств бутанола и бутилакрилата, сополимер стирола и бутилакрилата (более вероятно). Белый цвет исследуемого образца и присутствие мелкодисперсных частиц серо-черного цвета в остатке образца после проведения пиролиза, в сочетании с присутствием в составе пиролизата воды и углекислого газа, позволяет также предположить присутствие в составе образца наполнителей, выделяющих эти соединения при разложении, – например, гидроксида алюминия и/или карбоната кальция.

Для оценки возможного присутствия неотвержденных (не полностью отвержденных) компонентов также дополнительно проводили анализ образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия методом гель-проникающей хроматографии. На рис. 3 показана хроматограмма экстракта образца (растворяется не полностью),

в качестве подвижной фазы использовали диоксан. Видно, что на хроматограмме присутствует полимерная фракция, характеризующаяся также заметным (относительно малоинтенсивным) поглощением в ультрафиолетовой области. Частичная растворимость образца (в сочетании с высокой долей нерастворимой фракции и ее желеобразным характером) предположительно свидетельствует о заметной степени его сшивки.

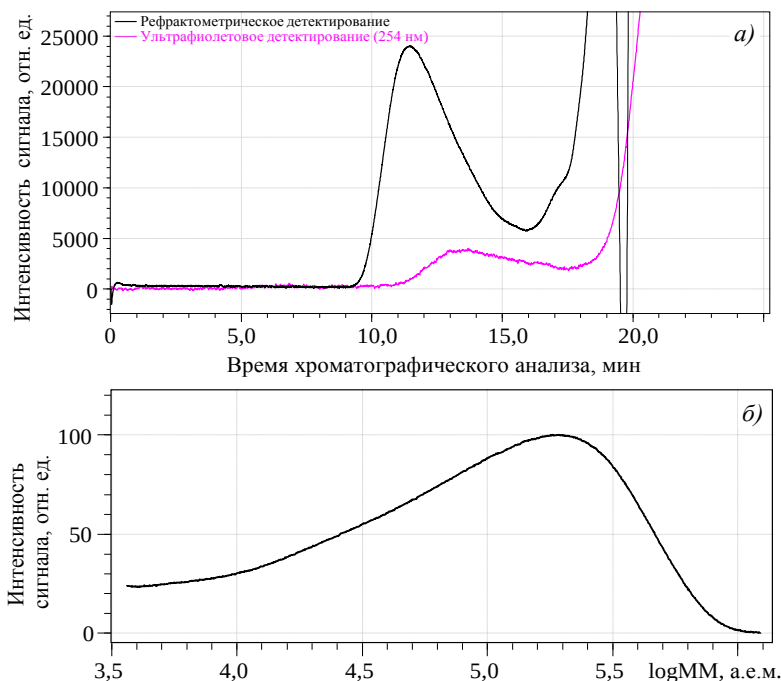


Рис. 3. Хроматограмма образца экстракта покрытия (а), полученная методом гель-проникающей хроматографии (при рефрактометрическом и ультрафиолетовом детектировании), и рассчитанное по результатам анализа (б) молекулярно-массовое распределение экстрагируемой полимерной основы образца при рефрактометрическом детектировании (калибровку системы проводили по полистирольным стандартам молекулярной массы (ММ))

Таким образом, по результатам исследования химического состава образца методами пиролизической газовой хромато-масс-спектрометрии и гель-проникающей хроматографии можно предположить, что полимерная матрица образца является сополимером стирола и бутилакрилата, а сам образец (также предположительно) содержит наполнитель (например, гидроксид алюминия и/или карбонат кальция) и характеризуется не полностью сшитым характером полимерной матрицы.

Результаты микроструктурного и рентгеноспектрального микроанализа тонкопленочного теплоизоляционного покрытия приведены на рис. 4–7.

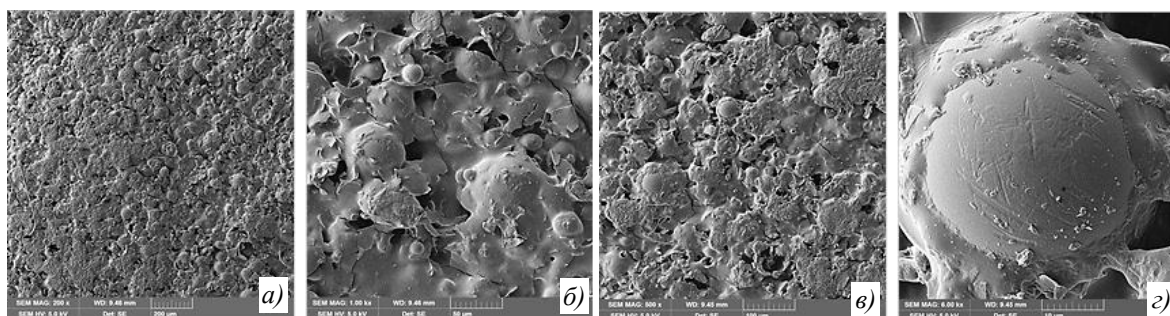


Рис. 4. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 500$; в – $\times 1000$; г – $\times 6000$) внешней поверхности образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

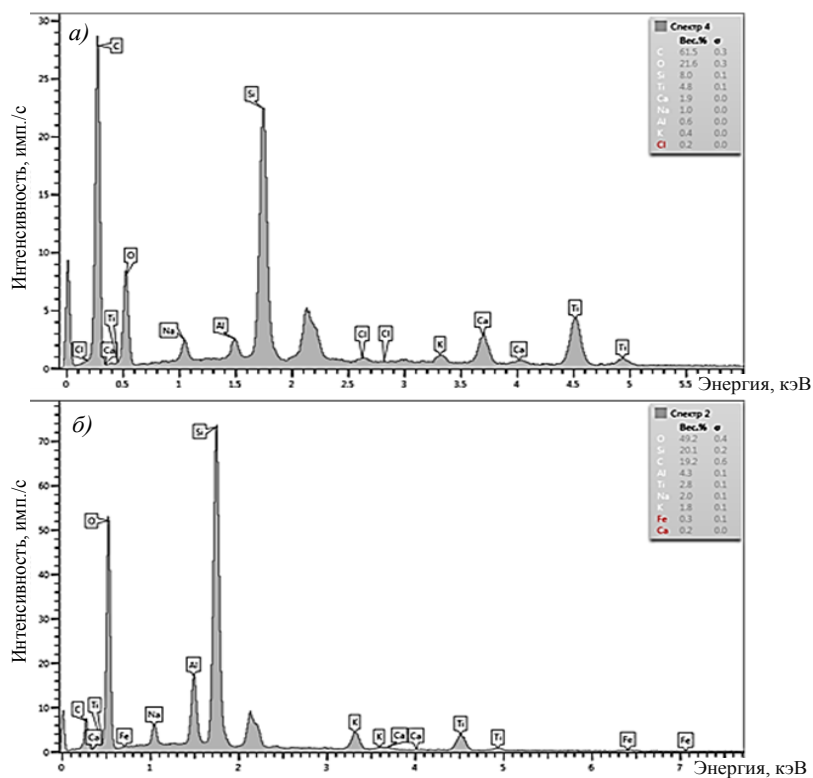


Рис. 5. Энергодисперсионные спектры (а – общий; б – микросферы) поверхности образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

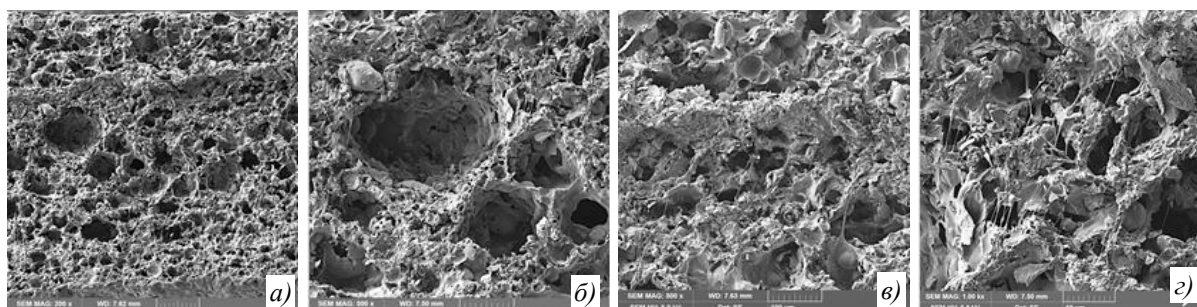


Рис. 6. Микроструктура (а – $\times 200$; б, в – $\times 500$; г – $\times 1000$) торцевой поверхности образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

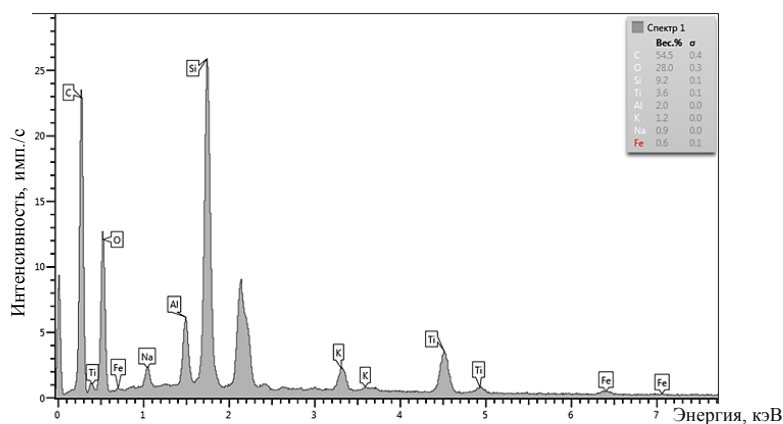


Рис. 7. Энергодисперсионные спектры торцевой поверхности образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

На внешней поверхности образца выявлены равномерно распределенные в связующем микросферы диаметром от 10 до 50 мкм, а также поры. Элементный анализ поверхности микросферы показал (рис. 4, *з* и рис. 5, *б*), что в ее составе преобладают кремний (Si) и кислород (O), а также выявлены такие элементы, как натрий (Na), калий (K), железо (Fe), алюминий (Al), углерод (C) и титан (Ti). Данный состав микросфер наиболее близок к силикатному стеклу. Выявленные элементы углерод и титан, по-видимому, относятся к связующему компоненту на поверхности стеклосферы. Как правило, в состав покрытий, в том числе лакокрасочных, добавляют титановые белила (оксид титана), что подтверждается энергодисперсионным спектром поверхности образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия (рис. 4, *а* и рис. 5, *а*), в котором массовая доля титана возрастает по сравнению со спектром, снятым с поверхности микросферы.

Наличие следового содержания хлора (Cl) и такого элемента, как кальций (Ca), на поверхности материала, по-видимому, связано с воздействием внешних факторов в виде посторонних загрязнений.

На микрофотографиях, представленных на рис. 6, видно, что структура материала пористая с большим содержанием пор размером от 10 до 200 мкм. Энергодисперсионные спектры торца образца соответствуют спектрам его поверхности, что свидетельствует об однородности химического состава материала по всему его объему (рис. 5, *а* и рис. 7).

Методом термогравиметрии при обжиге (при температуре 800 °С) в окислительной среде установлено, что содержание сухого остатка составляет 60 ± 5 % от исходной массы образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия. Микрофотографии наполнителя представлены на рис. 8.

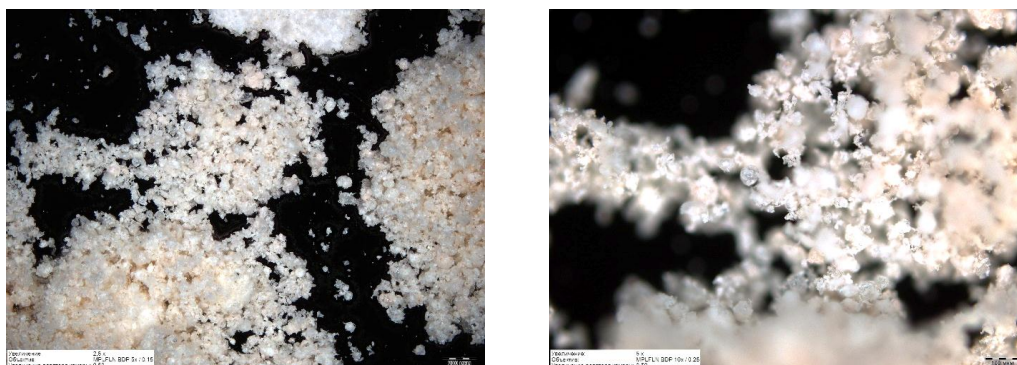


Рис. 8. Микрофотографии (оптическая микроскопия) дисперсного наполнителя образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия после обжига при температуре 800 °С

Видно, что дисперсный наполнитель представляет собой смесь сферических частиц и частиц сложной формы со средним размером от 10 до 50 мкм.

На дифрактограмме рентгеноструктурного анализа исходного образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия (рис. 9) наблюдается широкое гало в области углов 9–25 градусов. Наличие гало связано с тем, что полимерная матрица и стекло в микросферах находятся преимущественно в аморфном состоянии. Узкие пики на дифрактограмме показывают, что в материале содержится оксид титана в фазе рутила с незначительным содержанием фазы анатаза, а также присутствуют пики, соответствующие гексагональному оксиду кремния (кварцу). Можно сделать предположение, что оксид титана добавлен в материал в качестве белил, а наличие кристаллов оксида кремния (кварца) связано с особенностями технологии получения стеклянных микросфер.

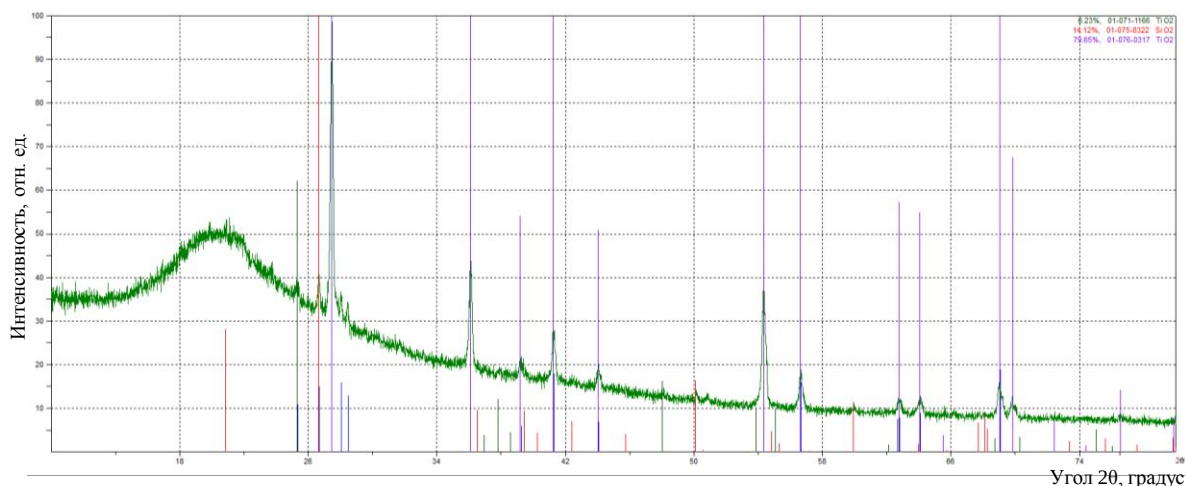


Рис. 9. Дифрактограмма образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

На дифрактограмме зольного остатка (наполнителя), полученного после отжига при 800 °С в окислительной среде образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия (рис. 10), также заметна область гало в диапазоне углов 17–30 градусов, характерная для аморфного состояния силикатного стекла, но при этом доля кристаллов оксида кремния (кварца) увеличилась, что свидетельствует о низкой температуре кристаллизации стекла. На дифрактограмме также присутствуют пики, соответствующие оксиду титана в фазе рутила с примесью фазы анатаза.

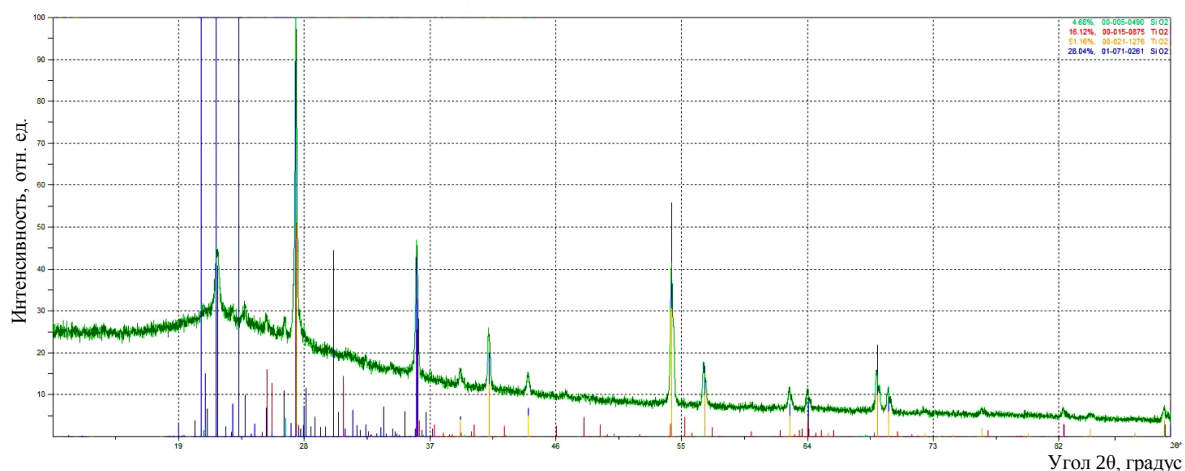


Рис. 10. Дифрактограмма отожженного при 800 °С образца тонкопленочного теплоизоляционного покрытия

Заключения

По результатам проведенного комплекса исследований можно сделать вывод, что типичные тонкопленочные теплоизоляционные покрытия – это слоистые пористые (размер пор от 10 до 200 мкм) структуры на основе сополимеров типа стирола и бутадилакрилата, наполненных стеклосферами с характерным размером от 10 до 50 мкм и различными добавками для обеспечения необходимых функциональных свойств и цвета, с содержанием наполнителя $\sim(60\pm5)$ % (по массе). Полученные результаты коррелируют с данными анализа научно-технических литературных источников и подтверждают возможность применения таких покрытий в качестве теплоизоляции. Однако

следует отметить, что значительный вклад в снижение теплопроводности материала на основе полимерной матрицы вносит его пористость наряду с газонаполненными или вакуумированными стеклосферами.

Список источников

1. Загороднюк Л.Х., Сумской Д.А., Золотых С.В. Эффективная теплозащитная система с использованием теплоизоляционного раствора пониженной плотности // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2019. Т. 16. № 3 (67). С. 324–333.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Столянков Ю.В., Румянцева Т.В. Пенополиимиды // Труды ВИАМ. 2015. № 4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.
4. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
5. Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р. Пожаробезопасность конструкционных органопластиков, армированных арамидными тканями // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). С. 51–60. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
6. Зуев А.В., Заричняк Ю.П., Баринев Д.Я., Краснов Л.Л. Исследование теплофизических свойств гибкого теплоизоляционного материала // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). С. 119–126. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
7. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов горячих газов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 54–63. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.
8. Истомин А.В., Колышев С.Г. Переработка отходов производства высокотемпературного теплозащитного материала // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). С. 97–104. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.
9. Оснос С.П. Применение материалов на основе базальтовых волокон в авиакосмической отрасли // Композитный мир. 2015. № 4 (61). С. 72–79.
10. Беспалов А.С., Салимов И.Э., Юдин А.В. Придание высоких гидрофобных свойств высокопористому керамическому материалу низкоконцентрированными растворами фторпарафина в среде сверхкритического диоксида углерода // Авиационные материалы и технологии. 2025. № 1 (78). С. 39–48. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-1-39-48.
11. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Buznik V.M., Bepalov A.S., Grashchenkov D.V., Baranchikov A.E. Hierarchical porous composite ceramic material modified by hydrophobic methyltrimethoxysilane-based aerogel // Journal of porous materials. 2021. Vol. 28. No. 4. P. 1237–1244. DOI: 10.1007/s10934-021-01075-3.
12. Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Modification of fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity // Polymer Science. Series D. 2016. Vol. 9. No. 2. P. 212–218.
13. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 7–12.
14. Веневитин А.А., Асминин В.Ф. Повышение функциональных свойств теплоизолирующих покрытий на основе полых микросфер // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2013. № 5. С. 171–178.

15. Жданов Н.Н., Гарипов Р.М., Левин А.С. Влияние функционализированных мономеров на свойства акрилстирольной дисперсии и теплозащитного покрытия на ее основе // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 23. С. 65–67.
16. Куршев Е.В., Лонский С.Л., Деев И.С. Применение метода сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для исследования неметаллических композиционных материалов // Мат. VIII Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат»: в 4 ч. М.: ВИАМ, 2016. Ч. 2. С. 1–13.
17. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
18. Bousfield B. Surface Preparation and Microscopy of Materials. John Wiley & Sons Ltd, 1992. 342 p.
19. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ. 2014. № 7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
20. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers // Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000. P. 8008–8034.
21. Grundy P.J., Jones G.A. Electron Microscopy in the Study of Materials. Edward Arnold Publishers Ltd, 1976. 194 p.
22. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. № 83 (4). С. 5–13.
23. Applied Pyrolysis Handbook. 2-nd ed. / ed. T.P. Wampler. CRC Press, 2006. 304 p.
24. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии: учеб. пособие М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
25. Жданов Н.Н. Разработка теплозащитных покрытий на основе акрилстирольных сополимеров и полых стеклянных микросфер: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2017. 123 с.
26. Логинова Н.А. Определение эффективности тонкопленочных теплоизоляционных покрытий применительно к системам теплоснабжения: дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 133 с.

References

1. Zagorodnyuk L.Kh., Sumskey D.A., Zolotikh S.V. Effective thermal protection system using a low-density thermal insulation solution. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo avtomobilno-dorozhnogo universiteta*, 2019, vol. 16, no. 3 (67), pp. 324–333.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Kablov E.N., Bejder E.Ya., Petrova G.N., Stolyankov Yu.V., Romyanceva T.V. Foamed polyimides. *Trudy VIAM*, 2015, no. 4, paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.
4. Kablov E.N., Shuldeshev E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
5. Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Ayupov T.R. Fire safety of structural organic plastics reinforced with aramid fabrics. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), pp. 51–60. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.

6. Zuev A.V., Zarichnyak Yu.P., Barinov D.Ya., Krasnov L.L. Measurement of thermophysical properties of flexible thermal insulation. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), pp. 119–126. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
7. Babashov V.G., Varrik N.M., Karaseva T.A. Porous ceramic for filtration of metal melts and hot gases (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), pp. 54–63. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2025.) DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.
8. Istomin A.V., Kolyshchev S.G. Processing of wastes high-temperature heat-protective material. *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), pp. 97–104. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2025.) DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.
9. Osnos S.P. Application of materials based on basalt fibers in the aerospace industry. *Kompozitnyy mir*, 2015, no. 4 (61), pp. 72–79.
10. Bepalov A.S., Salimov I.E., Yudin A.V. Imparting highly hydrophobic properties to a high-porous ceramic material with low-concentration solutions of fluoroparaffin in a supercritical carbon dioxide environment. *Aviation materials and technologies*, 2025, no. 1 (78), pp. 39–48. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-1-39-48.
11. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Buznik V.M., Bepalov A.S., Grashchenkov D.V., Baranchikov A.E. Hierarchical porous composite ceramic material modified by hydrophobic methyltrimethoxysilane-based aerogel. *Journal of porous materials*, 2021, vol. 28, no. 4, pp. 1237–1244. DOI: 10.1007/s10934-021-01075-3.
12. Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Modification of fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity. *Polymer Science. Series D*, 2016, vol. 9, no. 2, pp. 212–218.
13. Buznik V.M. The state of domestic fluoropolymer chemistry and possible development prospects. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008, vol. 52, no. 3, pp. 7–12.
14. Venevitin A.A., Asminin V.F. Improving the functional properties of heat-insulating coatings based on hollow microspheres. *Current areas of scientific research in the 21st century: theory and practice*, 2013, no. 5, pp. 171–178.
15. Zhdanov N.N., Garipov R.M., Levin A.S. The influence of functionalized monomers on the properties of acrylstyrene dispersion and heat-protective coating based on it. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 23, pp. 65–67.
16. Kurshev E.V., Lonskiy S.L., Deev I.S. Application of scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis to study non-metallic composite materials. *Proc. of the VIII All-Rus. Conf. on Testing and Research of Material Properties «TestMat»*: in 4 parts. Moscow: VIAM, 2016, part 2, pp. 1–13.
17. Deev I.S., Kobets L.P. Structure formation in filled thermosetting polymers. *Kolloidnyy zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
18. Bousfield B. *Surface Preparation and Microscopy of Materials*. John Wiley & Sons Ltd, 1992, 342 p.
19. Deev I.S., Kablov E.N., Kobets L.P., Chursova L.V. Research of the scanning electron microscopy method deformation of microphase structure of polymeric matrix at mechanical loading. *Trudy VIAM*, 2014, no. 7, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 13, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
20. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000, pp. 8008–8034.
21. Grundy P.J., Jones G.A. *Electron Microscopy in the Study of Materials*. Edward Arnold Publishers Ltd, 1976, 194 p.
22. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: application possibilities in the aviation industry (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.
23. *Applied Pyrolysis Handbook*. 2nd ed. Ed. T.P. Wampler. CRC Press, 2006, 304 p.

24. Lebedev A.T. *Mass Spectrometry in Organic Chemistry: A Textbook*. Moscow: Binom. Knowledge Laboratory, 2003, 493 p.
25. Zhdanov N.N. *Development of Heat-Protective Coatings Based on Acrylic-Styrene Copolymers and Hollow Glass Microspheres*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Kazan, 2017, 123 p.
26. Loginova N.A. *Determination of the Efficiency of Thin-Film Thermal Insulation Coatings as Applied to Heating Systems*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2010, 133 p.

Информация об авторах

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

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 24.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.07.2025.
The article was submitted 24.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 01.07.2025.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-186-196

ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОКРАСКИ ЭЛЕМЕНТОВ ИНТЕРЬЕРА ПАССАЖИРСКОГО САЛОНА ВОЗДУШНОГО СУДНА

А.А. Козлова¹, М.А. Шунина¹, И.А. Козлов¹

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

Аннотация. Приведены результаты информационного поиска и рассмотрены основные тенденции в области создания пожаробезопасных лакокрасочных материалов и покрытий на их основе для окраски элементов интерьера авиационной техники. Определены основные требования, предъявляемые к покрытиям для интерьера, а также к выбору компонентов для получения пожаробезопасных интерьерных лакокрасочных материалов и покрытий. Выявлены наиболее перспективные направления в области разработки и исследований пожаробезопасных лакокрасочных покрытий.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, пожаробезопасные покрытия, покрытия для интерьера авиационной техники, горючесть, адгезия, защитно-декоративная окраска, тепловыделение, дымообразование

Для цитирования: Козлова А.А., Шунина М.А., Козлов И.А. Тенденции в области разработки пожаробезопасных лакокрасочных покрытий для окраски элементов интерьера пассажирского салона воздушного судна // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 186–196. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-186-196.

Scientific article

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF FIRE-RESISTANT PAINTWORK COATINGS FOR PAINTING ELEMENTS OF AIRCRAFT PASSENGER CABIN INTERIORS

A.A. Kozlova¹, M.A. Shunina¹, I.A. Kozlov¹

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

Abstract. This article presents the results of information search and discusses the main tendencies in the field of creation of fireproof paint and varnish materials and coverings on their basis for painting interior elements of aviation engineering. The research defines the main requirements for interior coatings, and for choice of components for obtaining fire-resistant interior paint and varnish materials and coverings. The most promising research and development for fire-resistant paint coatings are identified.

Keywords: paint and varnish materials, fire-resistant coatings, aircraft interior coatings, flammability, adhesion, protective-decorative painting, heat generation, smoke generation

For citation: Kozlova A.A., Shunina M.A., Kozlov I.A. Trends in the development of fire-resistant paintwork coatings for painting elements of aircraft passenger cabin interiors. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 186–196. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-186-196.

Введение

Детали интерьера пассажирского салона авиационной техники изготавливают из пожаробезопасных конструкционных материалов, которые должны выдерживать возгорание и выделять минимальное количество дыма при горении [1–3]. Несмотря на то что в мировой практике используются преимущественно пленочные декоративно-отделочные материалы, лакокрасочные материалы (ЛКМ) остаются наиболее простым решением при придании поверхностям определенных свойств. Помимо повышения долговечности, износостойкости, ремонтпригодности деталей интерьера пассажирских вертолетов и самолетов, придания им декоративного вида для повышения комфорта пассажиров, ЛКМ также должны отвечать требованиям по пожаробезопасности – по горючести, тепловыделению и дымообразованию.

За рубежом стандарты пожаробезопасности установлены Федеральным авиационным управлением. Для интерьера воздушного судна регламент FAR 25.853 содержит требования к воспламеняемости для материалов, используемых во многих воздушных судах, эксплуатируемых в Соединенных Штатах. В частности, в регламенте FAR 25.853 требуется, чтобы время горения материала не превышало 15 с, длина горения не превышала 6 дюймов, а продолжительность капельного пламени не превышала 3 с. На территории Российской Федерации аналогичные требования по пожарной безопасности интерьерных материалов изложены в Нормах летной годности НЛГ-23, НЛГ-25, НЛГ-27 (в соответствии с Авиационными правилами АП-23, АП-25 и АП-27). Обзор отечественных и зарубежных требований авиационных норм подробно и широко представлен в работе [4]. При проведении анализа научно-технической информации обнаружено, что достаточно много внимания уделяется оценке пожарной опасности лакокрасочных покрытий промышленного назначения, а также используемых в судостроении, железнодорожном транспорте и атомной энергетике [5, 6]. Большая работа по оценке пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения проведена специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: осуществлен анализ методов испытаний, определены перспективы развития и выявлены методические особенности проведения испытаний [4, 7].

Широко известно, что для получения пожаробезопасных лакокрасочных покрытий в качестве пленкообразующего используют галогенсодержащие эпоксидные смолы или органоразбавляемые полимеры с введением антипиренов различной природы. Однако с учетом того, что в настоящее время расширяется потребление ЛКМ на водной основе, отечественная лакокрасочная промышленность следует мировой тенденции по исследованиям и разработке ЛКМ на основе водно-дисперсионных и водоразбавляемых полимеров взамен органоразбавляемых. Применение таких материалов на водной основе положительно сказывается на воздухе рабочей зоны, так как значительно снижается содержание вредных летучих органических соединений. Поэтому в данном обзоре рассмотрены решения, связанные с созданием водоосновных лакокрасочных композиций, позволяющих получить защитно-декоративное покрытие методом пневматического распыления, а также нанесением кистью или валиком.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8].

Пленкообразующие системы для пожаробезопасных лакокрасочных материалов

Специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для защитно-декоративной окраски деталей интерьера авиационной техники создана пожаробезопасная водоразбавляемая эмаль ВЭ-67 (ТУ 1-595-15-1010–2008). Система лакокрасочных

покрытий на основе этой эмали соответствует нормам АП-25 по горючести, дымообразованию и тепловыделению, обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами [9, 10]. Эмаль разработана на основе водоразбавляемого акрилового сополимера растворного типа. Сополимер – это уникальный продукт согидролиза акриловой и метакриловой кислот, метилметакрилата, бутилакрилата и (мет)акрилата кальция. Применение сополимера в качестве основы эмали позволило получить материал для окраски интерьера с хорошими реологическими свойствами и укрывистостью, повышенными водо- и морозостойкостью, а также физико-механическими характеристиками. В настоящее время выпуск сополимера прекращен, однако в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводятся работы по его восстановлению и синтезу новых водоразбавляемых сополимеров. Разработка ЛКМ на их основе – одно из направлений развития «зеленых» технологий, применение которых при создании материалов и комплексных систем защиты является одним из базовых принципов при разработке материалов нового поколения для сложных технических систем [11]. Внедрение таких материалов обеспечит авиационную промышленность России современными пожаробезопасными ЛКМ на основе отечественного сырья и снизит зависимость от иностранных поставщиков.

Для получения пожаробезопасных лакокрасочных покрытий наибольшее распространение получили водно-дисперсионные ЛКМ, основные требования к которым изложены в ГОСТ 52020–2003 [12].

Акриловые дисперсии получают путем полимеризации сложных эфиров акриловой (либо этиленкарбоновой) кислоты и представлены на отечественном рынке довольно широко. Водные дисперсии сополимера (мет)акрилата, стабилизированные анионной эмульгирующей системой, формируют прочную пленку с хорошей водо-, свето- и погодоустойчивостью [13].

Водные композиции на основе одно- и двухкомпонентных полиуретанов являются относительно новым экологичным видом полиуретановых ЛКМ, которые находят все большее применение при окраске изделий из древесины, пластмасс, металлов и других материалов [14–17]. Водное двухкомпонентное полиуретановое покрытие состоит из полиизоцианатного отвердителя с низкой вязкостью (изоцианатный компонент), содержащего –NCO-группы, и водного полиольного компонента, содержащего –ОН-группы [18]. Для интерьеров авиационной техники использование полиуретановой дисперсии на водной основе представляет несомненный интерес при получении лакокрасочных покрытий, так как покрытия на ее основе обладают достаточно высокой эластичностью и устойчивостью к механическому истиранию. К недостаткам лакокрасочных покрытий на основе полиуретановых дисперсий относятся их высокая стоимость, низкая стойкость к воде и маслу, а длительное время наступления набора заданных механических свойств (от 7 до 28 сут), обусловленное механизмом отверждения покрытий, может отсрочить начало эксплуатации окрашенной детали или изделия. Модификация полиуретановых ЛКМ на водной основе стала неизбежной тенденцией в их развитии – например, повышение скорости высыхания или повышение водостойкости, что возможно путем введения в структуру полимера гидрофильных функциональных групп.

Улучшить свойства полиуретановых дисперсий можно также путем их сочетания в композициях с акриловыми дисперсиями в различном соотношении. В качестве примера можно привести запатентованное решение для защитно-декоративной окраски поверхностей интерьера авиационной техники, где в качестве пленкообразующего применяется смесь водной эмульсии сополимера (мет)акрилата и водной полиуретановой дисперсии [19]. Замена части полиуретанового пленкообразующего на акриловый сополимер позволит также снизить стоимость конечной продукции.

Для получения лакокрасочных покрытий авиационного назначения особую ценность представляют фторсодержащие полимеры в виду того, что они долговечны и устойчивы к различным воздействиям. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

разработана фторопласто-эпоксидная эмаль ВЭ-46 (ТУ 1-595-9-273–2021), обладающая высокими эксплуатационными характеристиками. За рубежом ведущим производителем фторполимеров является компания Asahi Glass Company [20], выпускающая серию фторполимеров торговой марки LumiflonTM. Основой фторполимера является регулярный сополимер фторэтилена и винилового эфира. Изменяя структуру функциональных групп, производитель получает различные модификации полимера. Наибольший интерес среди указанной серии вызывают фторсодержащие полиуретановые полимеры на водной основе, позволяющие получать покрытия с исключительной стойкостью к внешним воздействиям.

Среди зарубежных охраняемых решений также следует отметить изобретение [21], описывающее композицию на основе водной дисперсии фторсодержащей смолы, имеющей в своем составе антипирен, для получения лакокрасочного покрытия для интерьера авиационной техники. Композиция покрытия не содержит соединений с реакционноспособной или обратимо блокируемой функциональностью изоцианата или в пересчете на общую массу композиции – менее 1 % (по массе). Получаемое покрытие огнестойко и устойчиво к воздействию загрязняющих веществ.

В охраняемых документах на лакокрасочные композиции для создания пожаробезопасных покрытий также упоминаются и другие галогенсодержащие полимеры – например, на основе галогенированного или галогенсульфированного (со)полимера 4-метилпентена-1, содержащего химически связанные хлор, бром и/или серу в различных соотношениях [22]. Реже встречаются лакокрасочные композиции на основе алкидных эмульсий или алкидных смол. Например, патент [23] раскрывает состав на основе водоразбавляемой дисперсии и алкидной эмульсии, полученной перемешиванием алкидной смолы при температуре 61–99 °С с эмульгатором неионного типа с гидрофильно-липофильным балансом 14–20 и/или анионным эмульгатором с последующим порционным введением воды: сначала 5–50 % (по массе) от общего количества воды, а затем через 5–120 мин 50–95 % (по массе). Неионные и анионные эмульгаторы, предназначенные для получения пленкообразующих веществ, на территории РФ не разрабатывались. В качестве водоразбавляемого пленкообразующего могут применяться полимерные эмульсии на акриловой основе: сополимера поливинилацетата с дибутилмалеинатом, поливинилацетата, сополимера акрилата с поливинилацетатом и других; смешанных азотно-кислых эфиров целлюлозы с фталатными группами [24]; жидкого натриевого стекла и стиролакриловой дисперсии [25]; смеси алкидной и меламинаформальдегидной смол [26]; перфторалкилэтилакрилата, модифицированного силаном/хлорорганической эмульсией фторполимера [27]; акрилуретановой смолы [28] и эпоксидных олигомеров [29, 30].

Тем не менее наибольшее распространение при составлении рецептур покрытий для интерьера авиационного назначения за рубежом получило сочетание полиуретановой и акриловой дисперсий на водной основе.

Антипирены

Зачастую в составы лакокрасочных композиций, предназначенных для получения пожаробезопасных покрытий для интерьера, вводят антипирены различной природы [31, 32]. В качестве антипиренов обычно применяют галогенсодержащие органические соединения с бромом и хлором. Антипирены с йодом проявляют меньшую стабильность, чем их бромированные и хлорированные аналоги, поэтому они применяются крайне редко. При изучении патентной технической литературы выявлено, что в качестве антипиренов заявлены фосфат меламина [33], гидроксид алюминия [34], водная эмульсия бромсодержащей эпоксидной смолы [35], борат цинка [20].

Эффективность снижения горючести полимеров галогенсодержащими соединениями усиливается в присутствии оксидов некоторых металлов. Галогенсодержащие антипирены могут применяться в смеси с оксидом сурьмы, который способствует

образованию синергического эффекта. При этом образуются галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы, ограничивая подвод кислорода в зону горения [36].

Обширную группу применяемых на практике замедлителей горения составляют фосфорсодержащие соединения, которые могут быть органическими и неорганическими. Фосфорилирование карбоцепных полимеров – одно из перспективных направлений снижения горючести, так как введение атома фосфора в боковые цепи макромолекул полимеров улучшает термостабильность и позволяет синтезировать полимеры с пониженной горючестью, высокими адгезией и коррозионной стойкостью [37, 38]. В работе [39] показаны последние достижения в области изучения полимерных композиций на основе фосфорсодержащих полимеров.

При изучении охранных документов обнаружено [35], что для замедления горения бромированные эпоксидные полимеры могут быть включены в составы для лакокрасочных покрытий на водной основе при условии, что они представлены в виде водных эмульсий, которые можно получить из органической жидкой фазы, а затем ее эмульгирования в воде. Утверждается, что такие композиции особенно подходят для покрытий интерьера самолета – в частности, для нанесения на композитные подложки.

В настоящее время наблюдается тенденция к использованию многокомпонентных антипиренов, в том числе наноструктурированных, обладающих хорошей термостойкостью и нелетучестью, не выделяющих токсичные компоненты, а также не оказывающих влияние на механические, термические и технологические свойства полимерных материалов [40–42]. Однако отмечено [40], что использование нанодобавок, обладающих рядом преимуществ в сравнении с традиционными антипиренами, вызывает трудности при их диспергировании и равномерном распределении в полимерной матрице. В последние годы проведено обширное исследование нескольких новых наноантипиренов, в основном включающих неорганические (слоистый диметаллический гидроксид (LDH), монтмориллонит (MMT) и нано- TiO_2) и углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки и оксид графена), а также гибридные органическо-неорганические материалы (полисилоксаны (POSS) и металлоорганические каркасы (MOF)) и т. д. [43–46].

Интерес также представляют антипирены типа сомономеров, которые эффективно внедряются в полимерную сеть [47, 48].

Технологии получения интерьерных лакокрасочных покрытий

Среди мировых тенденций следует остановиться на способе получения покрытия под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения. Применение УФ-отверждаемых покрытий в некоторых развитых странах мира составляет ~10 % всех материалов в области отделочных работ. В Японии доля использования данной технологии при проведении окрасочных работ водо- и органоразбавляемыми ЛКМ достигает 50 %. При создании экологичных и пожаробезопасных лакокрасочных покрытий данной технологии уделяется большое внимание. В основе технологии отверждения под воздействием УФ-излучения лежит реакция полимеризации, идущая по радикальному механизму. Среди преимуществ покрытий на водной основе, полученных методом УФ-отверждения, выделяют низкую себестоимость производства, невысокую рабочую вязкость растворов, возможность применения нетоксичных и негорючих материалов. Благодаря таким преимуществам технологии с применением УФ-отверждаемых полимеров на водной основе получили быстрое развитие в мировой практике [49].

Однако в результате патентного поиска не выявлена информация об отечественных разработках в области создания водоразбавляемых полимеров, пригодных для отверждения по указанной технологии, а также необходимых для такого способа отверждения фотоинициаторов на водной основе, способных запустить полимеризацию

в широком диапазоне длин волн. В отечественной промышленности отсутствует серийное производство таких химических соединений.

В результате анализа патентной литературы обнаружено, что, описывая технологию получения покрытий с помощью УФ-полимеризации, авторы отмечают непродолжительную стадию сушки нанесенного на подложку покрытия для удаления избыточного количества воды перед стадией отверждения и, как следствие, снижения больших затрат на энергию. Сушка осуществляется либо на воздухе при температуре окружающей среды, либо при невысокой температуре (до 40–50 °С) и принудительной конвекции [50]. Такой длительный и многостадийный процесс окрашивания деталей не будет приветствоваться на производстве, поэтому основными технологиями нанесения остаются пневматическое распыление, нанесение кистью или валиком.

Заключения

По результатам анализа изученной патентной технической литературы установлено, что водоразбавляемые ЛКМ в последнее время находят все большее применение в связи с их преимуществами в санитарно-техническом и пожарном отношении по сравнению с материалами на основе органических растворителей. Для удовлетворения международных требований по пожарной безопасности материалов, применяемых в салоне пассажирского воздушного судна, ЛКМ на водной основе представляют значительный интерес в связи с их низкими показателями по горючести, тепловыделению и дымообразованию. При этом далеко не все типы пленкообразующих могут соответствовать этим значениям без применения антипиренов в составе ЛКМ.

Кроме того, в рассмотренных охранных документах при выборе пленкообразователей основное внимание авторы уделяют акрилатам и полиуретановым дисперсиям. Но следует отметить, что промышленное производство качественных стабильных полиуретановых дисперсий на водной основе в РФ отсутствует или развито крайне слабо, а галогенсодержащие полимеры можно применять исключительно в виде добавок, с помощью которых можно регулировать пожаротехнические характеристики (горючесть, дымообразование и тепловыделение) получаемых покрытий. Поэтому в настоящее время наиболее доступными полимерами, пригодными для получения покрытий с требуемыми свойствами, являются акриловые дисперсии.

В целом основные тенденции в развитии пожаробезопасных покрытий для интерьеров направлены на повышение экологичности путем перехода к материалам с низким содержанием или полным отсутствием вредных летучих органических соединений, улучшение характеристик пожаробезопасности и эксплуатационных характеристик (таких как стойкость к воздействию воды), применение нанотехнологий для повышения стойкости к воздействию огня.

Список источников

1. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Баранников А.А. Современные материалы для салона самолета // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). С. 33–42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
2. Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). С. 97–110. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.03.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.
3. Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р. Пожаробезопасность конструкционных органопластиков, армированных арамидными тканями // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). С. 51–60. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.03.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.

4. Барботько С.Л. Требования авиационных норм и методы оценки пожарной безопасности авиационных материалов: история, современное состояние и перспективы развития // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. Вып. 3 (12). С. 23–33.
5. Константинова Н.И., Цариченко С.Г., Кривошапкина О.В., Колесников В.В. К вопросу пожарной опасности лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 6. С. 18–22.
6. Невзоров Г.Н., Дринберг А.С., Недведский Г.Р. и др. Разработка специальных покрытий для внутренних помещений судов и кораблей пониженной горючести // Тез. докл. V Всерос. науч.-практ. конф. с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». СПб., 2019. С. 115–117.
7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 408 с.
8. 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.
9. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении. М.: Пэйнт-Медиа, 2021. С. 141.
10. Водоразбавляемая композиция для лакокрасочного покрытия: пат. 2338766 Рос. Федерация; заявл. 27.08.07; опубл. 20.11.08.
11. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
12. ГОСТ Р 52020–2003. Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003. 15 с.
13. Павликова С.М., Анисимова С.В., Шурыгина Ю.Н. Акриловые и стиролакриловые водные дисперсии в составах лакокрасочных материалов для окраски металлов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 4. С. 24–28.
14. Карпов С.В., Джаммуханова А.С., Бадамшина Э.Р. Синтез и исследование свойств вододисперсионных полиуретанов, модифицированных неполным нитратом В-циклодекстрина // Сб. тез. докл. академического форума молодых ученых стран Большой Евразии «Континент науки». М.: Центр научно-технических решений, 2023. С. 217–218.
15. Noble K.L. Waterborne polyurethanes // Progress in Organic Coatings. 1997. Vol. 32. No. 1–4. P. 131–136.
16. Lee Y., Luo X., Hu S. et al. Corrosion protection studies of crude glycerol-based waterborne polyurethane coating on steel substrate // Journal of The Electrochemical Society. 2016. Vol. 163. Is. 3. P. 54–61.
17. Lei L., Zhong L., Lin X. et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 253. P. 518–525.
18. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Влияние молекулярной массы и элементного состава изоцианатов на свойства фторполиуретановых эмалей // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). С. 92–100. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-92-100.
19. Halogen-free, non-intumescent, fire retardant coating composition: pat. 3963012 EP; appl. 24.04.20; publ. 07.06.23.
20. Solvent-soluble fluoropolymer resin for coatings that can be cured at room temperature or at elevated temperatures. URL: <http://www.agcchem.com> (дата обращения: 05.04.2025).
21. Aqueous coating composition for aircraft interior and aircraft interior: pat. 2016079265 JP; appl. 15.10.14; publ. 16.05.16.
22. Модифицированный галогенированный и галогенсульфированный (co)полимер 4-метилпентена-1, связующее, композиция и изделия на его основе: пат. 2252227 Рос. Федерация; заявл. 04.10.02; опубл. 20.05.05.

23. Водно-дисперсионная лакокрасочная композиция: пат. 2154078 Рос. Федерация; заявл. 12.01.99; опубл. 10.08.00.
24. Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с фталатными группами в качестве полимерной основы клеев, лаков, красок, покрытий, твердых ракетных топлив и способ их получения: пат. 2170235 Рос. Федерация; заявл. 19.04.96; опубл. 10.07.01.
25. Композиционная одноупаковочная силикатная краска: пат. 2645502 Рос. Федерация; appl. 14.06.16; опубл. 21.02.18.
26. Водоразбавляемая лакокрасочная композиция для покрытий: пат. 2087505 Рос. Федерация; заявл. 11.01.95; опубл. 20.08.97.
27. Aqueous fluorocarbon coating for painting metal base materials: pat. 102408808 CN; appl. 16.09.11; publ. 24.07.13.
28. Water-based primer coating composition for aluminum substrate: pat. 2016519141 JP; appl. 10.03.15; publ. 20.04.17.
29. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение эпоксидно-акриловых водно-дисперсионных покрытий // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 3 (22). С. 14–22.
30. Шинкарева Е.В. Лакокрасочные композиционные материалы на основе водных эпоксидных эмульсий // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2019. Т. 55. № 3. С. 329–337.
31. Халтуринский Н.А. Горение полимеров, механизм действия антипиренов // Успехи химии. 1984. № 2. С. 334–339.
32. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2022. № 14 (2). С. 156–161.
33. Водно-дисперсионная краска: пат. 2209223 Рос. Федерация; заявл. 17.12.01; опубл. 27.07.03.
34. Aqueous flame retardant compositions and aqueous coating compositions comprising such flame retardant compositions: pat. 20220054346 KR; appl. 17.11.20; publ. 31.12.24.
35. Flame-retardant, isocyanate-free coating composition: pat. 7189392 JP; appl. 23.11.20; publ. 21.12.22.
36. Фадеев С.С., Богданова В.В., Сафропенко Е.Д. Ингибирование горения полимеров. Исследование механизма действия синергических смесей оксид сурьмы – галогенсодержащие соединения. М.: НИИТЭхим, 1988. 39 с.
37. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1). Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018. 406 с.
38. Бураков Б.А., Тужиков О.О., Аль-Хамзави А.Х.Д. и др. Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение // Известия ВолгГТУ. Сер.: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2020. № 12 (247). С. 7–24.
39. Аль-Хамзави А.Х.Д. Фосфорсодержащие олигоэфирметакрилатные связующие для армированных пластиков пониженной горючести: дис. ... канд. техн. наук. Волгоград, 2023. 137 с.
40. Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О. и др. Влияние комплексного антипирена на физико-химические свойства ортофталевой ненасыщенной смолы // Пластические массы. 2020. № 1-2. С. 26–29.
41. Rodrigues J., Shimpi N.G. Nanostructured flame-retardants: An overview // Nano-Structures & Nano-Objects. 2024. Vol. 39. P. 101253.
42. Singh M.K., Rangappa S.M., Misra M. et al. Recent advancements in nanostructured flame-retardants: Types, mechanisms, and applications in polymer composites // Nano-Structures & Nano-Objects. 2025. Vol. 42. P. 101468.
43. Tu Z., Ou H., Ran Y. et al. Preparation and flame retardant properties of organic montmorillonite synergistic intumescent flame retardant polypropylene // Journal of loss prevention in the process industries. 2024. Vol. 87. P. 105226.
44. Sankeshi S., Ganapathiraju J., Bajaj P. et al. 2D-nanostructures as flame retardant additives: Recent progress in hybrid polymeric coatings // Nano-Structures & Nano-Objects. 2024. Vol. 40. P. 101346.
45. Qiu X., Wu C., Lin J. et al. Construction of MOFs-based nanocomposites and their application in flame retardant polymers: A review // Polymer degradation and stability. 2024. Vol. 229. P. 110982.

46. Liu C., Zhuang D., Zhou Y. et al. Mechanically reinforced and flame-retardant epoxy resin nano-composite based on molecular engineering of POSS // *Polymer testing*. 2025. Vol. 143. P. 108719.
47. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. Phosphorylated salicylic acid as flame retardant in epoxy resins and composites // *Journal of renewable materials*. 2022. Vol. 10. Is. 7. P. 1931–1950.
48. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. Phosphorus containing polyacrylamides as flame retardants for epoxy-based composites in aviation // *Polymers*. 2019. Vol. 11. Is. 2. P. 284.
49. Кондрашов Э.К., Козлова А.А. УФ-квантовые технологии формирования защитно-декоративных и функциональных полимерных покрытий. Часть I. Пленкообразователи УФ-полимеризуемых покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2022. № 10 (546). С. 20–26.
50. Никалин Д.М., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Козлова А.А. Водоразбавляемые полиуретановые лакокрасочные материалы по металлическим поверхностям. Патентный обзор // *Российский химический журнал*. 2019. Т. 63. № 2. С. 10–16.

References

1. Veshkin E.A., Satdinov R.A., Barannikov A.A. Modern materials for the aircraft cabin. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), pp. 33–42. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 28, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
2. Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L. The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), pp. 97–110. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 28, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.
3. Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Ayupov T.R. Fire safety of structural organic plastics reinforced with aramid fabrics. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), pp. 51–60. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 28, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
4. Barbotko S.L. Requirements of aviation standards and methods for assessing the fire safety of aviation materials: history, current status, and development prospects. *Vestnik Voronezhskogo instituta GPS MCHS Rossii*, 2014, is. 3 (12), pp. 23–33.
5. Konstantinova N.I., Tsarichenko S.G., Krivoschapkina O.V., Kolesnikov V.V. On the fire hazard of paints and varnishes. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2014, no. 6, pp. 18–22.
6. Nevzorov G.N., Drinberg A.S., Nedvedskiy G.R. et al. Development of special coatings for the interior spaces of ships and vessels with reduced flammability. *Reports of the 5th All-Rus. sc. and pract. Conf. with the participation of young people «Innovative materials and technologies in design»*. St. Petersburg, 2019, pp. 115–117.
7. Barbotko S.L., Volny O.S., Kiriyeenko O.A., Shurkova E.N. *Fire safety assessment of polymeric materials for aviation purposes*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 408 p.
8. 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.
9. Kondrashov E.K. *Paints and Varnishes and Coatings Based on Them in Mechanical Engineering*. Moscow: Paint-Media, 2021, p. 141.
10. *Water-Borne Paint and Varnish Coating Composition*: pat. 2338766 Rus. Federation; appl. 27.08.07; publ. 20.11.08.
11. Kablov E.N. The Role of Chemistry in Creating Next-Generation Materials for Complex Technical Systems. *Reports of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: UB of RAS, 2016, pp. 25–26.
12. State Standard R 52020–2003. *Water-Dispersible Paints and Varnishes. General Specifications*. Moscow: Publ. House of Standards, 2003, 15 p.
13. Pavlikova S.M., Anisimov S.V., Shurygina Yu.N. Acrylic and styrene acrylic aqueous dispersions in paint and varnish compositions for metal painting. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2017, no. 4, pp. 24–28.

14. Karpov S.V., Dzhal'mukhanova A.S., Badamshina E.R. Synthesis and study of the properties of water-dispersion polyurethanes modified with partial nitrate of B-cyclodextrin. *Reports of the academic forum of young scientists from the countries of Greater Eurasia «Continent of Science»*. Moscow: Center for Scientific and Technical Solutions, 2023, pp. 217–218.
15. Noble K.L. Waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 32, no. 1–4, pp. 131–136.
16. Lee Y., Luo X., Hu S. et al. Corrosion protection studies of crude glycerol-based waterborne polyurethane coating on steel substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, is. 3, pp. 54–61.
17. Lei L., Zhong L., Lin X. et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 253, pp. 518–525.
18. Kozlova A.A., Kondrashov E.K. Influence of molecular weight and elemental composition of isocyanates on the properties of fluoropolyurethane enamels. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), pp. 92–100. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 22, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-92-100.
19. *Halogen-free, non-intumescent, fire retardant coating composition*: pat. 3963012 EP; appl. 24.04.20; publ. 07.06.23.
20. *Solvent-soluble fluoropolymer resin for coatings that can be cured at room temperature or at elevated temperatures*. Available at: <http://www.agcchem.com> (accessed: April 05, 2025).
21. *Aqueous coating composition for aircraft interior and aircraft interior*: pat. 2016079265 JP; appl. 15.10.14; publ. 16.05.16.
22. *Modified halogenated and halogensulfonated (co)polymer of 4-methylpentene-1, binder, composition and articles based on it*: pat. 2252227 Rus. Federation; appl. 04.10.02; publ. 20.05.05.
23. *Water-dispersion paint and varnish composition*: pat. 2154078 Rus. Federation; appl. 12.01.99; publ. 10.08.00.
24. *Complex mixed nitrate esters of cellulose with phthalate groups as a polymer base for adhesives, varnishes, paints, coatings, solid rocket propellants and the method for producing them*: pat. 2170235 Rus. Federation; appl. 19.04.96; publ. 10.07.01.
25. *Composite single-pack silicate paint*: pat. 2645502 Rus. Federation; appl. 14.06.16; publ. 21.02.18.
26. *Water-based paint and varnish composition for coatings*: pat. 2087505 Rus. Federation; appl. 11.01.95; publ. 20.08.97.
27. *Aqueous fluorocarbon coating for painting metal base materials*: pat. 102408808 CN; appl. 16.09.11; publ. 24.07.13.
28. *Water-based primer coating composition for aluminum substrate*: pat. 2016519141 JP; appl. 10.03.15; publ. 20.04.17.
29. Domnichenko R.G., Vostrikova G.Yu., Nikulin S.S. Production of epoxy-acrylic water-dispersion coatings. *Khimiya, fizika i mekhanika materialov*, 2019, no. 3 (22), pp. 14–22.
30. Shinkareva E.V. Composite paints and varnishes based on aqueous epoxy emulsions. *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 329–337.
31. Khalturinsky N.A. Combustion of polymers, mechanism of action of flame retardants. *Uspekhi khimii*, 1984, no. 2, pp. 334–339.
32. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K. Additives for reducing the flammability of polymers. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*, 2022, no. 14 (2), pp. 156–161.
33. *Water-dispersion paint*: pat. 2209223 Rus. Federation; appl. 17.12.01; publ. 27.07.03.
34. *Aqueous flame retardant compositions and aqueous coating compositions comprising such flame retardant compositions*: pat. 20220054346 KR; appl. 17.11.20; publ. 31.12.24.
35. *Flame-retardant, isocyanate-free coating composition*: pat. 7189392 JP; appl. 23.11.20; publ. 21.12.22.
36. Fadeev S.S., Bogdanova V.V., Safropenko E.D. *Inhibition of polymer combustion. Study of the mechanism of action of synergistic mixtures of antimony oxide and halogen-containing compounds*. Moscow: NIITEKhim, 1988, 39 p.

37. Kablov V.F., Keibal N.A. *Polymer materials with functionally active components. Research and technology* (part 1). Volgograd: VPI (branch) of VolGTU, 2018, 406 p.
38. Buravov B.A., Tuzhikov O.O., Al-Hamzavi A.Kh.D. et al. Modern trends in the development of flame retardants for polymer composites. Composition, properties, application. *Izvestiya VolGTU. Ser.: Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*, 2020, no. 12 (247), pp. 7–24.
39. Al-Hamzawi A.H.D. *Phosphorus-Containing Oligoether Methacrylate Binders for Reinforced Plastics with Low Flammability*: thesis, Cand. Sci. (Tech.). Volgograd, 2023, 137 p.
40. Evtushenko Yu.M., Grigoriev Yu.A., Kuchkina I.O. et al. Effect of a Complex Flame Retardant on the Physicochemical Properties of Unsaturated Orthophthalic Resin. *Plasticheskie massy*, 2020, no. 1–2, pp. 26–29.
41. Rodrigues J., Shimpi N.G. Nanostructured flame-retardants: An overview. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024, vol. 39, p. 101253.
42. Singh M.K., Rangappa S.M., Misra M. et al. Recent advancements in nanostructured flame-retardants: Types, mechanisms, and applications in polymer composites. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2025, vol. 42, p. 101468.
43. Tu Z., Ou H., Ran Y. et al. Preparation and flame retardant properties of organic montmorillonite synergistic intumescent flame retardant polypropylene. *Journal of loss prevention in the process industries*, 2024, vol. 87, p. 105226.
44. Sankeshi S., Ganapathiraju J., Bajaj P. et al. 2D-nanostructures as flame retardant additives: Recent progress in hybrid polymeric coatings. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024, vol. 40, p. 101346.
45. Qiu X., Wu C., Lin J. et al. Construction of MOFs-based nanocomposites and their application in flame retardant polymers: A review. *Polymer degradation and stability*, 2024, vol. 229, p. 110982.
46. Liu C., Zhuang D., Zhou Y. et al. Mechanically reinforced and flame-retardant epoxy resin nanocomposite based on molecular engineering of POSS. *Polymer testing*, 2025, vol. 143, p. 108719.
47. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. Phosphorylated salicylic acid as flame retardant in epoxy resins and composites. *Journal of renewable materials*, 2022, vol. 10, is. 7, p. 1931–1950.
48. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. Phosphorus containing polyacrylamides as flame retardants for epoxy-based composites in aviation. *Polymers*, 2019, vol. 11, is. 2, p. 284.
49. Kondrashov E.K., Kozlova A.A. UV quantum technologies for the formation of protective, decorative and functional polymer coatings. Part I. Film-forming agents for UV-polymerizable coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2022, no. 10 (546), pp. 20–26.
50. Nikalin D.M., Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Kozlova A.A. Water-based polyurethane paints and varnishes for metal surfaces. Patent review. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 10–16.

Информация об авторах

Козлова Алеся Александровна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шунина Маргарита Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Alesya A. Kozlova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Margarita A. Shunina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 16.05.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.05.2025.
The article was submitted 16.05.2025; approved and accepted for publication after reviewing 21.05.2025.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-197-208

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРАНСВЕРСАЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОБРАЗЦОВ СЛОИСТЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Е.А. Васильчук¹, А.М. Губин¹, И.Н. Гуляев¹, О.Н. Клименко¹

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

Аннотация. Представлены особенности изготовления, подготовки к испытаниям и проведения испытаний образцов слоистых углепластиков на определение трансверсальной прочности при растяжении. Описаны особенности выкладки толстостенных плит, характерные повреждения структуры материала при изготовлении образцов, а также влияние дефектов структуры на получаемые значения прочности при испытаниях. Показаны различия в образцах и их разрушении. В настоящее время продолжается работа в направлении совершенствования методов испытаний слоистых углепластиков для наиболее полного описания свойств полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, углепластик, трансверсальная прочность, механические испытания

Для цитирования: Васильчук Е.А., Губин А.М., Гуляев И.Н., Клименко О.Н. Особенности подготовки и проведения испытаний на определение трансверсальной прочности при растяжении образцов слоистых углепластиков // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 197–208. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-197-208.

Scientific article

FEATURES OF PREPARATION AND CONDUCTING TESTS TO DETERMINE THE TRANSVERSE TENSILE STRENGTH OF SAMPLES OF LAMINATED CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS

E.A. Vasilchuk¹, A.M. Gubin¹, I.N. Gulyaev¹, O.N. Klimenko¹

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 features of manufacturing, preparation for testing and testing of samples of layered carbon fiber reinforced plastics for transverse tensile strength. The features of laying out thick-walled plates and typical damage to the structure of the material during the manufacture of samples, as well as their influence of structural defects on the values obtained during testing are described. Differences in samples and their destruction are shown. At present, the Institute continues to improve the methods of testing layered carbon fiber reinforced plastics for the most complete description of the properties of PCM.

Keywords: polymer composite material, carbon fiber reinforced plastic, transverse strength, mechanical testing

For citation: Vasilchuk E.A., Gubin A.M., Gulyaev I.N., Klimenko O.N. Features of preparation and conducting tests to determine the transverse tensile strength of samples of laminated carbon fiber reinforced plastics *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 197–208. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-197-208.

Введение

В настоящее время авиационная промышленность нуждается в материалах, которые обеспечивают минимальную массу изделия при высоких прочностных характеристиках, которые сохраняются в условиях эксплуатации под воздействием различных нагрузок. Поэтому в современной авиационной промышленности широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ), в частности углепластики. Углепластики имеют низкую плотность, высокие показатели прочности, могут эксплуатироваться в агрессивных средах, в зависимости от типа полимерной матрицы могут выдерживать высокие температуры при различных типах нагрузки [1]. При разработке изделий из ПКМ учитываются свойства анизотропии материала. В отличие от материалов гомогенной природы прочностные свойства слоистых углепластиков отличаются в разных направлениях (не только x и y , но и z) и могут достигать нескольких порядков. Поэтому важно учитывать особенности работы трехмерной конструкции в условиях всестороннего нагружения. Слоистые ПКМ наименее устойчивы к воздействию сдвиговых нагрузок относительно других видов воздействия, действующих на них [2], что подтверждается при детальном изучении зоны излома [3]. Это объясняется тем, что принцип армирования таких материалов предполагает их работу в направлении осей армирования. Остальные аспекты прочности, которые не имеют первостепенного значения, должны позволять сохранять несущую способность при большем времени эксплуатации без ущерба для основных прочностных характеристик.

В условиях создания конструкций с переменной толщиной из ПКМ необходимо правильно рассчитать их надежность и предельные значения прочности. Для этого необходимо иметь полную матрицу тензорных коэффициентов, которые являются физическими постоянными и в подавляющем большинстве случаев определяются экспериментально. Для слоистых ПКМ важной является задача определения прочности в направлении толщины набора слоев (в трансверсальном направлении).

Разработка методов определения прочности в направлении толщины конструкции ведется довольно давно, однако из-за трудоемкого подготовительного процесса первый отечественный стандарт ГОСТ Р 57864 появился только в 2017 г., а введен в действие в 2018 г. До этого времени исследователи пользовались другой методологией оценки прочности: методикой определения предельного касательного напряжения при межслойном сдвиге, определением упругих характеристик при сдвиге в плоскости (при отборе образцов с рабочей плоскостью xz или yz). Для оценки нормального напряжения, действующего в трансверсальном направлении, пользовались методами косвенной оценки – испытанием на растяжение плоских образцов однонаправленного углепластика, вырезанных под углом 90 градусов к направлению армирования, а также на растяжение образцов отливок полимерной матрицы. Ключевой фактор, ограничивающий поперечные свойства, – слабая когезионная прочность полимерной матрицы, которая становится критичной при наличии концентраторов напряжений (углы, дефекты) [4–8].

Прочность однонаправленного слоя углепластика определяется пределами прочности при растяжении и сжатии вдоль и поперек волокон и при сдвиге в плоскости слоя. Истощение несущей способности материала при продольном растяжении происходит в результате разрыва волокон, а при сжатии – в результате потери устойчивости волокон или образования трещины, параллельной волокнам [9]. Разрушение при растяжении поперек волокон и при сдвиге связано, как правило, с разрушением матрицы (нарушение когезионной прочности) или с отслоением матрицы от волокон (нарушение адгезионной прочности). Разрушение при сжатии поперек волокон происходит в результате скола материала под углом к направлению нагружения. Разрушение композитов даже при одноосном нагружении является комплексным процессом, теоретическое описание которого связано с большими трудностями. Поэтому наибольшее распространение получили экспериментальные методы определения пределов прочности [10].

Прочность при продольном растяжении и сжатии определяется на плоских образцах или кольцах с однонаправленным армированием. При растяжении и сжатии поперек волокон используют плоские образцы с поперечным армированием или трубки с кольцевыми волокнами [11–13]. Предел прочности при сдвиге определяют при кручении таких трубок. Слой однонаправленного материала, работая в составе многослойного материала [14], как правило, испытывает воздействие всех трех напряжений: σ_1 , σ_2 и τ_{12} . Поэтому необходимо иметь критерий прочности, по которому можно прогнозировать разрушение материала на основе имеющихся данных о разрушении и свойствах композита, полученных при простых опытах – растяжении, сжатии, сдвиге. Существующие критерии прочности имеют в основном феноменологический характер, т. е. представляют собой аналитическую аппроксимацию экспериментальных результатов. В связи с тем, что такая аппроксимация может осуществляться неоднозначно, а степень ее соответствия экспериментальным результатам, имеющим, как правило, значительный разброс, оценивается субъективно, существует множество таких критериев.

Моделями микромеханики установлено соотношение $\sigma_{\text{попер}} \approx 0,6\sigma_{\text{матрицы}}$. В отличие от цилиндрических профилей, квадратные сечения создают зоны повышенных напряжений в углах, что усиливает деформацию матрицы, инициирует преждевременное разрушение даже при низких нагрузках, а также требует учета трехмерного распределения напряжений. При поперечном растяжении квадратного стержня из углепластика максимальные напряжения локализуются в углах (конечно-элементный анализ показывает рост $\sigma_{\text{угол}}/\sigma_{\text{центр}} \approx 1,5\text{--}2$). Разрушение начинается с образования микротрещин в матрице, которые быстро распространяются вдоль границ волокон [15].

Модель слабого звена предполагает, что напряжения передаются через сдвиговые деформации матрицы вблизи волокон. Формула для определения трансверсального напряжения:

$$\sigma_{\text{транс}} = \tau_{\text{адгез}} \cdot l/d,$$

где $\tau_{\text{адгез}}$ – адгезионная прочность при сдвиге; l – длина передачи нагрузки; d – диаметр волокна.

Адгезионную прочность можно записать через критическое напряжение разрушения интерфейса ($\sigma_{\text{кр}}$):

$$\sigma_{\text{транс}} \leq \sigma_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{2E_{\text{м}}G_{\text{адгез}}}{\pi d}},$$

где $E_{\text{м}}$ – модуль упругости матрицы; $G_{\text{адгез}}$ – энергия адгезионного разрушения.

Материалы и методы

В качестве исследуемых материалов выбраны углепластики на основе углеродного жгута и эпоксидной матрицы, а также на основе равнопрочного тканого армирующего наполнителя саржевого переплетения с той же эпоксидной матрицей.

Из выбранных материалов изготовлены образцы углепластиков высотой от 20 до 40 мм. Исследовали образцы как из каждого материала в отдельности, так и образцы с комбинированной укладкой (применение однонаправленного армирующего наполнителя и тканого армирующего наполнителя с определенной схемой укладки, реализованной совместно).

На станке с ЧПУ изготавливали образцы нескольких типов: в виде правильной четырехугольной призмы с уменьшенной площадью поперечного сечения в рабочей зоне и скругленными переходными зонами от основания к рабочей зоне (рис. 1, а–в), а также упрощенной геометрической формы с уменьшенной рабочей зоной с двумя плоскими параллельными гранями и двумя гранями, имеющими уменьшенный радиус в рабочей зоне (рис. 1, г). Образцы, представленные на рис. 1, а–в, различались способом

изготовления. Так, образцы *б* и *в* изготовлены без дополнительной механической обработки верхней и нижней граней, а образец *а* – с дополнительной обработкой для уменьшения высоты образца. При этом образец *б* имеет отличия по высоте оснований для крепления испытательной оснастки.

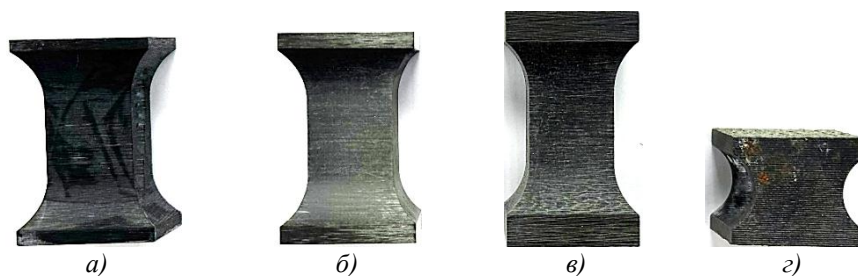


Рис. 1. Типы образцов, изготовленных из толстостенных плит

Образцы изготавливали из толстостенных плит толщиной от 20 до 40 мм. Толстостенные плиты выкладывали послойно из препрега с определенной схемой укладки. Отверждение собранного пакета осуществлялось автоклавным методом формования по многоступенчатому режиму с конечной температурой формования 180 °С.

Для оценки целостности изготовленной плиты для исключения внутренних дефектов проводили ультразвуковой контроль ручным теневым методом.

Теневой метод (амплитудный метод прохождения) основан на регистрации уменьшения амплитуды прошедшего сигнала под влиянием дефекта, затрудняющего прохождение сигнала и создающего звуковую тень. С-скан одной из изготовленных толстостенных плит представлен на рис. 2.

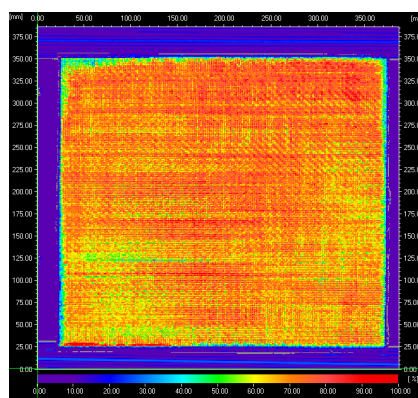


Рис. 2. С-скан ультразвукового контроля толстостенной плиты углепластика

Испытания образцов проводили по методикам в соответствии с ГОСТ Р 57864–2017 «Композиты полимерные. Метод определения предела прочности и модуля упругости при растяжении в направлении толщины образца» и ASTM D7291/D7291M «Метод испытания волокнистого композиционного материала с полимерной матрицей для определения модуля упругости и предела прочности на разрыв».

Особенности изготовления образцов углепластиков для испытаний на трансверсальную прочность при растяжении

Для изготовления образцов по определению физико-механических характеристик в направлении толщины образца используют толстостенные изделия, изготовленные методом послойной выкладки, – плоские плиты толщиной от 20 до 42 мм.

Толстостенные плиты перед послойной выкладкой предварительно вакуумировали – это важная и необходимая стадия как при выкладке, так и по окончании сборки пакета. Данная стадия необходима для достижения монолитной и беспористой структуры углепластика. Вакуумирование осуществляли после каждого 40-го слоя путем сборки вакуумного мешка. Продолжительность вакуумирования составляла 15–20 мин. При выкладке плит с большим количеством слоев можно проводить вакуумирование заготовок при повышенной температуре в прессе или в автоклаве при избыточном давлении.

Отверждение собранного пакета осуществляли методом автоклавного формования по многоступенчатому режиму для материала, из которого изготовлена толстостенная плита. Качество изготовленной плиты подтверждали физическими испытаниями, а именно: определяли плотность методом гидростатического взвешивания, объемную пористость углепластика и содержание связующего в изготовленной плите. Для подтверждения полного отверждения плиты определяли степень превращения связующего в углепластике.

Исследования показали, что изготовленные плиты имели следующие характеристики: плотность углепластика – от 1,520–1,540 г/см³, массовая доля связующего – от 30 до 37 %, объемная пористость углепластика – менее 2 %, степень превращения связующего в углепластике 99 %.

Для изготовления образцов было необходимо подобрать технологию резки с учетом особенностей материала. При резке углепластиков необходимо учитывать такие особенности, как слоистая структура, твердость и тип армирования. Поскольку углепластики обладают анизотропной структурой, механическая обработка методом резки требует учета большого количества факторов при изготовлении изделий сложной геометрической конфигурации, особенно при обработке в направлении толщины образца. Следует выбирать качественный режущий инструмент, отдавая предпочтение инструменту с алмазным покрытием режущих кромок. Это обусловлено высокой стойкостью волокон к абразивному материалу режущего инструмента. Плохое качество резки и обработки образцов приводит к деламинации и внутренним расслоениям получаемых образцов, которые снижают механические характеристики. Рекомендуется изготавливать образцы из толстостенных изделий методом фрезеровки на низких скоростях, особенно в случае применения однонаправленного армирующего наполнителя. Такой материал более чувствителен к появлению дефектов во время резки. Достичь высокого качества резки можно с помощью станка с ЧПУ, который обеспечивает высокую точность реза. Кроме параметров скорости (частоты) вращения фрезы, важно не допускать чрезмерного перегрева режущего инструмента и предусматривать своевременную подачу смазочно-охлаждающей жидкости [16, 17].

Изготовление образцов из толстостенных изделий возможно с помощью гидроабразивной резки. Данная технология заключается в воздействии струи воды, смешанной с абразивным материалом, которая подается под высоким давлением на высокой скорости. Данный метод не вызывает повышения температуры в зоне реза, что исключает оплавление краев и деструкцию материала [18]. Недостаток такой технологии заключается в том, что резка толстостенных изделий возможна до толщины 30 мм.

Помимо видов резки, описанных ранее, также применяются лазерная и ультразвуковая резки. Но данные методы имеют ряд существенных недостатков, которые приводят к деструкции материала, быстрому износу режущего инструмента, а также отличаются высокой стоимостью и невозможностью корректной оценки свойств исходного материала [19].

Дефекты, возникающие при изготовлении образцов на стадии резки, довольно распространенная проблема. Такие дефекты можно обнаружить как визуально, так и с помощью методов неразрушающего контроля. Как уже упоминалось ранее, слоистые углепластики очень чувствительны к высоким скоростям механической обработки. При некорректном выборе скорости резки или при использовании фрезы с высокой степенью износа образуются повреждения обрабатываемой поверхности в виде глубоких борозд в направлении толщины, выкрашивания полимерной матрицы и трещин (рис. 3).

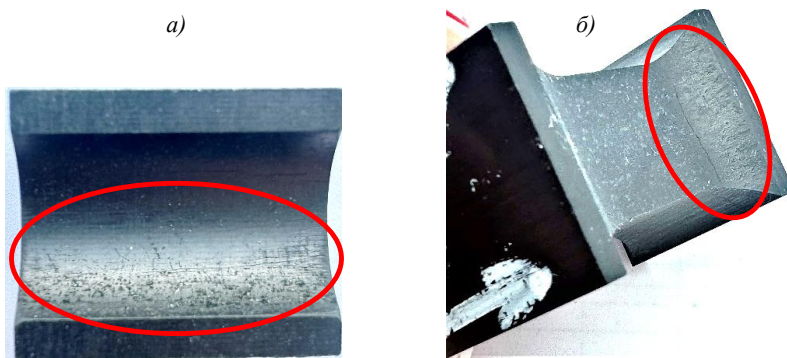


Рис. 3. Виды дефектов при резке с использованием фрезы с высокой степенью износа (а) и видимое расслоение после резки (б)

Помимо видимых трещин, с помощью методов неразрушающего контроля (компьютерной томографии и капиллярного метода) можно выявить внутренние расслоения, которые возникли во время резки, но не определены визуально. На рис. 4 представлены изображения структуры образца углепластика, полученные методом компьютерной томографии, а также изображение в ультрафиолетовом излучении образца с нанесенной индикаторной (пенетрантной) жидкостью.

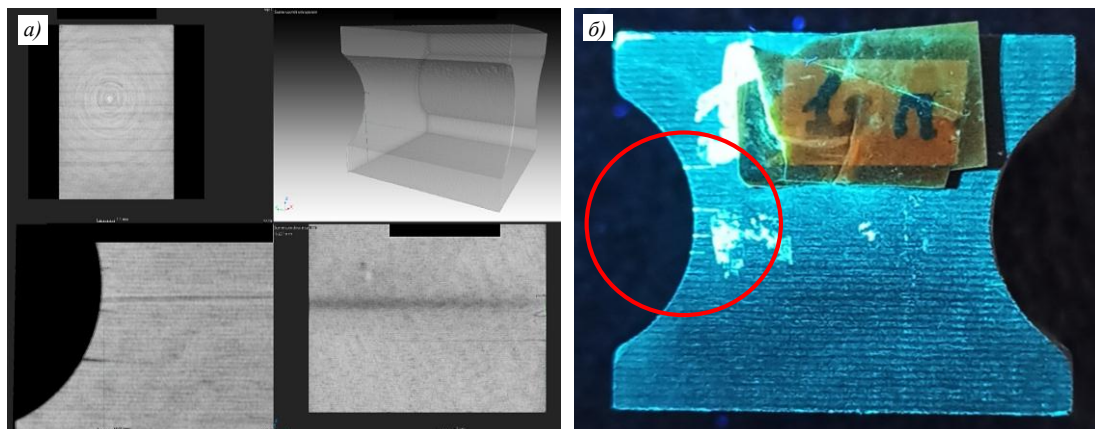


Рис. 4. Изображения образца с внутренними расслоениями, полученные методом компьютерной томографии (а) и капиллярным методом (б)

Особенности подготовки образцов углепластиков к проведению испытаний на определение трансверсальной прочности при растяжении

Для проведения испытаний по оценке характеристик при растяжении в направлении толщины образца необходимо приклеить к нему оснастку. Оснастка – это нагружающий блок, дополненный шпильками с резьбой, ответная часть которой вкручивается в шарнирный блок оснастки на испытательной машине.

Перед приклейкой соединяемые поверхности оснастки и образца предварительно подвергают пескоструйной обработке или обработке шлифовальной бумагой с грубым абразивом. Такая обработка необходима для увеличения адгезии клея к поверхностям оснастки и приклеиваемого образца. После механической обработки оснастку и образец необходимо очистить от мелкодисперсных частиц с помощью мягкой салфетки или сжатого воздуха.

В зависимости от температуры испытаний и прочности материала выбирают клеи горячего или холодного отверждения. Клей должен иметь предел прочности при сдвиге клеевого соединения больше, чем прочность исследуемого образца. Для увеличения прочности клеевого соединения нагружающих блоков с образцом допускается применение накладок. На рис. 5 приведена схема приклейки образца к металлическим нагружающим блокам.

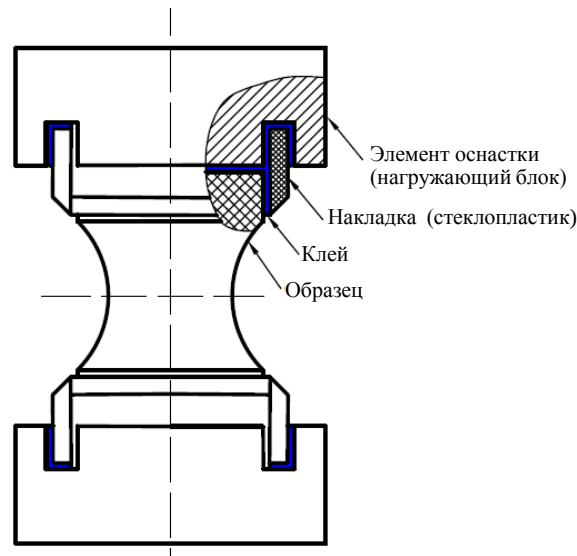


Рис. 5. Схема приклейки образца к металлическим нагружающим блокам

После завершения подготовки поверхности углепластика и оснастки образцы собирали и отверждали по режиму выбранного клея, для чего образцы помещали в специализированную оснастку. После отверждения образцы имели вид, представленный на рис. 6.

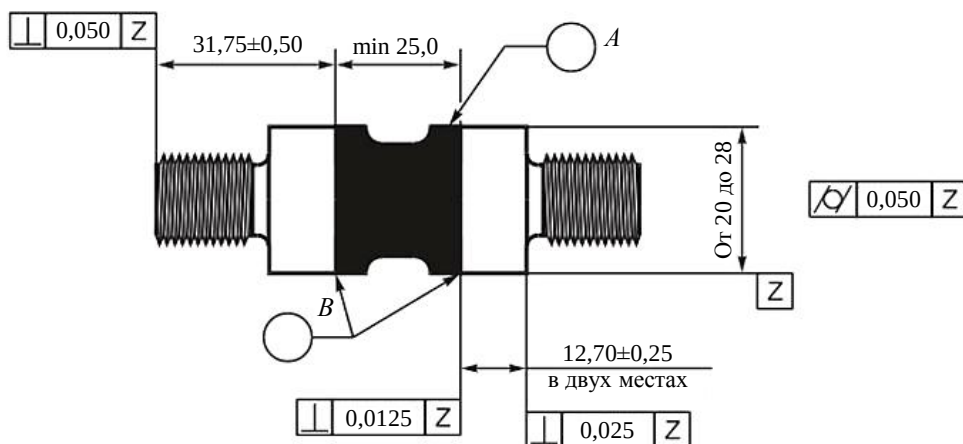


Рис. 6. Вид образца, вклеенного в систему блоков-шпилек, подготовленного для испытаний [20]

Результаты и обсуждение

Испытания проводили на испытательной машине, оснащенной подвижной траверсой с аттестованным датчиком силы 0,5 класса точности (до 10 и до 100 кН), скорость перемещения подвижного захвата регламентировалась технической документацией и соответствовала стандарту на проведение испытаний. Деформацию оценивали с помощью тензорезистивных датчиков, наклеенных непосредственно на грани образца в рабочей зоне. Запись данных по каналам деформации проводили с помощью многоканального коммутатора с синхронизацией по времени с перемещением траверсы.

При испытаниях образцов с квадратным сечением в рабочей зоне, имеющей участок с постоянным поперечным сечением (рис. 1, а), где высоту образца получали путем механической обработки фрезой верхней и нижней граней, выявлено, что у большинства образцов разрушение происходило не в рабочей зоне (в основании образца) из-за отслоения верхних слоев. Осмотр поверхности разрушения показал, что при механической обработке поверхности граней (путем уменьшения высоты) нарушалась сплошность композиционного материала и клеевой состав проникал в первые несколько поврежденных слоев, поэтому разрушение происходило по самому слабому месту, а именно по верхним слоям углепластика. Такое разрушение считается некорректным.

Вид разрушения образцов, которые подвергались механической обработке с помощью фрезы, представлен на рис. 7.



Рис. 7. Вид разрушения образцов, которые подвергались механической обработке

При испытаниях образцы, представленные на рис. 1 б, в, разрушались корректно – в рабочей зоне, отслаивания слоев углепластика от оснастки не наблюдалось. Вид такого разрушения представлен на рис. 8.

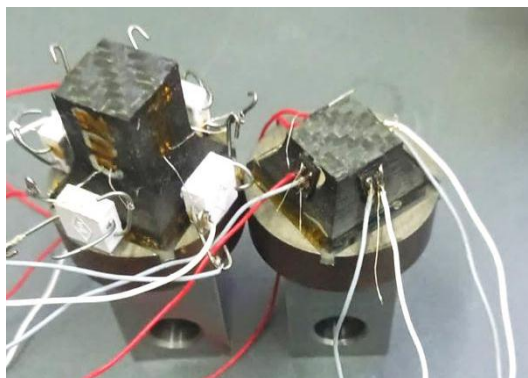


Рис. 8. Вид испытанного образца, разрушенного в рабочей зоне

На рис. 9 представлен образец с тензодатчиками, установленный в испытательную машину, для определения предела прочности и модуля упругости при поперечном растяжении.



Рис. 9. Вид образца, подготовленного к определению физико-механических параметров

Образцы с постоянным поперечным сечением и высотой более 38 мм имели меньшее количество дефектов или дефекты отсутствовали. Прочность таких образцов составила от 18,3 до 23,9 МПа – на основе однонаправленного армирующего наполнителя и 22,8 до 28,3 МПа на образцах на основе тканого наполнителя.

Большая часть дефектов наблюдалась на образцах с комбинированной укладкой и упрощенной геометрической формой образца (рис. 1, 2), а именно: с двумя плоскими параллельными гранями и двумя гранями, имеющими уменьшенный радиус рабочей зоны. Несмотря на корректное разрушение, в области рабочей зоны, представленной на рис. 10, видно, что разрушение происходит по месту образовавшейся трещины. Такие образцы имеют сниженную прочность – в диапазоне от 14,1 до 16,9 МПа. На данном типе образца отсутствует зона с постоянным поперечным сечением, в связи с этим измерение модуля упругости и относительного удлинения на таких образцах некорректно.

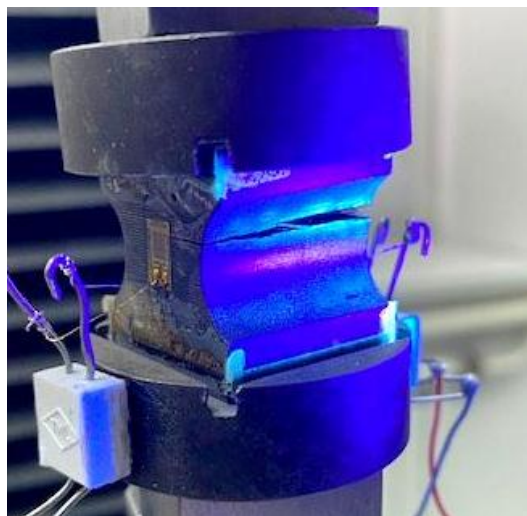


Рис. 10. Разрушение образца по месту дефекта

Заключения

Рассмотрены несколько типов образцов, изготовленных из толстостенных плит и предназначенных для определения прочности при растяжении в трансверсальном направлении. Исходя из геометрической формы образцов, показанных на рис. 1, можно сделать вывод, что упрощенная геометрическая форма образца (рис. 1, *з*) не позволяет определять модуль упругости и относительное удлинение корректно, в отличие от остальных типов образцов.

Рекомендуется изготавливать образцы из толстостенных изделий методом фрезерования при низких скоростях на станках с ЧПУ, которые обеспечивают высокую точность реза и качество изготавливаемых образцов.

Для увеличения адгезии клея к поверхностям оснастки и приклеиваемого образца необходимо предварительно подвергать поверхности пескоструйной обработке или обработке шлифовальной бумагой с грубым абразивом.

Выявлено, что механическая обработка верхней и нижней граней фрезой для уменьшения высоты образца приводит к разрушению не в рабочей зоне (в основании образца) из-за отслоения верхних слоев.

Список источников

1. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Механические испытания и свойства конструкционных авиационных металлических материалов: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 344 с.
2. Гольденблат И.И., Копнов В.А. Критерий прочности анизотропных материалов // Механика. 1965. № 6. С. 77–83.
3. Левин В.Е., Лапердина Н.А., Олегин И.П. Численный подход в определении упругих свойств однонаправленно армированных композитов // Научно-технический вестник Поволжья. 2019. № 11. С. 141–145.
4. Гуныева А.Г., Курносоев А.О., Славин А.В. Опыт применения полимерных композиционных материалов разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в двигательных установках для самолетов гражданского назначения // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 4 (77). С. 82–94. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.03.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-82-94.
5. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Сутубалов А.И. Стандарты по испытаниям полимерных композиционных материалов. Часть 1. Растяжение // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 3 (72). С. 152–166. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-152-166.
6. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 122–144. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
7. Сутубалов А.И., Подживотов Н.Ю., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Оценка однородности физико-механических свойств полуфабрикатов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 1 (74). С. 121–135. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-121-135.
8. Hancox N.L. The compression strength of unidirectional carbon fibre reinforced plastic // Journal of materials science. 1975. Vol. 10. P. 234–242. DOI: 10.1007/BF00540347.
9. Берков Н.А., Архангельский А.И., Архангельская М.В. Нелинейный анализ соединения композитных оболочек // Новые технологии высшей школы. Наука, техника, педагогика. М.: Московский политех, 2021. С. 113–119.
10. Пятаев С.Ф. Влияние температуры на прочность линейно-армированных боропластиков при сложном нагружении // Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Математика и физика. 2012. Т. 5 (2). С. 246–255.

11. Lee S., Waas A.M. Compressive response and failure of fiber reinforced unidirectional composites // *International Journal of Fracture*. 1999. Vol. 100. P. 275–306. DOI: 10.1023/A:1018779307931.
12. ГОСТ 25.603–82. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). М.: Изд-во стандартов, 1983. 15 с.
13. Федонюк Н.Н., Маслич Е.А. Применение полимерных композиционных материалов в зарубежном судостроении. СПб.: Крыловский государственный научный центр, 2024. 304 с.
14. Сукнев С.В. Нелокальные критерии разрушения. Критерии напряжения в точке // *Наука и образование*. 2008. № 1 (49). С. 27–32.
15. Минибаев М.И., Раскутин А.Е., Гончаров В.А. Особенности технологии изготовления образцов из ПКМ на станках с ЧПУ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 1 (73). С. 105–114. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-105-114.
16. Хрульков И.А., Гуляев И.Н., Мишкин С.И. Особенности резки полимерных композиционных материалов алмазными кругами (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 4 (110). С. 22–31. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-22-31.
17. Минибаев М.И., Усачева М.Н., Дышенко В.С., Гончаров В.А. Приспособление и инструмент для изготовления образцов из полимерных композиционных материалов на станке с ЧПУ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). С. 100–109. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-100-109.
18. Канатов А.В., Зайцев Д.А., Запорожан Д.Ю. Особенности раскрытия специальных композитных материалов механическим точечным инструментом // *Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности: в 2 т.* М.: Изд-во Рос. гос. ун-та им. А.Н. Косыгина, 2021. Т. 1. С. 289–292.
19. Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Сидорина А.И., Соловьева Н.А. Усталость конструкционных органопластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 1 (74). С. 89–100. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.05.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-89-100.
20. ГОСТ Р 57864–2017. Метод определения предела прочности и модуля упругости при растяжении в направлении толщины образца. М.: Стандартинформ, 2017. 17 с.

References

1. Erasov V.S., Oreshko E.I. *Mechanical Testing and Properties of Structural Metallic Aviation Materials*: Textbook. Ed. E.N. Kablov. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2023, 344 p.
2. Goldenblat I.I., Kopnov V.A. Strength Criterion of Anisotropic Materials. *Mekhanika*, 1965, no. 6, pp. 77–83.
3. Levin V.E., Laperdina N.A., Olegin I.P. Numerical Approach to Determining the Elastic Properties of Unidirectionally Reinforced Composites. *Nauchno-tekhnicheskiiy vestnik Povolzhya*, 2019, no. 11, pp. 141–145.
4. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Slavin A.V. Experience in the use of polymer composite materials developed by NRC «Kurchatov Institute» – VIAM in engines for civil aircraft. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 4 (77), pp. 82–94. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 02, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-82-94.
5. Shershak P.V., Yakovlev N.O., Sutubalov A.I. Standards for testing polymer composite materials. Part 1. Tensile properties. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), pp. 152–166. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 05, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-152-166.
6. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), pp. 122–144. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 09, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
7. Sutubalov A.I., Podzhivotov N.Yu., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Evaluation of homogeneity of physical and mechanical properties of semi-finished products for aviation purpose. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 1 (74), pp. 121–135. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 25, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-121-135.

8. Hancox N.L. The compression strength of unidirectional carbon fibre reinforced plastic. *Journal of materials science*, 1975, vol. 10, pp. 234–242. DOI: 10.1007/BF00540347.
9. Berkov N.A., Arkhangelsky A.I., Arkhangelskaya M.V. Nonlinear analysis of composite shell connections. *New technologies of higher education. Science, technology, pedagogy*. Moscow: Moscow Polytechnic, 2021, pp. 113–119.
10. Pyataev S.F. Effect of temperature on the strength of linearly reinforced boron-plastics under complex loading. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser.: Matematika i fizika*, 2012, vol. 5 (2), pp. 246–255.
11. Lee S., Waas A.M. Compressive response and failure of fiber reinforced unidirectional composites. *International Journal of Fracture*, 1999, vol. 100, pp. 275–306. DOI: 10.1023/A:1018779307931.
12. State Standard 25.603–82. *Methods of mechanical testing of composite materials with a polymer matrix (composites)*. Moscow: Publ. House of Standards, 1983, 15 p.
13. Fedonyuk N.N., Maslich E.A. *Application of polymer composite materials in foreign shipbuilding*. St. Petersburg: Krylov State Research Center, 2024, 304 p.
14. Suknev S.V. Non-local failure criteria. Point stress criteria. *Nauka i obrazovanie*, 2008, no. 1 (49), p. 27–32.
15. Minibaev M.I., Raskutin A.E., Goncharov V.A. Peculiarities of technology production specimens of PCM on CNC machines (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), pp. 105–114. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 30, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-105-114.
16. Khrulkov I.A., Gulyaev I.N., Mishkin S.I. Features of cutting polymer composite materials with diamond wheels (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), pp. 22–31. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-22-31.
17. Minibaev M.I., Usacheva M.N., Dyshenko V.S., Goncharov V.A. A device and tool for making sample from polymer composite materials on a CNC machine (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), pp. 100–109. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 22, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-100-109.
18. Kanatov A.V., Zaitsev D.A., Zaporozhan D.Yu. Features of cutting special composite materials with a mechanical point tool. *Improving energy and resource efficiency and environmental safety of processes and equipment in the chemical and related industries*: in 2 vols. Moscow: Publ. House of the Kosygin Rus. State Univ., 2021, vol. 1, pp. 289–292.
19. Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Sidorina A.I., Soloveva N.A. Fatigue of constructional organoplastics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 1, pp. 89–100. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 15, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-89-100.
20. State Standard 57864–2017. *Method for determining the ultimate strength and elastic modulus under tension in the direction of specimen thickness*. Moscow: Standartinform, 2017, 17 p.

Информация об авторах

Васильчук Екатерина Александровна, инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Губин Антон Михайлович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гуляев Иван Николаевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Клименко Оксана Николаевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ekaterina A. Vasilchuk, Engineer-Technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ivan N. Gulyaev, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.07.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 01.07.2025.

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