

№10

(116)

2022



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 10 (116) октябрь 2022

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

Гейкин В.А. докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)

Демонис И.М. канд. техн. наук

Кокорин В.Н. докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)

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. чл.-корр. 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, Ю.В. Коломиец;
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 г.

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).

Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef.

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

Жаропрочные сплавы и стали

Скугорев А.В., Мельникова Д.А., Столянов Ю.В., Ярошенко А.С. Жаростойкость и технологическая пластичность сплава системы Fe–Cr–Al–Y для сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей

Морозова Л.В., Григоренко В.Б., Терехин А.М. Исследование причин образования трещин в сварных соединениях деталей из сплава ХН62ВМЮТ-ВД

Полимерные материалы

Шошева А.Л. Бисмалеиминовые связующие (обзор). Часть 1

Композиционные материалы

Курносоев А.О., [Петрова А.П.], Славин А.В., Вавилова М.И., Куршев Е.В. Сравнение свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного и расплавленного типа

Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Шульдешова П.М., Куршев Е.В. Структура и физико-механические свойства органоэластика нового поколения на основе ткани из арамидного волокна марки Русар-НТ и расплавленного связующего

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

Севостьянов Н.В., Бурковская Н.П. Современные аспекты развития триботехнического материаловедения тяжело нагруженных узлов сухого трения (обзор)

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Skugorev A.V., Melnikova D.A., Stolyanov Yu.V., Yaroshenko A.S. Heat resistance and technological plasticity of an alloy of the Fe–Cr–Al–Y system for honeycomb seals in the flow path of gas turbine engines

Morozova L.V., Grigorenko V.B., Terekhin A.M. Investigation of the causes of cracks in welded joints of parts made of alloy HN62VMYUT-VD

Polymer materials

Shosheva A.L. Bismaleimide resins (review). Part 1

Composite materials

Kurnosov A.O., [Petrova A.P.], Slavin A.V., Vavilova M.I., Kurshev E.V. Comparison of the properties of glass-reinforced plastics based on polyimide binders of solution and melt type

Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Shuldesheva P.M., Kurshev E.V. Structure and physical-mechanical properties of a new generation organoplastic based on Rusar-NT brand aramid fiber fabric and melt binder

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.

Sevostyanov N.V., Burkovskaya N.P. Modern aspects tribotechnical materials science of heavily-loaded dry friction units the development (review)

**Защитные и функциональные
покрытия**

Кашин Д.С., Азаровский Е.Н. Порошковое хромирование и хромоалитирование поверхности никелевого сплава

Дружнова Я.С. Развитие методов газотермического напыления упрочняющих покрытий на основе карбидов вольфрама и хрома (обзор)

Испытания материалов

Куличкова С.И., Головков А.Н., Кудинов И.И., Скоробогатко Д.С. Оценка эффективности различных способов нанесения порошковых проявителей при проведении капиллярного контроля

Бутаков В.В., Луговой А.А., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Моделирование распространения теплового фронта через образец многослойного теплоизоляционного материала в условиях нестационарного теплового потока

Карачевцев Ф.Н., Ерошкин С.Г., Горбовец М.А. Развитие производства стандартных образцов состава сплавов в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

**Protective and functional
coatings**

Kashin D.S., Azarovskiy E.N. Powder chromium plating and chromium aluminizing of nickel alloy surface

Druzhnova Ya.S. Development of methods for thermal spraying of hardening tires based on tungsten and chromium carbides (review)

Material tests

Kulichkova S.I., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Skorobogatko D.S. Evaluation of the effectiveness of various methods of applying powder developers during capillary control

Butakov V.V., Lugovoy A.A., Varrik N.M., Babashov V.G. Simulation of the propagation of a heat front through a sample of a multi-layer thermal insulation material under conditions of non-stationary heat flow

Karachevtsev F.N., Eroshkin S.G., Gorbovets M.A. Development of the production of standard samples of the composition of alloys at the National Research Center «Kurchatov Institute» – VIAM

Научная статья

УДК 621.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-3-12

ЖАРОСТОЙКОСТЬ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe–Cr–Al–Y ДЛЯ СОТОВЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙА.В. Скугорев¹, Д.А. Мельникова¹, Ю.В. Столянков¹, А.С. Ярошенко¹

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

Аннотация. Статья посвящена изучению жаростойкости и технологической пластичности нового жаростойкого сплава системы Fe–Cr–Al–Y. Разрабатываемый сплав системы Fe–Cr–Al–Y предназначен для изготовления сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей с рабочей температурой до 1100 °С. Данный сплав призван заменить жаропрочные сплавы марок ЭИ435 и ЭИ868, используемые в настоящее время для изготовления сотовых уплотнений. По показателям жаростойкости при 1100 °С сплав системы Fe–Cr–Al–Y превосходит сплавы-аналоги ЭИ435 и ЭИ868 в 1,5–2 раза.

Ключевые слова: жаростойкий сплав, фехраль, легирование иттрием, сотовые уплотнения, истираемый уплотнительный материал

Для цитирования: Скугорев А.В., Мельникова Д.А., Столянков Ю.В., Ярошенко А.С. Жаростойкость и технологическая пластичность сплава системы Fe–Cr–Al–Y для сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-3-12.

Scientific article

HEAT RESISTANCE AND TECHNOLOGICAL PLASTICITY OF AN ALLOY OF THE Fe–Cr–Al–Y SYSTEM FOR HONEYCOMB SEALS IN THE FLOW PATH OF GAS TURBINE ENGINESA.V. Skugorev¹, D.A. Melnikova¹, Yu.V. Stolyankov¹, A.S. Yaroshenko¹

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

Abstract. The work is devoted to the study of heat resistance and technological plasticity of a new heat-resistant alloy of the Fe–Cr–Al–Y system. The alloy of the Fe–Cr–Al–Y system being developed is intended for the manufacture of honeycomb seals for the flow path of gas turbine engines with an operating temperature of up to 1100 °C. This alloy is intended to replace heat-resistant alloys ЭИ435 and ЭИ868, which are currently used for the manufacture of honeycomb seals. In terms of heat resistance at 1100 °C, the alloy of the Fe–Cr–Al–Y system is 1.5–2 times superior to alloys analogs ЭИ435 and ЭИ868.

Keywords: heat-resistant alloy, fechrall, yttrium alloying, honeycomb seals, *abradable* sealing material

For citation: Skugorev A.V., Melnikova D.A., Stolyankov Yu.V., Yaroshenko A.S. Heat resistance and technological plasticity of an alloy of the Fe–Cr–Al–Y system for honeycomb seals in the flow path of gas turbine engines. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-3-12.

Введение

В настоящее время для изготовления сотовых уплотнений проточной части газотурбинных двигателей (ГТД) в России и за рубежом применяются устаревшие сплавы на основе систем Ni–Cr и Ni–Cr–Al, такие как ЭИ435, ЭП868, Hastelloy X, Haynes 214 и др. Для изготовления сотовых уплотнений используется холоднокатаная лента толщиной от 0,1 до 0,3 мм. Сотовые уплотнения из этих сплавов не удовлетворяют современным требованиям к ГТД и характеризуются рабочими температурами до 1000 °С с ограниченным ресурсом из-за низкой жаростойкости тонких ячеек сот и их частого прогорания в условия работы турбины.

Повышение жаростойкости и ресурса сотовых уплотнений возможно при использовании для изготовления сотовых конструкций лент из жаростойких сплавов, таких как сплавы системы Fe–Cr–Al–Y, характеризующихся повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению, особенно в случае циклических колебаний температуры – от 700 до 1200 °С.

Сплавы системы Fe–Cr–Al–Y обладают по сравнению со сплавами ЭИ435, ЭИ868 и Inconel 718 значительно более высокими характеристиками жаростойкости. Сплавы данной системы легирования работоспособны при температурах до 1400 °С и нашли применение для изготовления тонких волокон (толщиной <50 мкм) и пористых металлических уплотнений из них для проточной части компрессора и турбины ГТД (материалы марок Feltmetal (США) и ВИПВМ (Россия, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) [1–4]).

Главной целью проводимых исследований и технологических разработок является адаптация специализированного жаростойкого сплава, применяемого для истираемых уплотнений ГТД, для изготовления сотовых уплотнений, для чего в настоящее время используются сплавы, имеющие иную специфику применения.

На данном этапе основной задачей является выбор состава сплава системы Fe–Cr–Al–Y, обеспечивающего максимальную жаростойкость материала при температуре 1100 °С, а также проведение исследований технологической пластичности материала в литом состоянии. Полученные данные о пластичности материала послужат основой для выбора режимов горячей деформации для получения качественных горячедеформированных полуфабрикатов. Работы по разработке технологии получения холоднокатаной ленты для сотовых уплотнений из нового жаростойкого сплава системы Fe–Cr–Al–Y продолжаются.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [5, 6].

Материалы и методы

По данным отечественных и зарубежных научно-технических источников, сотовые конструкции находят широкое применение в качестве уплотнений радиальных зазоров в проточной части турбин и компрессоров ГТД. Сотовые уплотнения позволяют существенно уменьшить величину радиального зазора и сократить количество утечек рабочего газа, так как они допускают скольжение периферийных торцов рабочих лопаток по сотам. Это связано с тем, что сотовая поверхность значительно (до 10 раз) уменьшает площадь контакта по сравнению с обычным гладким уплотнением.

Сотовые уплотнения чаще всего изготавливают методом гибки из тонких лент из жаропрочных и жаростойких сплавов, толщина которых обычно не превышает 0,3 мм, и наносят на статорные детали методом пайки. Меньшая толщина стенок сот позволяет сократить износ и перегрев лопаток при их контактном взаимодействии, однако при меньшей толщине уменьшается и стойкость сотовых конструкций в рабочей газовой среде. Основным недостатком сотовых уплотнений является их частое прогорание и деформация ячеек в жестких условиях работы турбины авиационных ГТД (рис. 1).

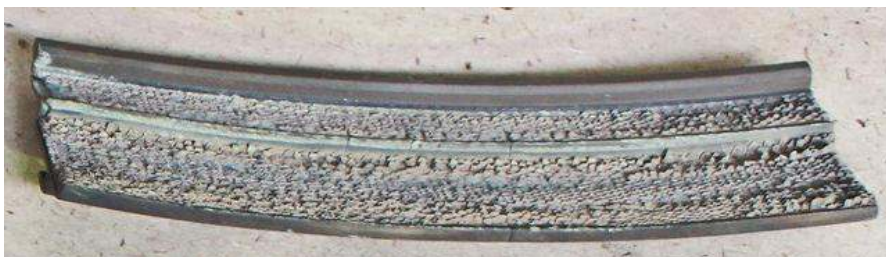


Рис. 1. Сотовое уплотнение после эксплуатации в составе газотурбинного двигателя

Максимальные рабочие температуры сотовых уплотнений могут достигать 1100 °С. В зависимости от условий работы, соты изготавливают из различных сплавов – например, из нержавеющей стали, жаростойких никелевых или кобальтовых сплавов марок Х20Н80, ХН75МБТЮ, Hastelloy-X и др.

В России для изготовления высокотемпературных сотовых конструкций чаще всего применяют ленты из сплавов на основе никеля с большим содержанием хрома (Х20Н80, ХН60ВТ, ХН78Т), максимальная рабочая температура которых составляет 950–1000 °С [7].

За рубежом для изготовления наиболее высокотемпературных сотовых уплотнений применяют жаропрочные сплавы на никелевой основе марок Hastelloy-X (системы Ni–Cr–Fe–Mo), Haynes 230 (системы Ni–Cr–W–Mo), Haynes 214 (системы Ni–Cr–Fe–Al–Y). Температура эксплуатации сотовых конструкций из этих сплавов также не превышает 950–1000 °С.

Недостаточный уровень жаростойкости существующих сотовых конструкций при температурах эксплуатации >1000 °С обуславливает проведение большого количества исследований, направленных на улучшение их эксплуатационных характеристик. В основном для улучшения стойкости сотовых уплотнений при экстремальных условиях эксплуатации предлагается использование различных наполнителей ячеек сот, а для изготовления лент – новых сплавов. Введение наполнителей на основе порошков жаростойких сплавов, применение высокотемпературных припоев и неметаллических материалов позволяет повысить жаростойкость сотовых уплотнений, однако при этом наблюдается снижение их истираемости, а также увеличивается трудоемкость изготовления. Оптимальным вариантом является использование новых сплавов для изготовления лент. Сложность реализации данного направления в основном заключается в выборе состава сплава, обеспечивающего сочетание стойкости сплава к высокотемпературному окислению с технологической пластичностью. Уровень пластичности должен быть достаточным, чтобы обеспечить возможность получения в промышленных условиях тонких лент и сотовых конструкций из них.

Повышение жаростойкости сплавов в основном достигается благодаря улучшению характеристик образующихся на поверхности сплавов защитных оксидных пленок,

препятствующих объемной диффузии реагентов. Легирование сплавов редкими металлами, такими как Hf, Y, Zr, La, Ce и др., а также металлами платиновой группы (Pt, Rh, Pd, Ru, Ir) [8] позволяет значительно повысить стойкость сплавов систем Me–Cr–Al к высокотемпературному окислению.

Положительное влияние редкоземельных металлов (РЗМ) на стойкость к высокотемпературному окислению волокон из сплавов на основе систем Me–Cr–Al заключается в повышении адгезии и защитных свойств образующейся на их поверхности оксидной пленки.

Основные микролегирующие элементы, обеспечивающие улучшение адгезии оксидной пленки при изотермическом и циклическом окислении сплавов систем Me–Cr–Al, – это Hf, La, Ce, Zr, Y, Yb, Th, Er [9–13]. При этом сплавы, содержащие в своем составе Y и Hf в количестве <1 % (по массе), как правило, стойки к окислению при более высоких температурах.

Наибольшей рабочей температурой среди промышленных сплавов системы Fe–Cr–Al характеризуются дисперсно-упрочненные сплавы с оксидным упрочнением [14, 15]. Основное применение такие сплавы нашли в аэрокосмической промышленности и ядерной энергетике.

Исследование сплавов системы Fe–Cr–Al показало, что при содержании алюминия ~5 % (по массе) сплавы по жаростойкости значительно превосходят нихромы [16]. Для нужд отечественного машиностроения разработаны сплавы марок X23Ю5 и X23Ю5Т, которые нашли широкое применение в качестве резистивных материалов для нагревательных устройств.

В рамках данной работы проведена отработка режимов выплавки слитков экспериментальных составов сплава системы Fe–Cr–Al–Y и получены четыре экспериментальных состава для исследования влияния химического состава сплава на показатели его жаростойкости. Выплавку слитков проводили в вакуумной индукционной печи с последующим формированием слитков цилиндрической формы диаметром 90 мм. Методами атомно-эмиссионного и газового анализа определяли химический состав слитков, который для экспериментальных композиций представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав слитков экспериментальных составов сплава системы Fe–Cr–Al–Y

Условный номер состава	Химический состав, % (по массе)							
	легирующих элементов						примесей	
	Fe	Cr	Al + Ti + Y	Mn	Si	C	S	N
1	Основа	21,6	5,397	0,30	0,59	<0,08	0,0014	0,0033
2		23,6	6,020	0,29	0,57		0,0009	0,0020
3		22,8	6,100	0,28	0,65		0,0007	0,0038
4		24,1	6,202	0,28	0,23		0,0007	0,0038

Помимо содержания хрома экспериментальные составы отличались друг от друга содержанием алюминия и иттрия. В частности, в составе 2 содержание иттрия значительно превышало его содержание в трех других составах.

Из полученных слитков изготовлены цилиндрические образцы типа K10 для определения жаростойкости по ГОСТ 6130–71. Жаростойкость определяли после выдержки образцов в печи при температуре 1100 °С в течение 100 ч. Привес и жаростойкость определяли по формулам

$$\text{Привес} = \frac{m_k - m_n}{S},$$

$$\text{Жаростойкость} = \frac{m_k - m_n}{S \cdot t},$$

где m_n – масса образца до испытаний, г; m_k – масса образца после испытаний, г; S – площадь образца, м^2 ; t – продолжительность выдержки образца, ч.

По результатам определения жаростойкости экспериментальных составов сплава системы Fe–Cr–Al–Y выбран состав, обеспечивающий максимальную жаростойкость при 1100 °С.

По отработанной технологии изготовлены слитки выбранного состава. Для получения требуемого структурного состояния слитка для последующей горячей деформации, слитки переплавляли по различным технологиям, таким как вакуумный дуговой переплав (ВДП) и вакуумно-индукционный переплав (ВИ-переплав), с формированием слитка равноосной кристаллизации в керамической конической форме с прибыльной надставкой. Внешний вид полученных слитков приведен на рис. 2.



Рис. 2. Слитки из сплава системы Fe–Cr–Al–Y после вакуумного дугового переплава диаметром 130 мм (а) и вакуумно-индукционного переплава с равноосной кристаллизацией с неснятой прибыльной надставкой (б)

Для определения способности исследуемых материалов к горячей обработке давлением определяли технологическую пластичность при сжатии. Для этого из полученных слитков изготовлены цилиндрические образцы для испытания на сжатие при повышенных температурах, у которых продольная ось параллельна продольным осям слитков. Испытания образцов на сжатие проводили на лабораторном гидравлическом прессе с усилием 63 тс в интервале температур, соответствующем температурному интервалу горячей деформации сталей и сплавов на основе железа. По результатам испытаний при каждой температуре определяли технологическую пластичность при сжатии – относительную степень деформации, при которой не происходит разрушения образца.

Ковку слитков проводили на вертикальном гидравлическом прессе [17, 18] на плоских бойках, прокатку сутонок на горячекатаные листы толщиной 3–4 мм – на стане горячей прокатки Smitz [19].

Результаты и обсуждение

По результатам проведенной экспериментальной отработки режима выплавки слитков из сплава системы Fe–Cr–Al–Y был выбран режим (температуры перегрева расплава, плавки и слива; последовательность и метод введения шихтовых материалов и лигатур (особенно Y)), обеспечивающий хорошее усвоение расплавом основных легирующих элементов и добавок.

В результате отработки режима вакуумно-дугового переплава слитков обеспечено проведение плавки в полностью автоматическом режиме и получение слитков с минимальной усадочной раковинной и без внутренних дефектов (трещин).

Полученные слитки хорошо обрабатываются резанием. При комнатной температуре сплав системы Fe–Cr–Al–Y крайне хрупок.

Полученные экспериментальные составы сплава системы Fe–Cr–Al–Y имеют различные показатели жаростойкости. На рис. 3 приведена зависимость привеса образцов из слитков различных экспериментальных составов от продолжительности выдержки образцов в печи. Наибольший привес имеет состав с наибольшим содержанием иттрия. Несмотря на пониженное содержание хрома, наименьший привес имеет состав 1 благодаря оптимальному содержанию остальных легирующих элементов.

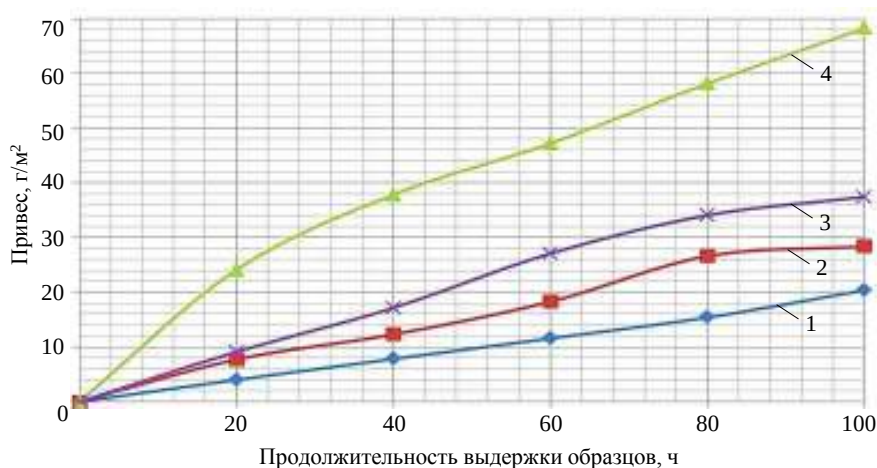


Рис. 4. Зависимость привеса образцов из слитков различных экспериментальных составов (1–4) от продолжительности выдержки образцов

На основании проведенных исследований жаростойкости образцов из слитков экспериментальных составов (табл. 1) выбран состав 1 сплава системы Fe–Cr–Al–Y, обеспечивающий наибольшую жаростойкость. Сплав этой системы превосходит по жаростойкости при температуре 1100 °С российские сплавы-аналоги ЭИ435 и ЭИ868 (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость показателя жаростойкости от состава сплава системы Fe–Cr–Al–Y	
Состав сплава	Жаростойкость, г/(м²·ч)
1	0,204
2	0,341
3	0,869
4	0,427
Сравнение с аналогами	
Сплав ЭИ435	0,315–0,466
Сплав ЭИ868	0,365

Таким образом, для остальных исследований использовали слитки состава 1. Итоговые слитки получены по следующим схемам: вакуумно-индукционная выплавка с последующим вакуумно-дуговым переплавом (ВИ + ВДП) и вакуумно-индукционная выплавка с последующим вакуумно-индукционным переплавом с равноосной кристаллизацией (ВИ + ВИ-переплав).

На рис. 4 представлена диаграмма технологической пластичности (зависимость технологической пластичности сплава от температуры испытания) сплава системы Fe–Cr–Al–Y в зависимости от технологии переплава слитка.

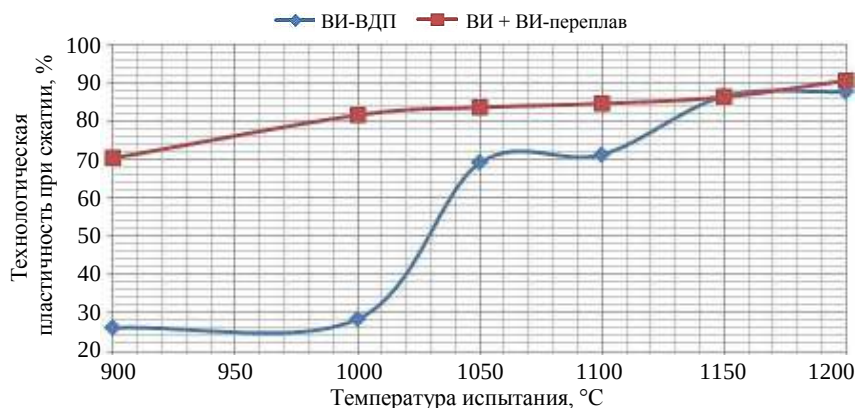


Рис. 4. Диаграмма технологической пластичности слитков из сплава системы Fe–Cr–Al–Y

Результаты исследования технологической пластичности сплава системы Fe–Cr–Al–Y показали, что слиток ВДП данного сплава имеет пониженную пластичность (технологическая пластичность при сжатии <50 %) в интервале температур 900–1000 °C, что связано с образованием продольных трещин (рис. 5) на поверхности образца по границам кристаллов в ВДП-слитках с направленной кристаллизацией. Слиток ВИ-переплава с равноосной кристаллизацией имеет высокую технологическую пластичность во всем рассматриваемом интервале температур.



Рис. 5. Продольные трещины на поверхности образцов из слитка вакуумно-дугового переплава сплава системы Fe–Cr–Al–Y после осадки

Несмотря на полученный результат, ВДП имеет в 2 раза большую производительность по сравнению с ВИ-переплавом; из-за отсутствия прибыльной части слитка выход годных слитков превышает аналогичную характеристику для ВИ-переплава в 1,5–2 раза. Поэтому для дальнейшей работы выбраны слитки ВДП. Технологическая пластичность слитков ВДП позволяет получать из них деформированные полуфабрикаты методамиковки и прокатки.

Экспериментально отработаны режимыковки слитков ВДП сплава системы Fe–Cr–Al–Y. Методом свободнойковки на плоских бойках получены сутунки толщиной 30–40 мм, шириной ~150 мм (рис. 6, а). Из полученных сутунок изготовлены горячекатаные листы толщиной 3–4 мм (рис. 6, б) для дальнейшего получения ленты для сотовых уплотнений проточной части ГТД. Деформационную обработку полуфабрикатов проводили без появления дефектов, что подтверждает высокую технологичность сплава при горячей обработке давлением.

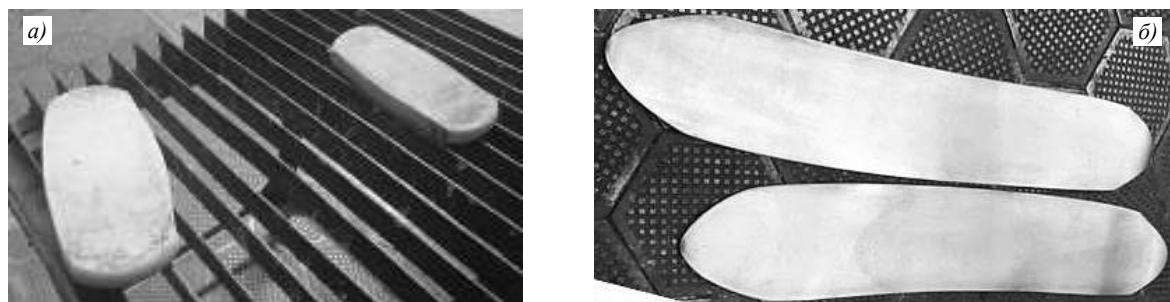


Рис. 6. Сутунки (а) и горячекатаные листы толщиной 3–4 мм (б) из жаростойкого сплава системы Fe–Cr–Al–Y

Заключения

Опытным путем отработаны режимы выплавки слитков экспериментальных составов сплава системы Fe–Cr–Al–Y. Получены слитки четырех составов, отличающихся содержанием хрома, алюминия и иттрия.

По результатам определения жаростойкости экспериментальных составов выбран состав, обеспечивающий максимальную жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 100 ч. По показателям жаростойкости при 1100 °С сплав системы Fe–Cr–Al–Y превосходит сплавы-аналоги ЭИ435 и ЭИ868 в 1,5–2 раза.

Проведены исследования технологической пластичности сплава системы Fe–Cr–Al–Y в литом состоянии. Показано, что независимо от метода получения слитка сплав имеет удовлетворительную технологическую пластичность и может быть обработан методами свободнойковки и горячей прокатки.

Из слитков ВДП сплава системы Fe–Cr–Al–Y получены горячекатаные листы толщиной 3–4 мм, которые будут использованы для дальнейшего получения ленты для сотовых уплотнений проточной части ГТД.

Работа выполнена в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие авиационной промышленности» (Государственный контракт № 21411.1770290019.18.006 от 01.03.2021, шифр «Высота»).

Список источников

1. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.
2. Салахова Р.К., Тихообразова А.Б., Фарафонов Д.П., Смирнова Т.Б. Особенности электролитического осаждения абразивно-износостойких покрытий на основе никеля // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
3. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Сараев А.А., Лещев Н.Е. Истираемость и эрозионная стойкость уплотнительных материалов проточной части ГТД // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80.
4. Бакрадзе М.М., Пескова А.В., Капланский Ю.Ю. Влияние термической пост-обработки на текстуру и анизотропию свойств конструкционного сплава системы Cu–Cr, полученного с помощью селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.08.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-3-16.
5. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.

6. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-17-23.
7. Иванов В.В., Тагильцев С.В. Сравнительный анализ технологий изготовления сотовых уплотнений // *Газотурбинные технологии*. 2019. № 6. С. 26–29.
8. Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Алешина Р.Ш. Металлические волокна из жаростойких сплавов, легированных металлами платиновой группы // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 1 (40). С. 44–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-44-52.
9. Абраимов Н.В. *Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин*. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.
10. Nychka J.A., Clarke D.R. Quantification of Aluminum Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl Alloys // *Oxidation of Metals*. 2005. Vol. 63. No. 5/6. P. 324–352.
11. Clemendot F., Gras J.M., Van Duysen J.C. Influence of yttrium on high temperature behavior of Fe–Cr–Al–Y alloys // *Journal de Physique IV France*. 1993. No. 3. P. 291–299.
12. Mennicke C., Schumann E., Ruhle M. et al. The Effect of Yttrium on the Growth Process and Microstructure of α -Al₂O₃ on FeCrAl // *Oxidation of Metals*. 1998. Vol. 49. No. 5/6. P. 455–466.
13. Amano T. High-temperature oxidation of FeCrAl (Y, Pt) alloys in oxygen-water vapour // *Materials at high temperatures*. 2011. Vol. 28. Is. 4. P. 342–348.
14. Simms N.J., Norton J.F., McColvin G. Performance of candidate gas turbine abraable seal materials in high temperature combustion Atmospheres // *Materials and Corrosion*. 2005. No. 11. P. 765–777.
15. Smarsly W., Zheng N., Buchheim C.S. et al. Advanced High Temperature Turbine Seals Materials and Designs // *Material Science Forum*. 2005. Vol. 492–493. P. 21–26.
16. Жуков Л.Л., Племянникова И.М., Миронова М.Н. и др. *Сплавы для нагревателей*. М.: Металлургия, 1985. 146 с.
17. Пономаренко Д.А., Летников М.Н., Скугорев А.В., Сидоров С.А. Использование специализированных изотермических прессов дляковки заготовок дисков турбины из труднодеформируемых жаропрочных сплавов // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2018. № 3. С. 19–25.
18. Капитаненко Д.В., Некрасов Б.Р., Изаков И.А., Чеботарева Е.С. Деформирующее оборудование для изотермической штамповки (часть 1) // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2021. № 10. С. 12–20.
19. Ахмедзянов М.В., Скугорев А.В., Овсепян С.В., Мазалов И.С. Разработка ресурсосберегающей технологии получения холоднокатаного листа из высокожаропрочного свариваемого сплава ВЖ171 // *Производство проката*. 2015. № 1. С. 14–17.

References

1. Farafonov D.P., Leshchev N.E., Afanasiev-Khodykin A.N., Artemenko N.I. Abrasive wear-resistant seal materials of the gas turbine engine flow section. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.
2. Salakhova R.K., Tikhobrazov A.B., Farafonov D.P., Smirnova T.B. Features of electrolytic deposition of abrasive-wear-resistant nickel-based coatings. *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
3. Farafonov D.P., Migunov V.P., Sarayev A.A., Leshchev N.E. Abradability and erosion resistance of seals in turbine engine air-gas channel. *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80.
4. Bakradze M.M., Peskova A.V., Kaplansky Yu.Yu. Influence of thermal post-treatment on the texture and anisotropy of mechanical properties in the Cu–Cr construction alloy manufactured by laser powder bed fusion. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 16, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-3-16.
5. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.

6. Ospennikova O.G. Implementation results of the strategic directions on creation of new generation of heat-resisting cast and wrought alloys and steels for 2012–2016. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
7. Ivanov V.V., Tagiltsev S.V. Comparative analysis of manufacturing technologies for honeycomb seals. *Gasoturbinnye tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 26–29.
8. Farafonov D.P., Degovets M.L., Aleshina R.Sh. The metal fibers of heat-resistant alloys alloyed by platinum group metals. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. 1 (40), pp. 44–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-44-52.
9. Abraimov N.V. High-temperature materials and coatings for gas turbines. Moscow: Mashinostroenie, 1993, 336 p.
10. Nychka J.A., Clarke D.R. Quantification of Aluminum Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl Alloys. *Oxidation of Metals*, 2005, vol. 63, no. 5/6, pp. 324–352.
11. Clemendot F., Gras J.M., Van Duysen J.C. Influence of yttrium on high temperature behavior of Fe–Cr–Al–Y alloys. *Journal de Physique IV France*, 1993, no. 3, pp. 291–299.
12. Mennicke C., Schumann E., Ruhle M. et al. The Effect of Yttrium on the Growth Process and Microstructure of α -Al₂O₃ on FeCrAl. *Oxidation of Metals*, 1998, vol. 49, no. 5/6, pp. 455–466.
13. Amano T. High-temperature oxidation of FeCrAl (Y, Pt) alloys in oxygen-water vapour. *Materials at high temperatures*, 2011, vol. 28, is. 4, p. 342–348.
14. Simms N.J., Norton J.F., McColvin G. Performance of candidate gas turbine abradable seal materials in high temperature combustion Atmospheres. *Materials and Corrosion*, 2005, no. 11, pp. 765–777.
15. Smarsly W., Zheng N., Buchheim C.S. et al. Advanced High Temperature Turbine Seals Materials and Designs. *Material Science Forum*, 2005, vol. 492–493, pp. 21–26.
16. Zhukov L.L., Plemyanikova I.M., Mironova M.N. et al. Alloys for heaters. Moscow: Metallurgiya, 1985, 146 p.
17. Ponomarenko D.A., Letnikov M.N., Skugorev A.V., Sidorov S.A. The use of specialized isothermal presses for forging blanks of turbine disks from hard-to-deform heat-resistant alloys. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2018, no. 3, pp. 19–25.
18. Kapitanenko D.V., Nekrasov B.R., Izakov I.A., Chebotareva E.S. Deforming equipment for isothermal stamping (part 1). *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2021, no. 10, pp. 12–20.
19. Akhmedzyanov M.V., Skugorev A.V., Ovsepyan S.V., Mazalov I.S. Development of a resource-saving technology for producing cold-rolled sheet from a high-temperature weldable alloy VZh171. *Proizvodstvo prokata*, 2015, no. 1, pp. 14–17.

Информация об авторах

Скугорев Александр Викторович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мельникова Дарья Андреевна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Столянков Юрий Владиславович, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Daria A. Melnikova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 25.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.09.2022.

The article was submitted 25.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 06.09.2022.

Научная статья

УДК 620.165.79

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-13-22

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИН
В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СПЛАВА ХН62ВМЮТ-ВД***Л.В. Морозова¹, В.Б. Григоренко², А.М. Терехин²*

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

²Производственный комплекс «Салют» акционерного общества «Объединенная двигателестроительная корпорация», Москва, Россия; info@uecrus.com

Аннотация. Исследованы причины растрескивания материала деталей сложной конфигурации, изготовленных из жаропрочного и жаростойкого свариваемого сплава на никелевой основе ХН62ВМЮТ-ВД (ЭП708), после проведения сварки. Для выявления причин растрескивания проведены механические испытания образцов из заготовок разных плавок, выполнены металлографические исследования заготовок и готовых деталей. Проведен фрактографический анализ поверхности вскрытых трещин. Исследована величина зерна в различных зонах заготовки. Даны рекомендации по предотвращению растрескивания.

Ключевые слова: жаропрочный сплав ХН62ВМЮТ-ВД, структура, размер зерна, фрактографический анализ, растровая электронная микроскопия, трещина

Для цитирования: Морозова Л.В., Григоренко В.Б., Терехин А.М. Исследование причин образования трещин в сварных соединениях деталей из сплава ХН62ВМЮТ-ВД // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-13-22.

Scientific article

**INVESTIGATION OF THE CAUSES OF CRACKS IN WELDED
JOINTS OF PARTS MADE OF ALLOY HN62VMYUT-VD***L.V. Morozova¹, V.B. Grigorenko², A.M. Terekhin²*

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

²Production complex «Salut» of joint stock company «United engine corporation», Moscow, Russia; info@uecrus.com

Abstract. The causes of cracking of the material of parts of complex configuration made of heat-resistant and heat-resistant nickel-based alloy HN62VMUT-VD (EP708) after welding are investigated. To identify the causes of cracking, mechanical tests of samples from blanks of different melts were carried out, metallographic studies of blanks and finished parts were performed. A fractographic analysis of the surface of the exposed cracks was carried out. The grain size in different zones of the workpiece is investigated. Recommendations for the prevention of cracking are given.

Keywords: hot strength alloy HN62VMYUT-VD, structure, grain size, fractographic analysis, scanning electron microscopy, crack

For citation: Morozova L.V., Grigorenko V.B., Terekhin A.M. Investigation of the causes of cracks in welded joints of parts made of alloy HN62VMYUT-VD. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-13-22.

Введение

Жаропрочный никелевый деформируемый сплав ХН62ВМЮТ-ВД (ЭП708-ВД) используется для изготовления ответственных деталей большинства отечественных газотурбинных двигателей (ГТД). Сплав относится к группе материалов для дисков турбин высокого и низкого давления. Детали, изготовленные из данного сплава, работают при температурах до 800 °С и высоких нагрузках [1].

Свойства применяемых сплавов во многом определяют эксплуатационные характеристики как ГТД, так и стационарных энергетических установок. Детали, изготовленные из сплавов данной группы, должны иметь высокий уровень механических свойств во всем диапазоне рабочих температур и не иметь фазовых превращений, приводящих к существенному изменению служебных свойств в процессе длительной работы. Кроме того, в процессе горячей деформации технологические процессы должны приводить к получению оптимальной структуры, чтобы при дальнейшем изготовлении сборочной единицы обеспечить минимальные потери свойств [2–4].

Высокие требования, предъявляемые к качеству материалов, применяющихся в авиастроении, являются стимулом для совершенствования устаревших и разработки новых металлургических процессов на всех этапах передела. Применение современных металлофизических методов исследования дает возможность изучения и контроля на различных уровнях процессов, проходящих в жаростойких никелевых сплавах при их производстве и эксплуатации [5].

При исследовании материалов и причин эксплуатационных разрушений широко применяются методы как оптической, так и сканирующей электронной микроскопии. Это позволяет выявить размер зерен, наличие и количество неметаллических включений или пор, их расположение (дисперсное или строчечное), микроструктуру сплава, ее особенности или изменения, возникшие в процессе производства и эксплуатации [6].

Характер и рельеф разрушения, условия зарождения и развития трещин можно оценить методами фрактографии путем исследования сформировавшегося излома. Результаты фрактографических исследований учитываются при оценке эксплуатационных разрушений, отказов техники, аварийных ситуаций. Особенности развития трещины позволяют путем фрактографического анализа выявить слабые места материала, анализ расположения трещин в деталях позволяет установить слабые места конструкций, обосновать и провести работы по их изменению [7, 8].

Исследованию структуры сплава ЭП708 посвящено достаточное количество статей, однако в настоящее время основное внимание уделяется управлению структурой, полученной методами селективного лазерного сплавления (СЛС). Пока данная методика не позволяет получить оптимальную структуру и уровень свойств, характерных для материалов, изготовленных по технологии классической металлургии [9–13].

Химический состав жаропрочного никелевого дисперсионно-твердеющего деформируемого сплава ЭП708 приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ЭП708

Сплав	Содержание элементов*, % (по массе)								
	Cr	W	Mo	Al	Ti	Fe	Si	Mn	C
ХН62ВМЮТ-ВД (ЭП708) (ГОСТ 5632–2014)	17,5–20,0	5,5–7,5	4,0–6,0	1,9–2,3	1,0–1,4	≤4,0	≤0,6	≤0,3	≤0,1

* Ni – основа; Се ≤0,03 % (по массе); В ≤0,008 % (по массе).

Сплав имеет поликристаллическую структуру, представляет собой содержащий карбиды γ -твердый раствор с гранцентрированной кубической решеткой и когерентную

ему γ' -фазу (интерметаллидное соединение на основе $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$), упрочняющую матрицу. Прочность γ' -фазы увеличивается по мере роста температуры, а ее наследственная пластичность предотвращает охрупчивание сплава. Состав и размер γ' -фазы зависят от содержания алюминия и титана и напрямую влияют на жаростойкость сплава. Дополнительное упрочнение достигается за счет выделения карбидов типа Me_{23}C_6 и Me_6C на основе тугоплавких элементов, таких как Cr, Mo и W. Эти элементы также могут входить в состав γ' -фазы, увеличивая ее содержание. После термической обработки желательно наличие равномерно распределенных карбидов типа Me_6C по телу зерен и отсутствие выделений карбидов и топологически плотноупакованных фаз по их границам. Наибольшая жаропрочность никелевых деформируемых сплавов достигается после закалки и старения, после которых образуется мелкодисперсная γ' -фаза, тормозящая пластическую деформацию в материале [14, 15].

Необходимо отметить, что в жаропрочных сплавах при высоких степенях горячей деформации возможно протекание динамической рекристаллизации, причем критическая степень деформации, которая необходима для начала рекристаллизации, увеличивается с ростом скорости деформации и с понижением температуры. Поэтому при горячей обработке давлением накопленная внутри металла энергия и получаемое в результате процессов рекристаллизации структурное состояние зависят от изменяющихся в широких пределах температуры и скорости деформации. Это многократно усложняет процесс получения структуры с заданными свойствами [16].

Для снижения массы узлов ротора перспективных ГТД применяются сварные конструкции компрессора высокого давления из свариваемых никелевых сплавов, не уступающих по механическим и прочностным свойствам серийно применяемым несвариваемым сплавам и способных выдерживать воздействие длительных нагрузок, высоких рабочих температур и агрессивных сред. В строительстве, энергетике, металлообрабатывающих отраслях промышленности сварные технологии являются базовыми и становятся неотъемлемой частью производственного цикла. Часто сварочный процесс – это единственно возможный или наиболее эффективный способ создания неразъемных соединений конструкционных материалов, позволяющий повысить коэффициент использования сплава и при этом снизить энергоемкость производства готовых изделий. С повышением жаропрочности в сплавах наблюдается снижение таких важных характеристик свариваемости, как сопротивляемость образованию трещин при сварке и дальнейшей термообработке, в то время как к материалам такого типа предъявляются требования по образованию качественных сварных соединений. Согласно работе [17], независимо от технологии сварки, размеров образцов и режимов термообработки наименьшую склонность к образованию горячих трещин проявляют сплавы, подобные сплаву ЭП708, с содержанием, % (по массе): $\leq 2,7$ алюминия, $\leq 3,7$ титана и $\leq (10-12)$ γ' -фазы после старения.

Возникновение трещин при термообработке жаропрочных никелевых сплавов чаще всего наблюдается в сварных соединениях с высоким уровнем остаточных напряжений. Для уменьшения растрескивания и предотвращения возникновения термических трещин рекомендуется оптимизировать технологию сварки, применять присадочные материалы из гомогенных сплавов – например, ЭП367 и ЭК-22. Рекомендуется также проводить термообработку по схеме: закалка + сварка + закалка + старение.

Применение закалки после проведения сварки дисперсионно-твердеющих сплавов практически не оказывает влияния на кратковременную прочность, незначительно снижает значения длительной прочности и вызывает некоторое повышение ударной вязкости и пластичности. При оценке состояния сварного шва и околошовной зоны методами металлографии необходимо убедиться, что зерна не укрупнились, а на границах

зерен отсутствуют следы оплавления. Недопустимым также является выделение по границам частиц упрочняющей фазы, так как все вышеперечисленные признаки приводят к снижению прочностных характеристик [17].

В данной статье проведено комплексное исследование полуфабрикатов заготовок сварных раскатных колец из сплава ЭП708-ВД и предпринята попытка оценить влияние величины зерна на склонность к образованию трещин после сварки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, полученные результаты являются продуктом деятельности АО «ОДК».

Материалы и методы

Исследование заготовок сварных раскатных колец и изготовленных из них деталей из сплава ХН62ВМЮТ-ВД (ЭП708-ВД) с растрескиванием в местах сварки выполняли методами оптической металлографии на микроскопах фирм Olympus и Leica в соответствии с ГОСТ 5639–82, фрактографии и металлографии высокого разрешения – на растровом электронном микроскопе фирмы Zeiss.

Подготовку металлографических шлифов осуществляли на оборудовании фирмы Struers.

Оценку уровня механических свойств (испытания на ударный изгиб, малоцикловую усталость и длительную прочность при температуре 800 °С) проводили на испытательном оборудовании в соответствии с требованиями ГОСТ 1497–84, ГОСТ 9454–78, ГОСТ 10145–81, ГОСТ 25.502–79 и ТУ 14-1-1018–98.

Результаты

Проведено комплексное исследование причин появления трещин в сварных деталях, произведенных из заготовок сварных раскатных колец из сплава ХН62ВМЮТ-ВД (ЭП708-ВД). После выполнения сварки и старения в тонком сечении деталей на разных стадиях изготовления выявили дефекты в виде трещин. Анализ технологической документации показал, что деталь изготавливали путем механической обработки из кольца сварного профиля сечением 55×42 мм и поставляли в закаленном состоянии (выдержка 1 ч при температуре 1140 °С, охлаждение на воздухе).

При визуальном исследовании сварных деталей установлено, что во всех случаях участки растрескивания располагались в самом тонком сечении толщиной 1,2 мм на расстоянии приблизительно 4–6 мм от сварного шва (рис. 1), соединяющего разноразмерные детали. Выявлены как сквозные трещины, так и трещины, развивающиеся на глубину до ¼ сечения детали. Окисление участков поверхности изломов до черного цвета свидетельствует о возникновении трещин после кольцевой сварки деталей, до проведения термической обработки (старения).

Исследование поверхности изломов вскрытых трещин на растровом электронном микроскопе (рис. 2) показало, что разрушение статическое, проходит по границам крупных зерен, на некоторых участках поверхность излома окислена. В доломе разрушение вязкое, внутризеренное, с формированием ямочного рельефа.

Для определения соответствия механических свойств материала требованиям нормативной документации и проведения механических испытаний, из массива заготовок сварных раскатных колец вырезали образцы как из области проявления растрескивания, так и на удалении от нее. Полученные результаты приведены в табл. 2 и 3. Установлено, что характеристики прочности и пластичности испытанных образцов удовлетворяют требованиям ТУ 14-1-1018–98.

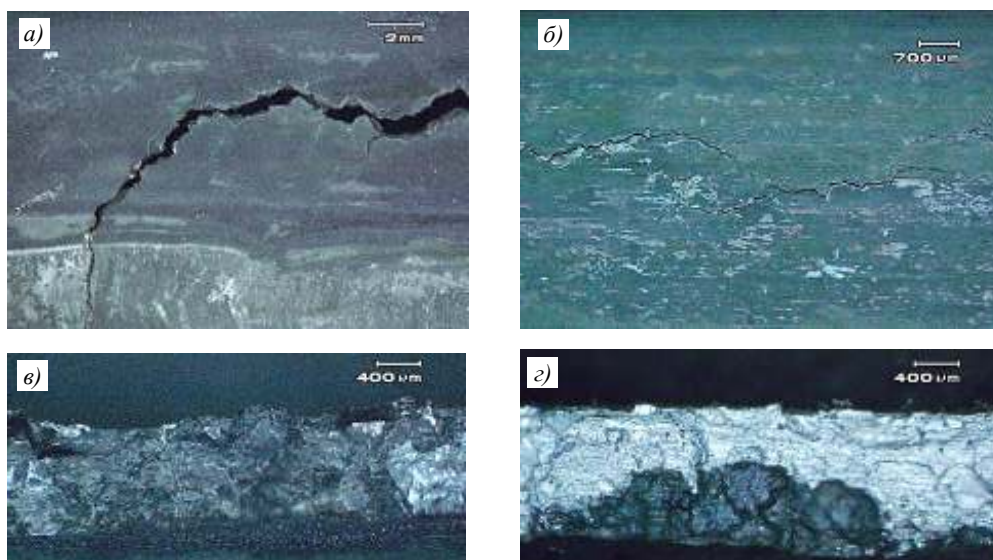


Рис. 1. Характерный вид трещин на поверхности (а, б) и изломов (в, з)

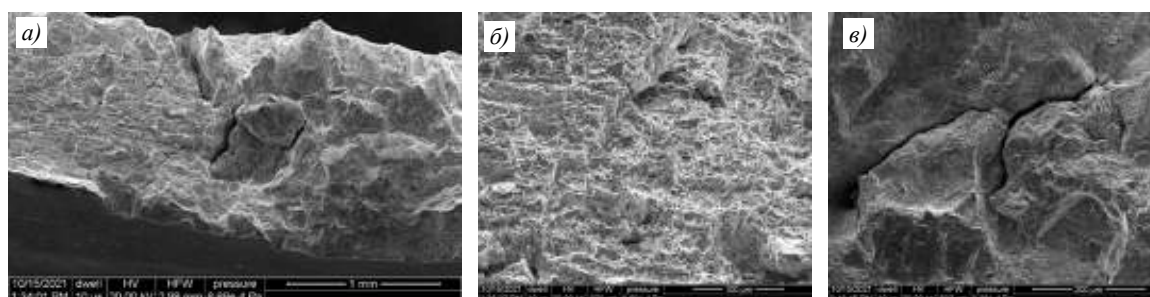


Рис. 2. Вид излома по трещине: а – характерное строение; б – вязкое внутризеренное разрушение; в – межзеренное разрушение

Таблица 2

Результаты механических испытаний образцов из заготовок при температуре 20 °С

Заготовка	Образец	σ_T	σ_B	δ	Ψ	КСУ, МПа
		МПа		%		
1	11	697	1128	26,6	27,2	0,92
	12*	700	1144	280,	31,5	0,85
2	22	753	1167	26,4	30,6	0,72
	21*	737	1161	25,1	30,6	0,78
ТУ 14-1-1018-98		≥ 690	≥ 1080	$\geq 18,0$	$\geq 20,0$	–
* Массив в зоне образования трещин.						

* Массив в зоне образования трещин.

Таблица 3

Результаты механических испытаний образцов из заготовок при температуре 800 °С

Заготовка	Образец	σ_T	σ_B	δ	ψ	Длительная прочность при напряжении 290 МПа
		МПа		%		
1	11	669	799	26,9	33,1	50 ч (снят)
	12*	656	821	32,3	39,2	50 ч (снят)
2	22	649	820	24,1	33,7	50 ч (снят)
	21*	674	821	30,3	35,4	50 ч (снят)
ТУ 14-1-1018-98		≥ 60	≥ 70	$\geq 14,0$	$\geq 25,0$	≥ 50 ч
* Массив в зоне образования трещин.						

* Массив в зоне образования трещин.

Далее проведены исследования структуры материала деталей с трещинами на различных уровнях. На рис. 3 приведены фотографии макроструктуры заготовки 1. Во всех исследованных деталях наблюдаются участки с крупным зерном. Установлено, что участки с зерном размером 0,5–1 мм (номер 0–1) расположены в зонах, соответствующих боковым поверхностям исходной заготовки. В центральной части деталей величина зерна соответствует номеру 3–5 по ГОСТ 5639–82. Видно, что в зоне сварного шва на все сечение исследуемой детали приходится всего 1–2 зерна, причем на приваренной детали, произведенной по схожей технологии, в зоне сварного шва присутствует мелкое зерно.



Рис. 3. Макроструктура детали в зоне образования трещин (торец заготовки) (а); микроструктура: б – крупные зерна в зоне образования трещин; в – мелкие зерна в середине детали

Исследование характерной микроструктуры сплава ЭП708 в массиве детали показало, что в структуре наблюдаются зерна γ -фазы с равномерно распределенными по телу зерна карбидами. Зернограничные выделения частиц упрочняющей фазы отсутствуют.

При исследовании микроструктуры на шлифах, изготовленных в поперечном сечении детали, подтверждено, что трещины в ее тонком сечении развивались по границам зерен (рис. 4), поверхность трещин окислена (как и наружная поверхность детали). Вблизи сварного шва наблюдались зерна размером до 450 мкм, что соответствует номеру зерна 0–1 по ГОСТ 5639–82. В области массива материала некоторых из исследованных деталей наблюдается разнотернистость с величиной зерен, изменяющейся от 50 до 120 мкм (номер зерна 3–5). В то же время материал сопряженной детали из сплава той же марки имеет структуру с размером зерен, не превышающим 50–70 мкм.

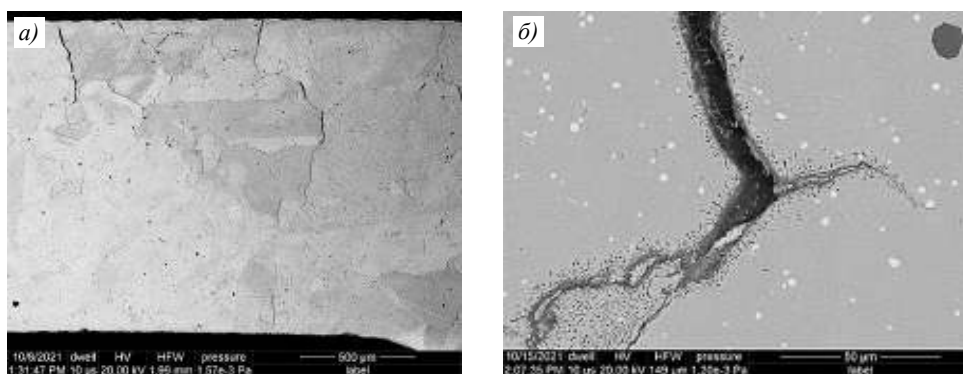


Рис. 4. Трещины на поверхности детали по границам зерен (а) и окисленная поверхность трещины (б)

Анализ структуры выявил на некоторых участках деталей с трещинами частично рекристаллизованные зерна, показанные на рис. 5.

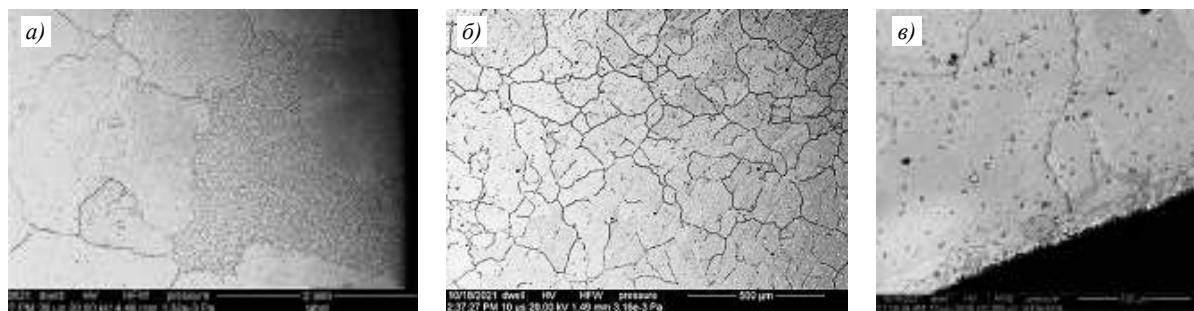


Рис. 5. Рекристаллизованные зерна в исследованных деталях: *а* – участок с крупными и мелкими зернами; *б* – мелкие зерна; *в* – мелкие и крупные зерна по краю заготовки

Обсуждение и заключения

Никелевый жаропрочный сплав ЭП708-ВД не имеет фазовых превращений в твердом состоянии. При термической обработке возможно лишь растворение (при гомогенизации – нагреве до высоких температур и достаточной выдержке) или выделение (при охлаждении с достаточной скоростью) вторичных фаз, в том числе упрочняющих – например, при старении. Изменение величины зерна достигается только в процессе рекристаллизации деформированного с определенной степенью деформации материала.

Согласно работе [16], в аустенитных сплавах в процессе высокотемпературной пластической деформации с подавлением процесса рекристаллизации возникает особое структурное состояние, характеризующееся наличием зубчатых границ. Образование зубчатости может свидетельствовать о проходящем в приграничных объемах зерен процессе полигонизации, т. е. начальной стадии рекристаллизации. Наличие неровностей на границах зерен способствует повышению уровня механических свойств деформированного материала по сравнению с материалом в равновесном состоянии после отжига. По-видимому, именно это обуславливает соответствие механических свойств материала исследованных деталей установленному технической документацией уровню.

Выявление трещин на нескольких деталях, изготовленных из раскатных колец одной партии, может свидетельствовать о неоднородности структуры исходного материала по сечению заготовок.

При анализе микроструктуры растрескавшихся после сварки деталей в торцах заготовок обнаружены крупные зерна, внутри которых частично выявляются границы рекристаллизованных зерен, а также единичные кристаллиты, внутри которых находятся мелкие рекристаллизованные зерна. Границы крупных зерен неровные, что характерно для неравновесной структуры с незаконченным процессом рекристаллизации.

Обнаруженные частично рекристаллизованные зерна предположительно могли образоваться из-за неоднородной степени деформации материала по сечению заготовки, нагрев которой при термической обработке и сварке вызвал рост зерен и «запустил» процесс рекристаллизации в отдельных наиболее деформированных зернах с подходящей ориентировкой.

Вероятно, степень обжата была недостаточна для достижения равномерной по величине зерен и степени деформации структуре, что при дальнейших нагревах и вызвало рост зерен в тонких сечениях детали при сварке. Соответственно, некоторое увеличение степени обжата при проведении горячей деформации может избавить в дальнейшем от возникновения трещин по границам крупных зерен при сварке сложных деталей из сплава ЭП708-ВД.

Список источников

1. Востриков А.В., Ломберг Б.С., Летников М.Н., Овсепян С.В. Современные жаропрочные деформируемые никелевые сплавы ВИАМ для деталей ГТД // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Современные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их производства». М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. С. 5–14.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Гаврилов Г.Н., Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т. и др. Материаловедение. Теория и технология термической обработки: учеб. пособие. Саранск: Нац. иссл. Морд. гос. ун-т им. Н.П. Огарева, 2019. 276 с.
4. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 25–30.
5. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Раевских А.Н., Зайцев Д.В. Исследование структурно-фазового состояния жаропрочных никелевых деформируемых сплавов с применением комплекса высокоразрешающих методов электронной микроскопии // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Современные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их производства». М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. С. 122–131.
6. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов // Труды ВИАМ. 2013. № 5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2022).
7. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
8. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. М.: Изд-во МИСИС, 2007. 259 с.
9. Шевяков В.Ф., Грицюк А.А., Климов Д.А. и др. Освоение производства жаропрочных никелевых сплавов в ПАО «Русполимет». Результаты и перспективы // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Перспективные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их переработки». М.: ВИАМ, 2018. С. 75–79.
10. Хомутов М.Г., Травянов А.Я., Петровский П.В., Чеверикин В.В. Структура и свойства ЭП708, полученного в процессе послойного лазерного плавления // Цветные металлы. 2018. № 4. С. 49–55.
11. Хомутов М.Г., Травянов А.Я., Петровский П.В. и др. Сравнение усталостных характеристик образцов сплава ЭП708, полученных методами селективного лазерного плавления и горячей прокатки // Металлург. 2018. № 3. С. 84–88.
12. Горбовец М.А., Беляев М.С., Рыжков П.В. Соппротивление усталости жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом СЛС // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
13. Горбовец М.А., Ходинев И.А., Рыжков П.В. Малоцикловая усталость при высоких температурах жаропрочного никелевого сплава, полученного селективным лазерным сплавлением // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-65-73.
14. Тренингов И.А., Заводов А.В., Петрушин Н.В. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, синтезированного методом селективного лазерного сплавления, после высокотемпературных механических испытаний // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-57-65.
15. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Морозова Г.И. Эволюция структуры и фазового состава деформируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД с усложнением их легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 3 (717). С. 8–12.

16. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов: в 2 т. М.: Металлургия, 1968. Т. 1. 596 с.
17. Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях // Сварочное производство. 1997. № 4. С. 4–11. URL: <https://viam.ru/sites/default/files/scipub/1996/1996-202214.pdf> (дата обращения: 18.07.2022).

References

1. Vostrikov A.V., Lomberg B.S., Letnikov M.N., Ovsepyan S.V. Modern heat-resistant wrought nickel alloys of VIAM for gas turbine engine parts. Materials of All-Rus. sci.-tech. conf. "Modern heat-resistant nickel wrought alloys and technologies for their production". Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, pp. 5–14.
2. Kablov E.N. The key problem is materials. Trends and guidelines for Russia's innovative development. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
3. Gavrilov G.N., Kablov E.N., Erofeev V.T. et al. Material science. Theory and technology of heat treatment: textbook. allowance. Saransk: National Research Mordovia State University im. N.P. Ogareva, 2019, 276 p.
4. Lomberg B.S., Bakradze M.M., Chabina E.B., Filonova E.V. Interrelation of structure and properties of high-heat resisting nickel alloys for disks of gas turbine engines. Aviacionnye materialy i tekhnologii, 2011, no. 2, pp. 25–30.
5. Chabina E.B., Filonova E.V., Raevskikh A.N., Zaitsev D.V. Investigation of the Structural-Phase State of Heat-Resistant Nickel Wrought Alloys Using a Complex of High-Resolution Electron Microscopy Methods. Materials of All-Rus. sci.-tech. conf. "Modern heat-resistant nickel wrought alloys and technologies for their production". Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, pp. 122–131.
6. Chabina E.B., Alekseev A.A., Filonova E.V., Lukina E.A. Application of methods of analytical microscopy and X-ray of the structural analysis for research of structural and phase condition of materials. Trudy VIAM, 2013, no. 5, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 18, 2022).
7. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. Aviacionnye materialy i tekhnologii, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
8. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A., Limar L.V. Fractodiagnostics of destruction of metallic materials and structures. Moscow: MISIS, 2007, 259 p.
9. Shevyakov V.F., Gritsyuk A.A., Klimov D.A. et al. mastering the production of heat-resistant nickel alloys in PJSC Ruspolymet. Results and prospects. Materials of All-Rus. sci.-tech. conf. "Modern heat-resistant nickel wrought alloys and technologies for their production". Moscow: VIAM, 2018, pp. 75–79.
10. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A., Limar L.V. Fractodiagnostics of destruction of metallic materials and structures. Moscow: MISIS, 2007, 259 p.
11. Khomutov M.G., Travyanov A.Ya., Petrovsky P.V. Comparison of the fatigue characteristics of EP708 alloy samples obtained by selective laser melting and hot rolling. Metallurg, 2018, no. 3, pp. 84–88.
12. Gorbovets M.A., Belyayev M.S., Ryzhkov P.V. Fatigue strength of heat-resistant nickel alloys produced by selective laser melting. Aviacionnye materialy i tekhnologii, 2018, no. 3, pp. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
13. Gorbovets M.A., Hodinev I.A., Ryzhkov P.V. Low-cycle fatigue at high temperatures of heat-resistant nickel-based alloy manufactured by selective laser melting. Aviacionnye materialy i tekhnologii, 2019, no. 4 (57), pp. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-65-73.
14. Treninkov I.A., Zavodov A.V., Petrushin N.V. Research of crystal structure and microstructure of the ZhS32-VI nickel-base superalloy synthesized by selective laser fusion method, after high-temperature mechanical tests. Aviacionnye materialy i tekhnologii, 2019, no. 1 (54), pp. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-57-65.

15. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Morozova G.I. Evolution of the structure and phase composition of deformable heat-resistant nickel alloys for GTE disks with increasing complexity of their alloying. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2015, no. 3 (717), pp. 8–12.
16. Bernstein M.L. Thermomechanical treatment of metals and alloys: in 2 vols. Moscow: Metallurgiya, 1968, vol. 1, 596 p.
17. Sorokin L.I. Weldability of heat-resistant alloys used in aircraft gas turbine engines. *Svarochnoe proizvodstvo*, 1997, no. 4, pp. 4–11.

Информация об авторах

Морозова Лариса Владимировна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Григоренко Валентина Борисовна, ведущий инженер, к.т.н., ПК «Салют» АО «ОДК», info@uecrus.com

Терехин Андрей Михайлович, начальник центральной заводской лаборатории, к.т.н., ПК «Салют» АО «ОДК», info@uecrus.com

Information about the authors

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

Valentina B. Grigorenko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), PC «Salut» JSC «United engine corporation», info@uecrus.com

Andrey M. Terekhin, Head of central plant laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), PC «Salut» JSC «United engine corporation», info@uecrus.com

Статья поступила в редакцию 26.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.09.2022.

The article was submitted 26.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 07.09.2022.

Научная статья

УДК 667.621

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41

БИСМАЛЕИНИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ (обзор). Часть 1А.Л. Шошева¹

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

Аннотация. Представлена первая часть обзора научно-технической информации в области бисмалеинимидных (БМИ) связующих. Рассмотрены коммерчески доступные БМИ-мономеры и основные способы их получения, описаны различные составы БМИ-связующих. Показаны также модификации бисмалеинимидов различными сомономерами: диаминами, аминогидрамидами, аллильными и пропенильными соединениями. Установлены основные преимущества и недостатки БМИ-связующих, приведены их прочностные и эксплуатационные свойства.

Ключевые слова: бисмалеинимидные связующие, термостойкие полимеры, трещиностойкость, 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан, диаллилбисфенол А, 4,4'-бис[2-(пропенил)феноксифенол]бензофенон

Для цитирования: Шошева А.Л. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.

Scientific article

BISMALEIMIDE RESINS (review). Part 1A.L. Shosheva¹

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 current paper is the first part of the scientific and technical review of bismaleimide (BMI) resins chemistry. This part focuses on commercially available BMI monomers, main methods of their preparation and various compositions of BMI resins. Modifications of bismaleimides with various comonomers (diamines, aminohydrazides, allyl and propenyl compounds) are shown. Strength and performance properties of bismaleimide resins are given and their main advantages and disadvantages are determined.

Keywords: bismaleimide resins, heat-resistant polymers, fracture toughness, 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane, diallyl bisphenol A, 4,4'-bis[2-(propenyl)phenoxy]benzophenone

For citation: Shosheva A.L. Bismaleimide resins (review). Part 1. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.

Введение

Интерес к бисмалеинимидным (БМИ) связующим резко вырос во всем мире в 1970-х гг., когда были опубликованы многочисленные статьи о синтезе бисмалеинимидов [1]. Бисмалеинимидные связующие относятся к классу термостойких термореактивных полимеров, которые быстро завоевали популярность из-за их реологических свойств и возможности переработки в условиях, аналогичных условиям переработки эпоксидных смол [2–8]. Из такого типа связующего можно получать препреги как по растворной, так и по безрастворной технологии из расплава. Бисмалеинимиды сочетают в себе ряд уникальных свойств, таких как технологичность, превосходное сохранение

физических свойств при повышенных температурах и во влажной среде, поддержание электрических свойств в широком температурном диапазоне, негорючесть. Композиционные материалы на их основе обладают повышенными механическими характеристиками (прочность и жесткость), так как имеют высокую температуру стеклования (интервал температур 250–300 °С). Для материалов на основе бисмалеинимидов важными параметрами являются водопоглощение и трещиностойкость, поскольку сорбированная влага существенно снижает температуру стеклования и модуль упругости отвержденного полимера. Основным недостатком, связанным с использованием БМИ-связующих, является высокая хрупкость отвержденных полимеров. Помимо этого, исходные БМИ-мономеры являются кристаллическими веществами с высокой температурой плавления, что создает проблемы при их обработке – особенно методами низкотемпературного формования, такими как RTM и VaRTM [9].

Бисмалеинимиды имеют широкий спектр возможных химических реакций с различными сомономерами, которые не только улучшают механические свойства отвержденных полимеров, но и повышают технологичность связующего (рис. 1). Гомополимеризация БМИ-мономеров протекает при высокой температуре и приводит к образованию хрупкого полимера. Более практичным подходом является сополимеризация бисмалеинимидов с диаминами, которая снижает хрупкость отвержденного полимера. Реакция с олефинами, такими как дивинилбензол, бис(пропенилфенокси)бензофенон или диаллилбисфенол, повышает трещиностойкость [10]. Мономеры БМИ также модифицируют эпоксидными смолами для повышения технологичности и термостойкости эпоксидов [11]. При сополимеризации с циановыми эфирами получают бисмалеинимид-триазиновые (ВТ) смолы, которые обладают повышенной прочностью при сохранении высокой температуры стеклования [12]. Бензоксазины также улучшают технологические и механические свойства БМИ-связующих [13]. Использование термостойких термопластов, таких как полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримид (ПЭИ), полиэфир (ПЭ), полиэфиркетон (ПЭК), полиимид (ПИ), значительно повышает трещиностойкость материалов, но снижает технологичность связующего [14].

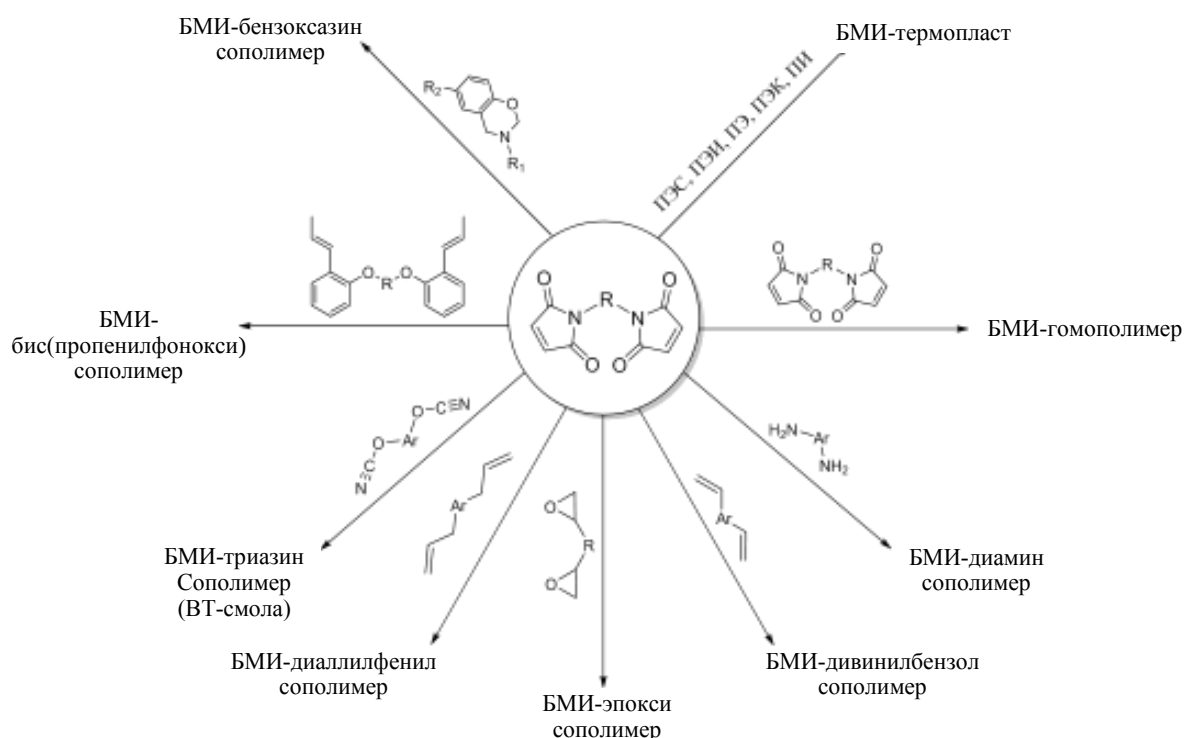


Рис. 1. Сомономеры для бисмалеинимидных (БМИ) связующих

Получение и свойства БМИ-мономеров

Мономеры БМИ содержат две реакционноспособные малеинимидные группы, которые могут подвергаться гомополимеризации и сополимеризации с образованием густосшитой полимерной сетки. Использование различных структурных элементов в качестве звена R позволяет расширить ассортимент БМИ-мономеров для получения связующих с различными свойствами (рис. 2) [15].

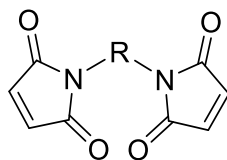
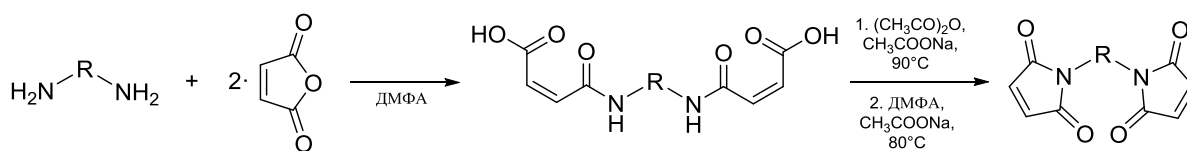


Рис. 2. Общая формула бисмалеинимидного мономера

Синтез БМИ-мономеров достаточно прост и существует несколько доступных способов. На рис. 3 представлен самый распространенный способ взаимодействия диамина (как ароматического, так и алифатического) с двумя эквивалентами малеинового ангидрида при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия (для дегидроциклизации полученной бисмалеаминовой кислоты) [16].



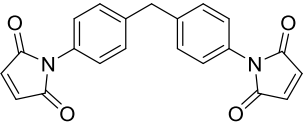
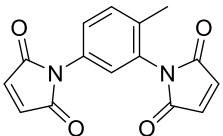
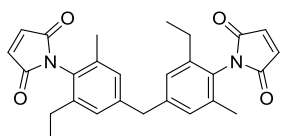
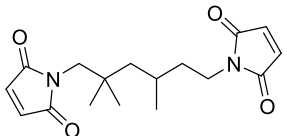
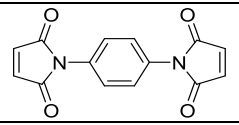
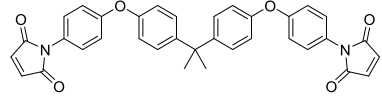
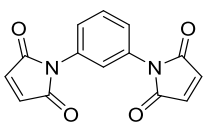
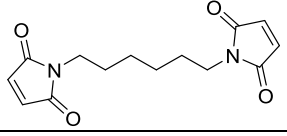
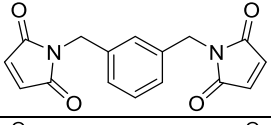
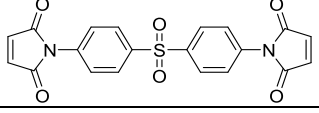
ДМФА – диметилформамид

Рис. 3. Схема реакции получения бисмалеинимидного мономера

Малеинимидная группа в составе БМИ-мономера может подвергаться целому ряду химических реакций типа присоединения: еновой (ene), Дильса–Альдера, Михаэля, свободнорадикальной – в зависимости от других компонентов, присутствующих в реакционной смеси. Молекулы БМИ-мономеров также способны к гомополимеризации при высоких температурах ($>180^\circ\text{C}$) с образованием густосетчатой структуры с температурой стеклования $T_g > 400^\circ\text{C}$. Такие полимеры с высокой степенью сшивки имеют отличные свойства при повышенных температурах, однако это является причиной самого большого недостатка, связанного с бисмалеинимидами: отвержденные полимеры обладают высокой хрупкостью ($G_{1c} < 50 \text{ Дж/м}^2$) [17]. Поэтому повышение трещиностойкости является ключевым фактором для совершенствования данных материалов.

С момента первых публикаций о получении термореактивных бисмалеинимидов появилось большое количество мономеров различной структуры. Во многих исследованиях 1980-х гг. одной из главных модификаций мономера было увеличение расстояния между малеинимидными кольцами (часто в форме 1,4-дизамещенных ароматических колец, соединенных мостиками с эфирными, сульфонильными или изопропилиденовыми фрагментами), что приводило к уменьшению плотности поперечных связей при одновременном увеличении вращательной степени свободы в мономере [18]. В табл. 1 представлены основные коммерчески доступные БМИ-мономеры и их производители [19–23].

Химические формулы, названия, марки, производители и температуры плавления бисмалеинимидных мономеров

Формула	Название мономера	Температура плавления, °С	Марка мономера (фирма-производитель)	Регистрационный номер
	4,4'-бисмалеинимидодифенилметан	156	Compimide MDAB (Evonik), Homide 121 (HOS-Technik), Matrimid 5292A (Huntsman), BMI-1000 (Daiwakasei Industry), GP-205 (Cymer)	13676-54-5
	2,4-бисмалеинимидотолуол	172–177	Compimide TDAB (Evonik), Homide 123 (HOS-Technik), GP-208 (Cymer), BMI-7000 (Daiwakasei Industry)	6422-83-9
	бис(3-этил-5-метил-4-малеинимидофенил)метан	163–167	Compimide MEMDAB (Evonik), Homide 117 (HOS-Technik), BMI-5100 (Daiwakasei Industry)	105391-33-1
	2,2,4-триметилгексанбисмалеинимид	70–110	BMI-TMH (Daiwakasei Industry), Compimide MATMD (Evonik), Homide 116 (HOS-Technik)	39979-46-9
	1,4-фенилен-бисмалеинимид	305–330	Homide 120 (HOS-Technik)	3278-31-7
	2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропан	158–163	BMI-4000 (Daiwakasei Industry)	79922-55-7
	1,3-фенилен-бисмалеинимид	195–205	BMI-3000 (Daiwakasei Industry), GP-204 (Cymer), Homide 125 (HOS-Technik)	3006-93-7
	1,6-бисмалеинимидогексан	136–144	Compimide MAHD (Evonik), GP-207R (Cymer)	4856-87-5
	м-ксилилен бисмалеинимид	128	Compimide MXBI (Evonik)	13676-53-4
	N,N'-дифенилсульфон-4,4'-бисмалеинимид	252	DPS-BMI (Cymer)	13102-25-5

Стремление к получению материала с высокой трещиностойкостью привело к многочисленным попыткам изменить структуру мономера. Во-первых, можно уменьшить плотность поперечных связей отвержденного связующего путем увеличения молекулярной массы мономера или расстояния между двумя функциональными концевыми группами. Во-вторых, можно включить в основную цепь мономера более гибкие связи – например, эфирные. Подобные модификации увеличивают энергопоглощающую способность материала вследствие увеличения числа степеней свободы, что приводит к улучшению прочностных характеристик. Однако повышенная гибкость молекулы мономера приводит к снижению температуры стеклования полимера (например, в 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (рис. 4) температура $T_g \approx 312^\circ\text{C}$) и модуля упругости [24]. Далее это приводит к снижению преимуществ использования БМИ-связующих – технологические свойства материала приближаются к свойствам более дешевых эпоксидных смол промышленного стандарта.

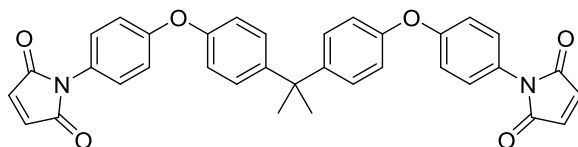


Рис. 4. Формула 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана

Для того чтобы снизить токсичность производства связующих, используют БМИ-мономер на основе м-ксилилендиамина, формула которого представлена на рис. 5 (Compimide® MXBI [25]). Данный диамин коммерчески доступен (используется в качестве отвердителя эпоксидных смол), сравнительно нетоксичен, а отвержденный этим диамином полимер обладает механическими свойствами, аналогичными свойствам 4,4'-дифенилметандималеинимида (MDAB). При этом связующее имеет более низкую температуру размягчения и плавления, что облегчает его переработку. Недостатком использования данного мономера является пониженная температура стеклования отвержденного полимера, но она все еще превышает 270°C .

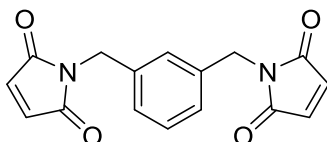


Рис. 5. Формула м-ксилилен бисмалеинимида

Для обеспечения растворения связующего в самых распространенных растворителях (включая ацетон, толуол, дихлорметан) в основную цепь БМИ-мономера вводят объемные боковые группы. Такие модификации мономера не влияют на термические и механические характеристики полимера. В качестве объемных групп представляют интерес большие ароматические группы – например, флуоренильный фрагмент (рис. 6).

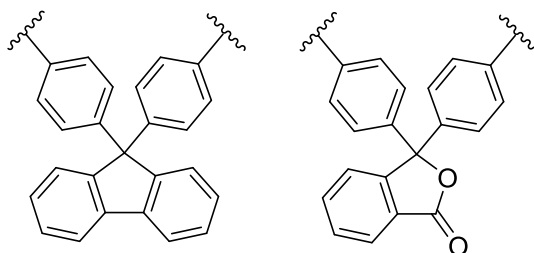


Рис. 6. Формулы флуоренильного и фталидного фрагментов

Мономер, содержащий объемный флуоренильный фрагмент, растворим в ацетоне, толуоле и дихлорметане. Полимеры на основе карбовых диаминов имеют высокие прочностные свойства [26], а температура термического разложения отвержденного связующего составляет $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [27]. Аналогичная растворимость наблюдается для ряда мономеров, содержащих фталидный цикл, но они имеют высокую вязкость расплава и температуру отверждения, что отрицательно сказывается на технологичности [28].

В большинство БМИ-мономеров включают ароматические группы для увеличения жесткости полимерной сетки и улучшения термостойкости (рис. 7). Эти свойства могут быть улучшены наряду с водопоглощением и химической стойкостью путем включения нафталиновых групп в БМИ-мономеры либо в основную цепочку, либо в качестве боковых (подвесных) групп [29].

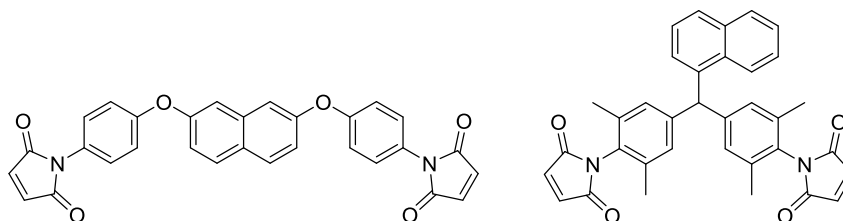


Рис. 7. Формулы бисмалеинимидных мономеров с нафталиновой группой

При наличии в основной цепи нафталиновой группы температура стеклования значительно увеличивается по сравнению с фенилзамещенным аналогом, и расширяется «технологическое окно» благодаря более низкой температуре плавления.

Эвтектические смеси БМИ-мономеров

Из-за сильного взаимодействия между карбонильными группами ароматические БМИ-мономеры являются порошками с высокой температурой плавления, что усложняет их переработку [30]. В начале 1970-х гг. обнаружено, что бинарные эвтектические БМИ-смеси (MDAB и TDAB) при введении соединения MATMD образуют аморфную тройную эвтектическую смесь с температурой размягчения от 70 до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температурой плавления от 90 до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта смесь была выпущена компанией Rhone-Poulenc под маркой Kerimide 353 и в настоящее время выпускается фирмой Evonik под маркой Compimide 353 A [31]. Смесь легкоплавких мономеров содержит 55 % 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 30 % 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и 15 % 1,6-бисмалеинимидогексана (MATMD). Схожая по составу смесь мономеров Compimide 796 на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) имеет сопоставимые свойства.

Эвтектическая смесь марки Compimide® 50LM на основе легкоплавкого м-ксилилен бисмалеинимида (MXBI) размягчается при температуре $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плавится при $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32]. Мономеры БМИ и их эвтектические смеси при гомополимеризации образуют густосетчатые структуры с температурой стеклования не более $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, но с повышенной хрупкостью, поэтому их не рекомендуется использовать в качестве матрицы для применения в композитах.

Реакция БМИ-мономеров с диаминами и аминокгидрамидами

В 1970-х гг. впервые изучено взаимодействие бисмалеинимидов с диаминами. Оказалось, что таким способом можно улучшить трещиностойкость отвержденного полимера.

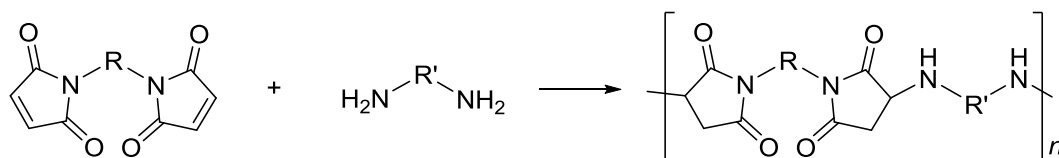


Рис. 8. Схема реакции бисмалеинида с диамином

Реакция БМИ-мономера с диамином протекает по механизму присоединения Михаэля (рис. 8) с образованием линейного (и, следовательно, растворимого) или сшитого полимера в зависимости от исходных компонентов и условий синтеза [33]. Привлекательной особенностью этой реакции является то, что она может протекать при умеренных температурах без выделения летучих веществ.

Компания Rhone-Poulenc представила связующее марки Kerimid 601 на основе смеси БМИ-мономера 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и ароматического диамин 4,4'-диаминодифенилметана (MDA), получаемое по реакции присоединения (по Михаэлю) диамин с двумя эквивалентами БМИ (рис. 9) [34]. Так образуется полимер с высокой термостойкостью, но трещиностойкость остается на прежнем уровне. Использование нестехиометрических смесей ароматических диаминов и бисмалеинида позволяет получить улучшенные высокотемпературные свойства для данного типа связующего. Такой синтетический метод был основным коммерчески доступным способом получения БМИ-связующего.

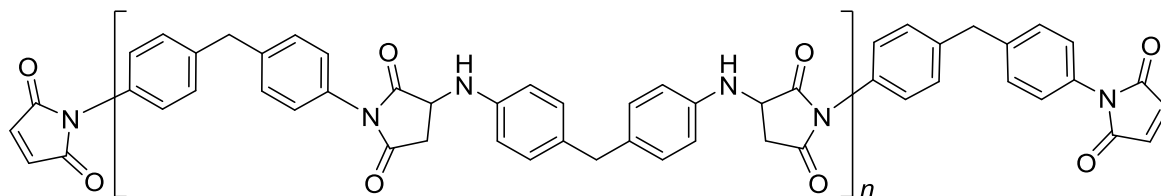


Рис. 9. Формула связующего марки Kerimid 601 (Compimide 200)

Отвержденное БМИ-связующее марки Kerimid 601 имеет среднее значение водопоглощения 4,5 %, более высокую трещиностойкость ($G_{1c} = 140 \text{ Дж/м}^2$) по сравнению с отвержденным 4,4'-бисмалеинимидодифенилметаном (MDAB), однако из-за содержания в составе молекулы сукцинимидных колец и вторичных аминных фрагментов обладает более низкой температурой стеклования ($T_g = 260 \text{ }^\circ\text{C}$) [35]. При разном молярном соотношении между бисмалеинимидом MDAB и диамином MDA меняются термомеханические свойства связующего (табл. 2) [36]. Так, с увеличением концентрации диамин повышается трещиностойкость, однако уменьшается температура стеклования. Для системы MDAB/MDA оптимальные свойства достигаются при соотношении 2,5/1.

Таблица 2

Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 4,4'-диаминодифенилметана (MDA) в различных молярных соотношениях

Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB /MDA			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	242	295	297	316
Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	242	166	128	72
Трещиностойкость K_{1c} , МПа $\sqrt{\text{м}}$	0,99	0,85	0,73	0,58
Прочность при изгибе, МПа	174	172	183	166
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,40	3,48	3,64	3,93
Примечание. Режим отверждения: при 175 $^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, при 230 $^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.				

Связующее марки Kerimid 601 предварительно полимеризуют до такой степени, чтобы полученный форполимер был растворим в апротонных растворителях, таких как N-метилпирролидон, диметилформамид, и используют как растворное связующее для получения препрегов. Связующее марки Kerimide 601 в основном использовалось в стеклотканевых материалах для применения в электротехнике для печатных плат. В связующем Kerimid 601 содержалось большое количество соединения MDA (6–12 %), а оно является потенциальным канцерогеном и веществом повышенной опасности. Позднее разработана смесь под маркой Compimide 200 с таким же составом, но с пониженным содержанием соединения MDA (<0,1 %).

В электронной промышленности полимерные материалы используют для изоляции токопроводящих путей при соединении элементов на печатной плате. Поэтому важна разработка полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью. Бисмалеинимидные связующие имеют хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур. В табл. 3 приведены данные по исследованию диэлектрических свойств и температуры стеклования ряда полиаминобисмалеинимидов. Для того чтобы определить минимальное значение диэлектрической проницаемости, варьировали фрагменты как БМИ-мономера, так и диамина при их молярном соотношении 2,5/1 [37]. Все виды смесей имеют низкое значение диэлектрической постоянной (ϵ), которое находится в интервале от 3,1 до 3,7.

Таблица 3

Температура стеклования и диэлектрические свойства полиаминобисмалеинимидов

X	Y	$T_g, ^\circ\text{C}$	ϵ
		281	3,7
		242	3,3
		238	3,1
		210	3,1
		229	3,1
		237	3,2
		236	3,2

По реакции присоединения Михаэля БМИ-мономеры также взаимодействуют с аминогидразидами [38]. Таким образом получают связующее, растворимое в таких растворителях, как ацетон, дихлорметан и диметилформамид. Разработано связующее марки Compimide 183 на основе гидразида аминобензойной кислоты, химическая формула для БМИ-аминобензгидразидной смолы в соотношении 2:1 приведена на рис. 10. Коммерчески доступные связующие марок Compimide 183 (без растворителя) и Compimide 1206-R55 (раствор связующего в ДМФА) используются в печатных платах.

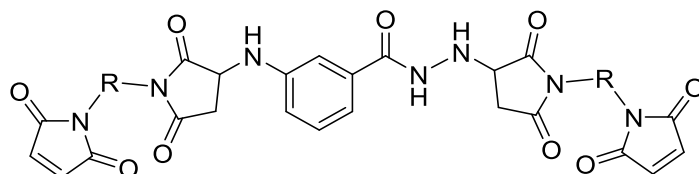


Рис. 10. Формула бисмалеинимида/гидразида аминобензойной кислоты в соотношении 2:1

Трещиностойкость отвержденного БМИ-связующего марки Compimide 183 при использовании диазобисциклооктана в качестве катализатора анионного типа находится в интервале $G_{1c} = 150\text{--}180 \text{ Дж/м}^2$, а температура стеклования – в интервале $T_g = 260\text{--}293 \text{ }^\circ\text{C}$ [35].

Реакция БМИ-мономеров с аллильными соединениями

В середине 1970-х гг. обнаружено, что при смешивании 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) с диаллилбисфенолом А (DABA) получают связующее, которое после отверждения образует прочный и термостойкий материал с температурой стеклования $>280 \text{ }^\circ\text{C}$. Сополимеризация соединения DABA с БМИ-мономером получила широкое признание в промышленности, поскольку смесь DABA/БМИ имеет низкую вязкость при комнатной температуре и обеспечивает требуемые свойства для препрегов (такие как липкость). Реакция БМИ-мономера и соединения DABA происходит между двойными связями соседних молекул по свободнорадикальному механизму с термической инициацией и приводит к высокой степени сшивки (рис. 11) [39].

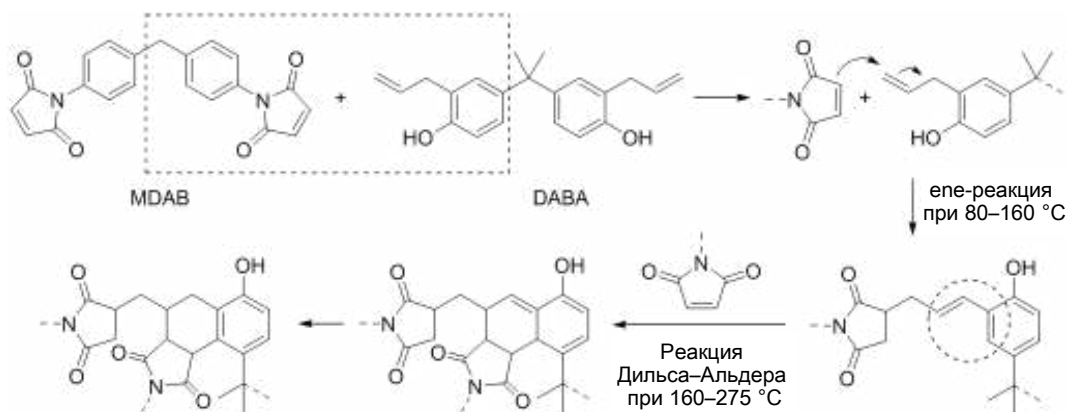


Рис. 11. Отверждение 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) диаллилбисфенолом А (DABA)

Согласно исследованиям, основной реакцией является чередующаяся сополимеризация между двумя различными мономерами, при этом гомополимеризация БМИ-мономеров может происходить только на начальных стадиях реакции при более высоких температурах ($>180 \text{ }^\circ\text{C}$) [40]. Сшивка протекает путем удлинения цепи между аллильным соединением и двойной связью бисмалеинимида по ене-реакции [41, 42].

Считается, что энергия активации этой реакции меньше, чем у гомополимеризации БМИ, это позволяет ей протекать при более низких температурах и с большей скоростью. Образованный диен реагирует с малеинимидной группой бисмалеинимида по реакции Дильса–Альдера с образованием сетчатого полимера. При отверждении также может протекать побочная реакция – конденсация гидроксильных групп соединения DABA с образованием простого эфира (эфирных связей) и выделением воды. Эта реакция увеличивает риск образования пустот в отвержденном связующем и снижает его прочность [43]. В 1991 г. японские ученые опубликовали данные о влиянии молярного соотношения MDAB/DABA на физико-химические свойства композиции (табл. 4) [44, 45]. Согласно данным табл. 4, при увеличении в составе бисмалеинимидного компонента прочность материала уменьшается.

Таблица 4

Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных молярных соотношениях

Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB/DABA			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, °С	279	282	288	288
Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	197	158	133	83
Трещиностойкость K_{1c} , МПа√м	0,97	0,86	0,80	0,64
Прочность при изгибе, МПа	186	188	174	131
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,02	3,94	4,05	4,14
Примечание. Режим отверждения: при 175 °С в течение 3 ч, при 230 °С в течение 4 ч.				

Так, одними из самых применяемых сомономеров в синтезе БМИ-связующих стали аллильные модификаторы, в особенности диаллилбисфенол А (DABA). Смесь MDAB и DABA стала коммерчески доступной под торговой маркой Matrimid 5292 (фирма Ciba Geigy) [46]. Полимерная матрица марки Matrimid 5292 позволяет снизить вязкость БМИ-связующего и получать материалы, перерабатываемые по расплавной технологии и обладающие после отверждения отличными свойствами: высокими прочностными характеристиками, трещиностойкостью ($G_{1c} = 180\text{--}250$ Дж/м²), температурой стеклования $T_g = 285\text{--}295$ °С и водопоглощением 2,5–4,1 %. Преимуществами этих материалов являются также доступность и сравнительно низкая стоимость, связанная с содержанием только двух мономеров.

С целью получения оптимального состава инфузионного БМИ-связующего исследованы смеси на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных соотношениях. Как видно из данных табл. 5, большое влияние на свойства связующего оказывает содержание БМИ-мономеров: сначала при увеличении количества MDAB и TDAB механические свойства улучшаются, но затем ухудшаются [47].

Таблица 5

Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных молярных соотношениях

Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB/TDAB/ DABA				
	0,6/0,6/1	0,7/0,7/1	0,8/0,8/1	1,2/0,3/1	1,4/0,8/1
Температура стеклования, °С	273	287	278	270	293
Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	206	234	179	197	162
Трещиностойкость K_{1c} , МПа√м	0,83	0,86	0,82	0,75	0,76
Прочность при изгибе, МПа	150	150	167	152	117
Примечание. Режим отверждения: при 180 °С в течение 3 ч, при 230 °С в течение 4 ч.					

Свойства композиции на основе эвтектической смеси БМИ-мономеров марки Compimide 353 A с диаллилбисфенолом А (DABA) приведены в табл. 6. Аналогично свойствам, описанным ранее, при увеличении в составе связующего бисмалеинимидов механические свойства сначала улучшаются, а затем происходит снижение прочности. В зависимости от соотношения БМИ/DABA меняются значения, а оптимальные – достигаются при использовании БМИ и DABA в молярном соотношении, близком к 2/1 [43].

Таблица 6

**Термомеханические свойства композиции на основе Compimide 353 A
и диаллилбисфенола А (DABA) в различных молярных соотношениях**

Свойства	Значения свойств для соотношения Compimide 353 A/DABA			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, °C	279	282	288	288
Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	197	158	133	83
Трещиностойкость K_{1c} , МПа√м	0,97	0,86	0,8	0,64
Прочность при изгибе, МПа	186	188	174	131
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,02	3,94	4,05	4,14
Примечание. Режим отверждения: при 175 °C в течение 3 ч, при 230 °C в течение 4 ч.				

В качестве активных разбавителей также используют соединения с аллильной и винильной функциональными группами (аллиловые и виниловые эфиры, винил и акриламиды, например N-винилпирриolidон), а также акрилаты. Смесь сомономера 4,4'-(1,4-фенилендиизопропилиден)бисфенола с БМИ обладает более высокой трещиностойкостью, чем система БМИ/DABA [48].

Мономер БМИ с эфирными связями 2,2-бис[4-(4-малеинимидофенокси)фенил]пропан марки BMI-4000 коммерчески доступен. Смешивание этого мономера со стандартной системой БМИ/DABA приводит к образованию связующего с перспективными свойствами [49]. По реологическим характеристикам связующее сохраняет низкую вязкость в широком диапазоне температур (100–180 °C) и имеет широкое «технологическое окно» без изменения режима отверждения. Кроме того, трещиностойкость увеличивается, а температура стеклования остается на уровне 298 °C.

Реакция БМИ-мономеров с пропенильными соединениями

Реакционная способность пропенилфункционализированных сомономеров выше, чем у аллильных производных, и они также реагируют с бисмалеинимидами по реакции Дильса–Альдера. Поэтому температура взаимодействия между пропенильными соединениями и БМИ-мономерами начинается при температуре на 20–30 °C ниже, чем с сомономерами аллильного типа, а реакция протекает быстрее. В качестве такого сомономера чаще всего используют 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон (марка Compimide TM123), который повышает технологичность связующего и прочность материала за счет снижения температуры стеклования [50].

В случае пропенильных сомономеров сначала протекает реакция Дильса–Альдера между малеинимидной группой бисмалеинимида с диеном пропенильного соединения (рис. 12). Затем полученный олигомер реагирует с двойной связью бисмалеинимида по ене-реакции. Как правило, протекание реакции зависит от молярного соотношения компонентов, их структурных особенностей и термодинамических условий синтеза.

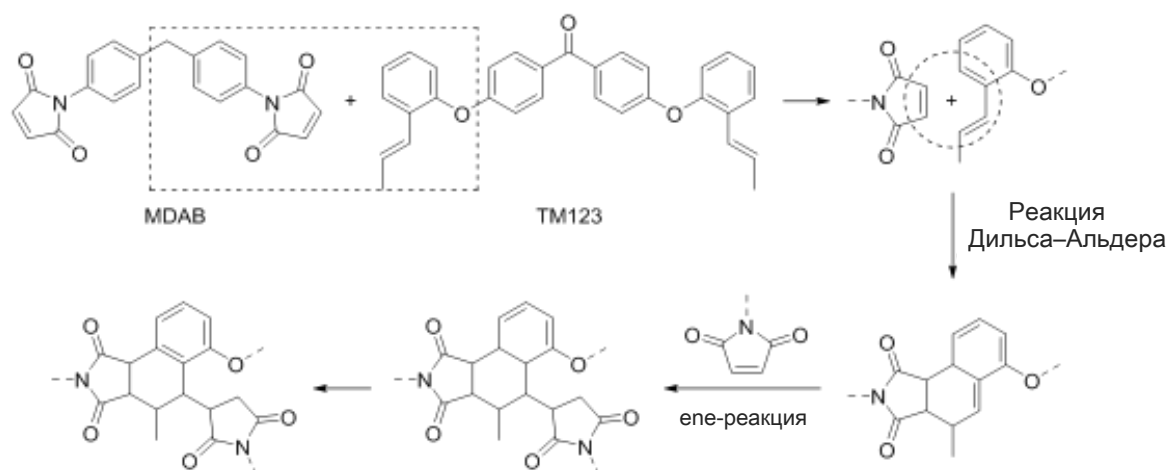


Рис. 12. Отверждение 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB) 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофеноном (марка Compimide TM123)

Пропенильные сомомеры представляют собой легкоплавкие соединения с низкой вязкостью, которые легко смешиваются в расплаве с бисмалеинимидом и отверждаются при температуре 170–230 °С. В табл. 7 приведены структурные формулы и условные обозначения коммерчески доступных (пропенилфенокси)бензофенонов [51].

Таблица 7

Химические формулы, названия и марки пропенильных соединений

Формула	Название соединения	Марка соединения
	4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон	Compimide TM123
	4,4'-бис[2-(метокси-4-пропенил)фенокси]бензофенон	Compimide TM123-1
	4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]дифенилсульфон	Compimide TM122
	4,4'-бис[2-(метокси-4-пропенил)фенокси]дифенилсульфон	Compimide TM122-1

В табл. 8 приведены термомеханические свойства композиций на основе эвтектической смеси БМИ-мономеров марки Compimide 796 с мономерами (пропенилфенокси)бензофенона [52]. Согласно данным табл. 8, трещиностойкость отвержденных полимеров повышается при увеличении максимальной концентрации сомомера до 40 %, а водопоглощение значительно уменьшается. Температура стеклования находится в диапазоне от 250 до 280 °С, но она ниже, чем у отвержденного бисмалеинимида ($T_g > 300$ °С).

Таблица 8

**Термомеханические свойства композиции на основе Compimide 796 с мономерами
(пропенилфенокси)бензофенона в различных массовых соотношениях**

Свойства	Compimide 796	Значения свойств для соотношения Compimide 796/TM, %							
		TM122		TM122-1		TM123		TM123-1	
		18/82	40/60	20/80	40/60	20/80	40/60	20/80	40/60
Температура стеклования, °C	300	285	256	300	277	275	261	273	265
Равновесное водопоглощение, %	4,3	4,0	2,9	3,7	3,6	3,7	2,6	3,5	2,9
Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	63	185	267	234	378	191	439	247	466
Прочность при изгибе, МПа, при температуре, °C:									
	23	76	98	114	87	128	106	132	114
	250	31	70	73	56	83	65	56	78
Модуль упругости при изгибе, ГПа, при температуре, °C:									
	23	4,64	3,99	3,58	3,85	3,49	3,96	3,70	4,17
	250	3,03	2,93	2,15	2,82	2,38	2,66	1,71	2,47
Примечание. Режим отверждения – при 170–230 °C.									

На рис. 13 показана зависимость сохранения массы от продолжительности выдержки при 275 °C в течение 1000 ч [37]. Видно, что БМИ-связующее с TM123 в составе обеспечивает хорошую термостойкость по сравнению с DABA. Такое же влияние оказывает структура мономера бисмалеинимида: связующее на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) более термостойкое, чем на основе эвтектической смеси Compimide 796.

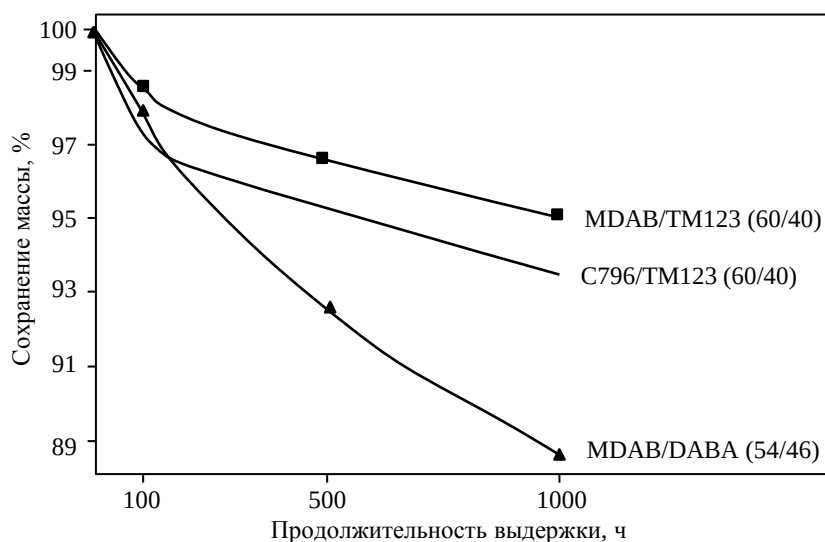


Рис. 13. Термостойкость бисмалеинимидных связующих при 275 °C в течение 1000 ч на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенона (Compimide TM123) и эвтектической смеси Compimide 796 (C796)

Заключения

Интерес к БМИ-связующим обусловлен тем, что они сочетают в себе повышенные эксплуатационные свойства, особенно важные при разработке композиционных материалов. Благодаря высокой прочности, простоте переработки и работоспособности при 200–300 °С, материалы на основе бисмалеинимидов превосходят эпоксидные связующие, широко используемые в промышленности. Однако БМИ-связующие имеют повышенную хрупкость, поэтому основной задачей при модификации БМИ-связующих является улучшение таких свойств, как прочность, термостойкость и водопоглощение.

Известен широкий спектр БМИ-мономеров различного строения для получения связующих с уникальными свойствами. Почти каждый ароматический диамин может быть превращен в соответствующий бисмалеинимид. Однако самым применяемым мономером в промышленности является 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан (MDAB). Из-за высокой температуры плавления БМИ-мономеров созданы более легкоплавкие эвтектические смеси на их основе. Для модификации БМИ-мономеров используют реакционноспособные разбавители, такие как аллильные и пропенильные соединения. Сомономеры БМИ существенно влияют на физико-химические свойства связующего. Так, применение диаллилбисфенола А (DABA) значительно улучшает прочность материала, а 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон (Compimide TM123) увеличивает его термостойкость. Сомономеры также положительно влияют на технологичность связующего, на его рабочую вязкость и режим отверждения.

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

Список источников

1. Polymerizing Bismaleimides and Polyimides Therefrom: pat. US 3929713A; filed 14.08.74; publ. 30.12.75.
2. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеинимидного связующего // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.
3. 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.
4. 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.
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // Journal of Physics: Conference Series. «International Conference on Engineering Systems 2020». 2020. P. 012031.
9. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide resins // Current Trends in Polymer Science. 2020. Vol. 20. P. 2–14.

10. Campbell F.C. Thermoset Resins: The Glue That Holds the Strings Together // Manufacturing Processes for Advanced Composites. Elsevier, 2004. P. 77.
11. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidophenyl)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis // Industrial Engineering Chemistry Research. 1989. Vol. 28. P. 1438–1441.
12. Ren Z., Cheng Y., Li Y., Xiao F. Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 134. P. 44519. DOI: 10.1002/app.44519.
13. Santhosh Kumar K.S., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: curing and thermal properties // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. P. 5084–5096.
14. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials // Polymer. 1993. Vol. 34. P. 870–884.
15. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides // Progress in Polymer Science. 2017. Vol. 69. P. 1–21.
16. Synthesis of N-Aryl-Maleimides: pat. US 2444536A; filed 14.05.46; publ. 06.07.48.
17. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix Composites for High-temperature Applications // Defence Science Journal. 2005. Vol. 55. No. 2. P. 175–193.
18. Nanjan M.J., Sivaraj K. Synthesis and characterization of certain new poly(bisimide)s. I // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 1989. Vol. 27. P. 375–388.
19. BISMALEIMIDES // HOS-Technik. URL: <https://www.hos-tec.com/products/bismaleimides/> (дата обращения: 14.06.2022).
20. COMPIMIDE® bismaleimides resins // Evonik. URL: <https://healthcare.evonik.com/en/pharmaceuticals/api-contract-manufacturing/technological-capabilities/bismaleimide-resins> (дата обращения: 14.06.2022).
21. MATRIMID® markets & applications // Huntsman. URL: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2019_High_Performance_Components_Selector_Guide.pdf (дата обращения: 14.06.2022).
22. Bismaleimide group – Products // Daiwakasei Industry. URL: https://www.daiwakasei.jp/en/products_bismaleimide.html (дата обращения: 14.06.2022).
23. Cymer Commercial Monomers and Additives // Cymer. URL: <https://www.cymerllc.com/organism-intermediates/> (дата обращения: 14.06.2022).
24. Takeda S., Akiyama H., Kakiuchi H. Synthesis and properties of bismaleimide resins containing ether bonds // Journal of Applied Polymer Science. 1988. Vol. 35. P. 1341–1350.
25. Evsyukov S., Klomp-de Boer R., Stenzenberger H.D., Pohlmann T., Wiel M. A new m-xylylene bismaleimide-based high performance resin for vacuum-assisted infusion and resin transfer molding // Journal of Composite Materials. 2019. Vol. 53. P. 3063–3072.
26. Выгодский Я.С., Адигезалов В.А., Аскадский А.А. и др. Синтез и исследование сетчатых полимеров на основе алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. (А) XXI. № 12. С. 2672–2678.
27. Hu Z., Li S., Zhang C. Synthesis and characterization of novel chain-extended bismaleimides containing fluorenyl cardo structure // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107. P. 1288–1293.
28. Xiong X., Chen P., Yu Q. et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure // Polymer International. 2010. Vol. 59. P. 1665–1672.
29. Wang C., Hwang H., Wiley J. Synthesis and properties of novel naphthalene-containing bismaleimides // Journal of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 60. P. 857–863.
30. Dao B., Hawthorne D.G., Hodgkin J.H. et al. Preparation and characterization of some novel bismaleimide monomers and polymers based on diaminobisimides // High Performance Polymers. 1996. Vol. 8. No. 2. P. 243–263.

31. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins // ASM handbook / ed.: D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001. Vol. 21. P. 97–104.
32. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. m-Xylylene bismaleimide: a versatile buildingblock for high-performance thermosets // *Polymers for Advanced Technologies*. 2015. Vol. 26. P. 574–580.
33. Crivello J.V. Polyaspartimides: condensation of aromatic diamines and bismaleimide compounds // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1973. Vol. 11. P. 1185–1200.
34. Cross-linked Resins: pat. US 3562223; filed 08.07.68; publ. 09.02.71.
35. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
36. Tung C.M., Lung C.L., Liar T.T. Effect of cure states on the mechanical properties of bismaleimides. Part 3: Dynamic mechanical properties and fracture energies // *Polymer Materials Science Engineering*. 1985. Vol. 52. P. 139–143.
37. Stenzenberger H.D. Addition Polyimides // *Advances in Polymer Science*. 1994. Vol. 117. P. 165–220.
38. Thermosetting imide resins from amino acid hydrazide: pat. US 4211861A; filed 29.11.78; publ. 08.07.80.
39. Reyx D., Campistron I., Caillaud C. Thermal reaction between N-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1995. Vol. 196. P. 773–785.
40. Fischer G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics // *Materials*. Université de Lyon. 2015. P. 12–20.
41. Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Morgan R., Shin E. High-performance Bismaleimide Matrices: Cure Kinetics and Mechanism // *Polymers for Advanced Technologies*. 2002. Vol. 13. P. 837–844.
42. John B., Reghunadhan Nair C.P. Syntactic Foams // *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014. Vol. 13. P. 520.
43. Morgan R.G., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices // *Polymer*. 1997. Vol. 38. No. 3. P. 639–646.
44. Enoki T., Takeda T., Ishii K., Shibahara S. Effects of catalysts on the model reactions of several maleimide resin systems–(I) Amine-modified maleimide // *High Performance Polymers*. 1994. Vol. 6. P. 385.
45. Satheesh Chandran M., Reghunadhan Nair C.P. Maleimide-Based Alder-Enes // *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014. Vol. 12. P. 459–470.
46. Zahir A., Renner A. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; filed 18.06.76; publ. 11.07.78.
47. Бабкин А.В., Эрдни-Горяев Э.М., Солопченко А.В., Кепман А.В. Инфузионные бисмалеимидные связующие для полимерных композиционных материалов // *Химия и химическая технология*. 2015. № 58. С. 54–57.
48. Stenzenberger H.D., Konig P. Comonomers for Bismaleimides: o,o'-Diallylbisphenols // *High Performance Polymers*. 1989. Vol. 1. No. 3. P. 239–246.
49. Qu C., Zhao L., Wang D. et al. Bis[4-(4-maleimidephen-oxy)phenyl] propane/N,N-4,4-bismaleimidodiphenylmethyene blend modified with diallyl bisphenol A // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131. P. 40395 (1–8).
50. Resines durcissables: pat. EP 0230741; filed 10.12.86; publ. 05.08.87.
51. [(2-ethoxy-5-trans-1-propen-1-yl)-phenoxy]-terminated compounds: pat. WO 2017/045931; filed 02.09.16; publ. 23.03.17.
52. Stenzenberger H.D. Recent Advances in Thermosetting-Polyimides // *British Polymer Journal*. 1988. Vol. 20. P. 383–396.

References

1. Polymerizing Bismaleimides and Polyimides Therefrom: pat. US 3929713A; filed 14.08.74; publ. 30.12.75.
2. Mukhametov R.R., Akhmediyeva K.R., Soloveva N.A., Gulyayev A.I. Increase in water resistance of bismaleimide binder. *Trudy VIAM*, 2017, no. 5 (53), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.

3. 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.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Conference Series. «International Conference on Engineering Systems 2020»*, 2020, p. 012031.
9. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide resins. *Current Trends in Polymer Science*, 2020, vol. 20, pp. 2–14.
10. Campbell F.C. *Thermoset Resins: The Glue That Holds the Strings Together. Manufacturing Processes for Advanced Composites*. Elsevier, 2004, p. 77.
11. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidophenyl)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1989, vol. 28, pp. 1438–1441.
12. Ren Z., Cheng Y., Li Y., Xiao F. Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, vol. 134, p. 44519. DOI: 10.1002/app.44519.
13. Santhosh Kumar K.S., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: curing and thermal properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 5084–5096.
14. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials. *Polymer*, 1993, vol. 34, pp. 870–884.
15. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 69, pp. 1–21.
16. Synthesis of N-Aryl-Maleimides: pat. US 2444536A; filed 14.05.46; publ. 06.07.48.
17. Mangalgi P.D. *Polymer-matrix Composites for High-temperature Applications*. Defence Science Journal, 2005, vol. 55, no. 2, pp. 175–193.
18. Nanjan M.J., Sivaraj K. Synthesis and characterization of certain new poly(bisimide)s. I. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1989, vol. 27, pp. 375–388.
19. BISMALEIMIDES. Available at: <https://www.hos-tec.com/products/bismaleimides/> (accessed: June 14, 2022).
20. COMPIMIDE® bismaleimides resins. Available at: <https://healthcare.evonik.com/en/pharmaceuticals/api-contract-manufacturing/technological-capabilities/bismaleimide-resins> (accessed: June 14, 2022).
21. MATRIMID® markets & applications. Available at: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2019_High_Performance_Components_Selector_Guide.pdf (accessed: June 14, 2022).

22. Bismaleimide group – Products. Available at: https://www.daiwakasei.jp/en/products_bismaleimide.html (accessed: June 14, 2022).
23. Cymer Commercial Monomers and Additives. Available at: <https://www.cymerllc.com/organism-intermediates/> (accessed: June 14, 2022).
24. Takeda S., Akiyama H., Kakiuchi H. Synthesis and properties of bismaleimide resins containing ether bonds. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, vol. 35, pp. 1341–1350.
25. Evsyukov S., Klomp-de Boer R., Stenzenberger H.D., Pohlmann T., Wiel M. A new m-xylylene bismaleimide-based high performance resin for vacuum-assisted infusion and resin transfer molding. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, pp. 3063–3072.
26. Vygodsky Ya.S., Adigezalov V.A., Askadsky A.A. Synthesis and study of network polymers based on aliphatic bismaleimides and card diamines. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya*, 1979, vol. (A) XXI, no. 12, pp. 2672–2678.
27. Hu Z., Li S., Zhang C. Synthesis and characterization of novel chain-extended bismaleimides containing fluorenyl cardo structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, pp. 1288–1293.
28. Xiong X., Chen P., Yu Q. et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure. *Polymer International*, 2010, vol. 59, pp. 1665–1672.
29. Wang C., Hwang H., Wiley J. Synthesis and properties of novel naphthalene-containing bismaleimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 60, pp. 857–863.
30. Dao B., Hawthorne D.G., Hodgkin J.H. et al. Preparation and characterization of some novel bismaleimide monomers and polymers based on diaminobisimides. *High Performance Polymers*, 1996, vol. 8, no. 2, pp. 243–263.
31. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins. *ASM handbook*. Ed.: D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001, vol. 21, pp. 97–104.
32. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. m-Xylylene bismaleimide: a versatile buildingblock for high-performance thermosets. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, vol. 26, pp. 574–580.
33. Crivello J.V. Polyaspartimides: condensation of aromatic diamines and bismaleimide compounds. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1973, vol. 11, pp. 1185–1200.
34. Cross-linked Resins: pat. US 3562223; filed 08.07.68; publ. 09.02.71.
35. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
36. Tung C.M., Lung C.L., Liar T.T. Effect of cure states on the mechanical properties of bismaleimides. Part 3: Dynamic mechanical properties and fracture energies. *Polymer Materials Science Engineering*, 1985, vol. 52, pp. 139–143.
37. Stenzenberger H.D. Addition Polyimides. *Advances in Polymer Science*, 1994, vol. 117, pp. 165–220.
38. Thermosetting imide resins from amino acid hydrazide: pat. US 4211861A; filed 29.11.78; publ. 08.07.80.
39. Reyx D., Campistron I., Caillaud C. Thermal reaction between N-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, vol. 196, pp. 773–785.
40. Fischer G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics. *Materials*. Université de Lyon, 2015, pp. 12–20.
41. Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Morgan R., Shin E. High-performance Bismaleimide Matrices: Cure Kinetics and Mechanism. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, vol. 13, pp. 837–844.
42. John B., Reghunadhan Nair C.P. Syntactic Foams. *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014, vol. 13, p. 520.
43. Morgan R.G., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 3, pp. 639–646.
44. Enoki T., Takeda T., Ishii K., Shibahara S. Effects of catalysts on the model reactions of several maleimide resin systems–(I) Amine-modified maleimide. *High Performance Polymers*, 1994, vol. 6, p. 385.

45. Satheesh Chandran M., Reghunadhan Nair C.P. Maleimide-Based Alder-Enes. Handbook of Thermoset Plastics. Elsevier Inc., 2014, vol. 12, pp. 459–470.
46. Zahir A., Renner A. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; filed 18.06.76; publ. 11.07.78.
47. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V. Infusion bismaleimide binders for polymer composite materials. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2015, no. 58, pp. 54–57.
48. Stenzenberger H.D., Konig P. Comonomers for Bismaleimides: o,o'-Diallylbisphenols. High Performance Polymers, 1989, vol. 1, no. 3, pp. 239–246.
49. Qu C., Zhao L., Wang D. et al. Bis[4-(4-maleimidephen-oxy)phenyl] propane/N,N-4,4-bismaleimidodiphenylmethyene blend modified with diallyl bisphenol A. Journal of Applied Polymer Science, 2014, vol. 131, pp. 40395 (1–8).
50. Resines durcissables: pat. EP 0230741; filed 10.12.86; publ. 05.08.87.
51. [(2-ethoxy-5-trans-1-propen-1-yl)-phenoxy]-terminated compounds: pat. WO 2017/045931; filed 02.09.16; publ. 23.03.17.
52. Stenzenberger H.D. Recent Advances in Thermosetting-Polyimides. British Polymer Journal, 1988, vol. 20, pp. 383–396.

Информация об авторах

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

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.08.2022.

The article was submitted 27.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.08.2022.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ РАСТВОРНОГО И РАСПЛАВНОГО ТИПА

А.О. Курносов¹, А.П. Петрова¹, А.В. Славин¹, М.И. Вавилова¹, Е.В. Куршев¹

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

Аннотация. В данной статье описаны особенности применения полиимидных связующих растворного и расплавного типа при изготовлении препрегов. Приведены основные физико-химические характеристики растворного связующего поликонденсационного типа СП-97С и расплавного связующего ВС-51 полимеризационного типа и препрегов на их основе. Исследованы механические характеристики стеклопластиков на основе данных связующих при комнатной и повышенной температурах. Проведен микроструктурный анализ поверхности расслоения образцов после испытания на сжатие при температуре 20 °С методом сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, препрег, стеклопластик, полиимид, связующее, полимеризация, термостойкость

Для цитирования: Курносов А.О., Петрова А.П., Славин А.В., Вавилова М.И., Куршев Е.В. Сравнение свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного и расплавного типа // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.

Scientific article

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF GLASS-REINFORCED PLASTICS BASED ON POLYIMIDE BINDERS OF SOLUTION AND MELT TYPE

A.O. Kurnosov¹, A.P. Petrova¹, A.V. Slavin¹, M.I. Vavilova¹, E.V. Kurshev¹

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 describes the features of the use of polyimide binders of solution and melt type in the manufacture of prepregs. The main physical and chemical characteristics of the solution binder of the polycondensation type brand SP-97S and the melt binder VS-51 of the polymerization type and prepregs based on them are given. The mechanical characteristics of glass-reinforced plastics were studied on the basis of binder data at room and elevated temperatures. The microstructural analysis of the surface of delamination of the samples after the compression test at temperature 20 °C was carried out by the method of scanning electron microscopy.

Keywords: polymer composite material, prepreg, fiberglass, polyimide, binder, polymerization, heat resistance

For citation: Kurnosov A.O., Petrova A.P., Slavin A.V., Vavilova M.I., Kurshev E.V. Comparison of the properties of glass-reinforced plastics based on polyimide binders of solution and melt type. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.

Введение

В различных областях авиационной и космической техники, в ракетно- и судостроении, радиоэлектронике и других отраслях промышленности наиболее актуальным направлением следует считать «Полимерные композиционные материалы» (ПКМ) [1–3].

Возрастание скоростей авиационной и ракетной техники выдвигает на первый план требования к повышению рабочих температур используемых материалов, к максимальному сохранению их механических и тактико-технических характеристик при длительном воздействии высоких температур [4–6].

В настоящее время стеклопластики являются наиболее широко изученными материалами из класса ПКМ и благодаря хорошему сочетанию физико-механических, электроизоляционных, оптических и других свойств применяются в различных отраслях промышленности. В качестве стеклянных армирующих наполнителей применяются волокна, микросферы и другие мелкодисперсные наполнители, которые обеспечивают высокие механические характеристики, термостойкость, химическую устойчивость и хорошие диэлектрические свойства.

Для обеспечения необходимых диэлектрических и механических характеристик ПКМ, кроме армирующего наполнителя, существенное значение имеет связующее. Так, связующее с недостаточной когезионной прочностью, т. е. повышенной хрупкостью и недостаточной адгезией к наполнителю, не позволяет реализовать в ПКМ высокий комплекс упруго-прочностных свойств. Сказывается также наличие в отвержденном связующем внутренних напряжений, характеризующихся большим количеством трещин, дефектов в виде пор и др. [7–9].

В настоящее время разработаны и широко применяются материалы на основе фенолформальдегидных смол, циановых эфиров, бисмалеинимидных, кремнийорганических, полиимидных и фталонитрильных связующих, которые могут длительно эксплуатироваться при температурах 180–350 °С, кратковременно (от нескольких секунд до нескольких минут) – при воздействии высокотемпературных тепловых потоков: до ~1200 °С [10, 11].

Так, фенолформальдегидные смолы и их модификации широко применяются в качестве связующих для стеклопластиков, длительно работоспособных при температурах 150–200 °С и в течение нескольких часов при 250–300 °С. Эти полимеры нашли широкое применение благодаря способности образовывать прочный кокс в абляционных материалах, кратковременно (в течение нескольких десятков секунд) работающих при высокотемпературных тепловых потоках, которые создают на поверхности материала температуру ~1000 °С.

Бисмалеинимидные и цианэфирные связующие применяются для изготовления стекло-, угле- и органопластиков, эксплуатируемых при температурах 200–250 °С в авиакосмической технике и ракетостроении. Полимерные композиционные материалы на их основе характеризуются минимальным содержанием пор, за счет чего реализуется повышенный комплекс эксплуатационных характеристик, что позволяет применять их для производства передних кромок крыльев самолетов, деталей рулевой системы, крышек люков багажных отделений, антенных обтекателей, носовых частей самолета, стабилизаторов и др.

В качестве термостойких материалов также широко используются стеклопластики на основе кремнийорганических смол, отличающиеся высокой термоокислительной устойчивостью, хорошими диэлектрическими свойствами и рядом специфических характеристик. Эти материалы находят применение для деталей радиотехнического и специального назначения.

Существенным недостатком этих стеклопластиков является необходимость применения растворителей в процессе приготовления связующих и пропитке

армирующих наполнителей, что существенно снижает экологическую безопасность производства, повышает пористость стеклопластиков и приводит к снижению комплекса эксплуатационных характеристик. Несколько меньшую термостойкость, но достаточно высокую межслойную прочность имеют стеклопластики на основе связующих гетероциклического строения. Их высокая термостойкость обусловлена строением полимеров, основные цепи которых состоят из ароматических ядер, соединяемых друг с другом посредством гетероциклов.

Высокотемпературные фталонитрильные связующие, как правило, получают в виде порошков, расплавы которых при температурах $>160\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют низкую вязкость ($<0,01\text{ Па}\cdot\text{с}$), что позволяет применять для переработки в ПКМ методы пропитки под давлением и вакуумную инфузию. Однако их существенным недостатком является близость значений температур плавления исходного мономера и начала полимеризации, что оставляет узкий технологический интервал для пропитки и особенно осложняет формование крупногабаритных изделий. Следует также отметить, что для реализации требуемого уровня свойств ПКМ на основе фталонитрилов необходима дополнительная высокотемпературная термообработка в инертной среде.

В ряду гетероциклических полимеров наиболее важное место занимают полиимиды, обладающие высокой термостойкостью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами в широком диапазоне температур, радиационной стойкостью и другими специальными характеристиками. Температура эксплуатации стеклопластиков на основе полиимидов составляет $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а стабильность этих полимеров обусловлена их циклической структурой, представляющей собой систему непрерывно чередующихся ароматических и гетероциклических колец, содержащих минимальное количество легкоокисляющихся групп со стабильными связями между структурными звеньями [12, 13].

Разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) листовой стеклотекстолит СП-97с на основе растворного полиимидного связующего СП-97С рекомендуется для деталей, эксплуатируемых до температур $350\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, с сохранением при этом высоких упруго-прочностных свойств.

Однако при переработке в полуфабрикаты (препреги) и изделия связующее СП-97С имеет ряд технологических особенностей из-за поликонденсационного механизма реакции отверждения и, соответственно, значительного количества выделяемых летучих продуктов реакции. Наиболее интенсивно поликонденсация связующего протекает в интервале температур от 160 до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, в этом же интервале резко повышается жесткость полимера. Дальнейшее структурирование полимера сопровождается выделением летучих с максимальной скоростью до температуры $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ввиду описанных технологических особенностей применения связующего СП-97С, ПКМ на его основе характеризуются высокой пористостью – до 20% , которая оказывает негативное влияние на уровень упруго-прочностных свойств материалов как при комнатной, так и при повышенных температурах. Следует также отметить низкую экологическую безопасность производства полуфабрикатов на основе растворного полиимидного связующего, обусловленную выделением большого количества легколетучих веществ, а также склонность к седиментации или расслоению, что может привести к нестабильности процесса изготовления препрега и, соответственно, к существенному разбросу значений по массовым характеристикам (содержание связующего в препреге).

С учетом современных мировых тенденций в области технологий переработки полимерных композитов [14], в ВИАМ выполнены исследования по разработке нового расплавного полиимидного связующего марки ВС-51 полимеризационного типа отверждения. Данная разработка позволяет реализовать расплавную технологию переработки в полуфабрикаты на современном пропиточном оборудовании – это обеспечивает высокую точность и минимальный разброс значений по массовым

характеристикам полуфабрикатов ($\pm 3\%$ (по массе)), а также экологичность и высокую культуру производства. Поэтому исследование комплекса характеристик стеклопластиков, изготовленных с применением полиимидных связующих растворного и расплавного типа, является актуальной и наукоемкой задачей.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

Материалы и методы

Выбраны ПКМ на основе полиимидных связующих, разработанных в ВИАМ: стеклопластик СТП-97с, который изготавливается на основе связующего СП-97С (ТУ 2224-415-00209349–2000) и стеклоткани Т-10-80 (ТУ 5952-002-775184434–2008); стеклопластик ВПС-72 на основе связующего ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682–2017) и стеклоткани Т-10-14 (ГОСТ 19170–2001).

Стеклоткань сатинового переплетения типа Т-10 с поверхностной плотностью $296 \pm 15 \text{ г/м}^2$ и активными замасливателями № 14 и № 80 вырабатывается из стекла алюмоборосиликатного состава (тип Е). В активных замасливателях № 14 и № 80 применяется одно и то же химическое адгезионное вещество, а механические свойства стеклонитей являются равнозначными.

Связующее марки СП-97С поликонденсационного типа представляет собой 60%-ный раствор имидообразующей смеси компонентов в низкокипящем растворителе, в которой при отверждении образуется линейный полимер (рис. 1). Схема реакции поликонденсации связующего марки СП-97С представлена на рис. 1.

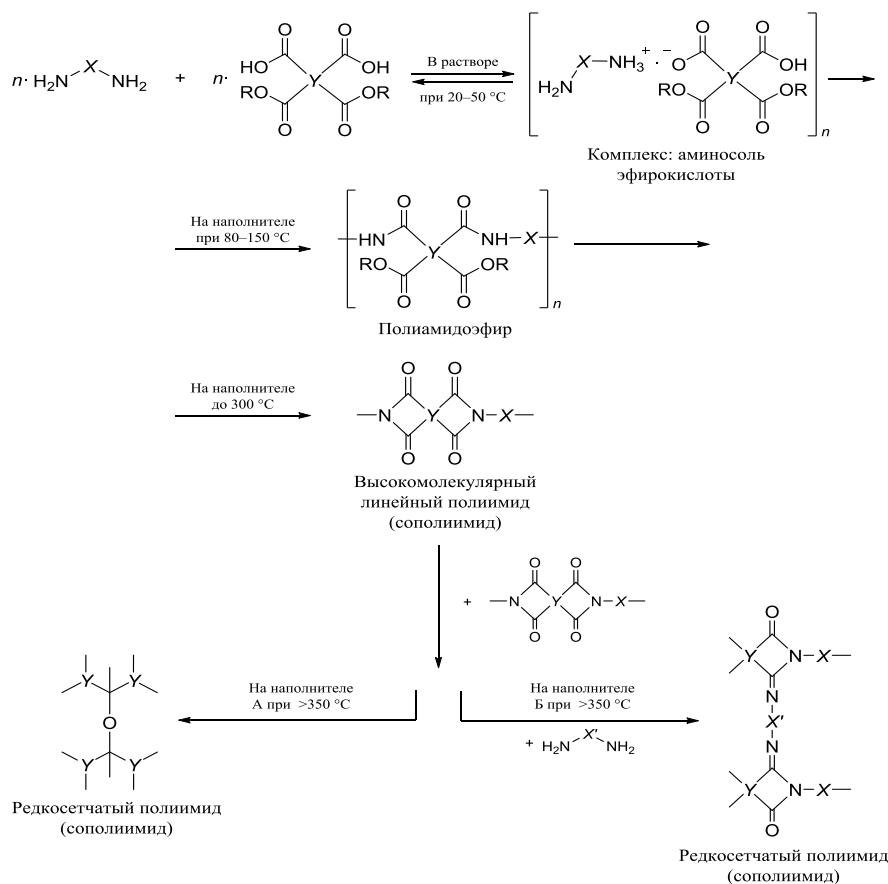


Рис. 1. Схема реакции поликонденсации связующего марки СП-97С

Связующее марки ВС-51 полимеризационного типа представляет собой имидообразующую смесь компонентов в виде расплава, которая при отверждении образует сетчатый полимер. Схема реакции полимеризации связующего марки ВС-51 представлена на рис. 2.

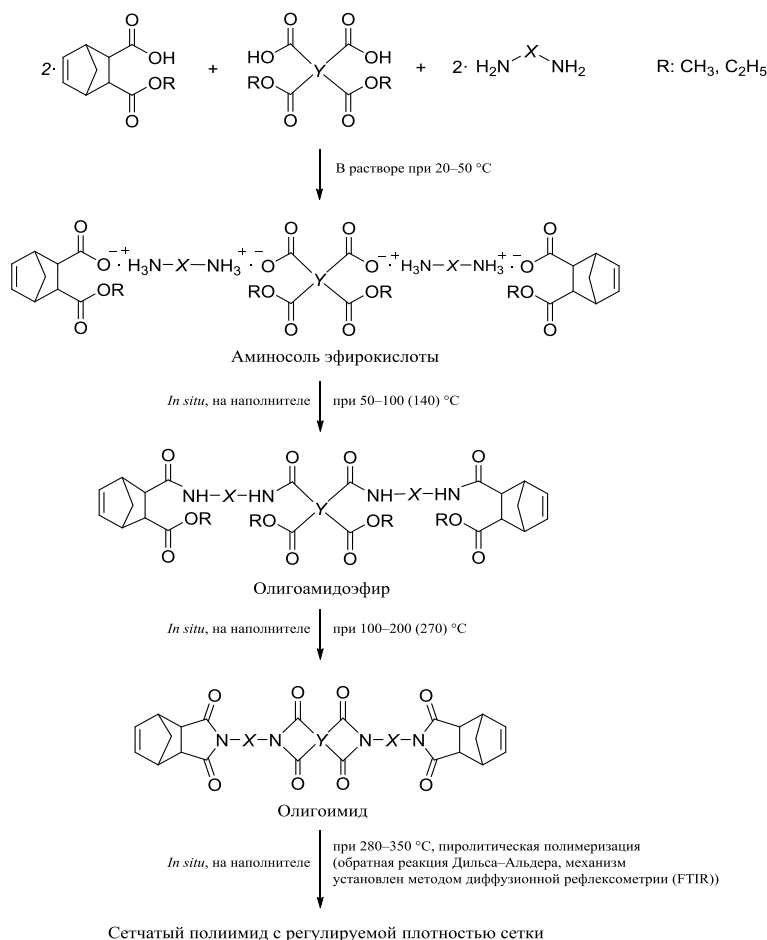


Рис. 2. Схема реакции полимеризации связующего марки ВС-51

Результаты и обсуждение

Связующее ВС-51 характеризуется высоким содержанием сухого вещества (98–100 %) и отсутствием в его составе растворителя, благодаря чему суммарное число летучих продуктов снижено до 5 % (по массе). Аналогичный показатель в среднем в 3,5 раза выше у связующего СП-97С.

С переходом при изготовлении ПКМ на наиболее оптимальные по характеристикам полимерные связующие расплавного типа, не содержащие растворителей, возникает проблема качественной пропитки армирующих наполнителей, так как в связи с повышением вязкости связующего (в расплаве) число воздушных включений, т. е. непропитанных участков, возрастает. При некотором критическом значении воздушные участки становятся непрерывными, т. е. сердцевина нити остается непропитанной – сухая нить оказывается в полимерной «рубашке». Для решения данной проблемы применяются различные технологические приемы: выбор оптимальной вязкости связующего и скорости пропитки, перегибы наполнителя в пропиточной установке, отжим связующего через каландры и др. [16, 17]. Выбор оптимальной вязкости полимерного связующего при пропитке наполнителя с заданной

скоростью сводится к подбору температурного диапазона нагрева связующего в процессе пропитки. Таким образом, подбирают такую температуру нагревательных элементов пропиточной установки, при которой для осуществления пропитки наполнителя с заданной скоростью жизнеспособность связующего должна быть достаточно длительной, а вязкость – достаточно низкой.

Так, для изготовления препрега стеклопластика на основе связующего ВС-51 выбрана оптимальная температура валов коутера. Установлено, что при температуре коутера $<60\text{ }^{\circ}\text{C}$ требуется снизить скорость пропитки, что непроизводительно, а при температуре $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается неконтролируемое нарастание вязкости расплава связующего вследствие начинающейся полимеризации и весь процесс пропитки становится крайне нестабильным. Установлено также, что при температурах плит и каландров $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$ качество пропитки наполнителя становится неудовлетворительным (визуально), так как в стеклопластике на основе такого препрега, как правило, возрастает вероятность повышения пористости и, как следствие, снижаются прочностные характеристики. Более высокие температуры ($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$) вызвали преждевременное отверждение связующего в препреге.

Несмотря на то что связующее марки ВС-51 является расплавным, оно содержит остаточное количество растворителя, необходимого на этапе изготовления самого связующего – не более 2 % (по массе), а также отличается наличием летучих, которые являются промежуточными продуктами реакции полимеризации и выделяются при температурах $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – до 5–6 % (по массе). Сравнительные характеристики препрегов стеклопластиков представлены в табл. 1, внешний вид препрегов – на рис. 3.

Таблица 1

Сравнительные характеристики препрегов стеклопластиков

Свойства	Значения свойств для препрега стеклопластика	
	СТП-97с	ВПС-72
Поверхностная плотность препрега, г/м^2	–	476–563
Массовая доля связующего в препреге, % (по массе)	25–35	42–46
Массовая доля летучих продуктов в препреге, % (по массе)	8–11	3–6
Текучесть смолы в препреге, %	–	Не менее 25



Рис. 3. Внешний вид препрегов стеклопластиков СТП-97с (а) и ВПС-72 (б)

По результатам проведенных исследований свойств препрегов стеклопластиков (табл. 1) показано, что содержание летучих в препреге на основе связующего СП-97С более чем в 2 раза превышает аналогичный показатель в препреге на основе связующего ВС-51. Как известно, большее содержание летучих продуктов при нагреве в процессе формования изделия приводит к скоплению и компрессии их паров между слоями. Сжатые пары после снятия давления расширяются, образуя расслоение

материала, пузыри, пористость и прочие дефекты, что в свою очередь оказывает значительное влияние на характеристики. В табл. 2 представлены физические характеристики стеклопластиков.

Таблица 2

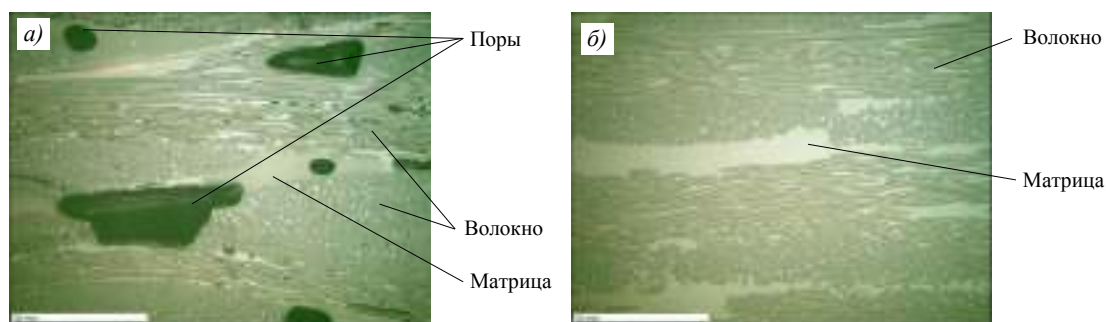
Физические характеристики стеклопластиков

Свойства	Значения свойств для стеклопластика	
	СТП-97с	ВПС-72
Содержание связующего в стеклопластике, % (по массе)	17–29	32–33
Плотность, г/см ³	1,65–1,90	1,88–1,94
Пористость, %	6–10	1–2

В результате исследований физических характеристик стеклопластиков установлено, что пористость стеклопластика на основе связующего поликонденсационного типа в несколько раз превышает аналогичный показатель для образцов из стеклопластика ВПС-72.

Для оценки качества изготовленных образцов стеклопластиков проведено исследование их микроструктуры на металлографическом комплексе фирмы Leica при увеличении $\times 200$. Съемку изображений вели с помощью цифровой камеры VEC-335 (3 мегапиксела) и компьютерной программы Image Expert Pro 3х.

Пробоподготовку образцов из стеклопластиков проводили на оборудовании фирмы Struers, механическую подготовку – на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25, выравнивание поверхности – на диске MD-Primo 320-4000 с использованием воды, тонкое шлифование – на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии с размером частиц 9 мкм, алмазную полировку – на диске MD-Dac с использованием алмазной суспензии зернистостью 3 и 1 мкм. После полирования образцы промывали водой и просушивали. На рис. 4 представлены фотографии микроструктуры образцов из стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72.

Рис. 4. Микроструктура ($\times 200$) образцов стеклопластиков СТП-97с (а) и ВПС-72 (б)

Исследование микроструктуры образцов показало, что в образце стеклопластика СТП-97с обнаружено значительное количество дефектов в виде пор (рис. 4, а), что существенно отличается от количества дефектов в образце из стеклопластика ВПС-72 (рис. 4, б).

Наличие пор в ПКМ оказывает существенное влияние на изменение свойств конечных деталей – работоспособность конструкции уменьшается из-за снижения сопротивления различным типам нагрузок [18, 19].

Проведен также микроструктурный анализ с применением метода сканирующей электронной микроскопии поверхности расслоения образцов из стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 после испытания на сжатие при температуре 20 °С.

При подготовке к микроструктурным исследованиям образцы расслаивали между слоями ткани на две части по образовавшейся после испытания на сжатие трещине. Далее полученные поверхности приклеивали токопроводящим клеем к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа и сушили при комнатной температуре до полного отверждения клея. Для выявления тонкой структуры материала образцы подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (Jeol). Для увеличения электропроводимости, необходимой при исследованиях стеклопластиков на электронном микроскопе, поверхность образцов металлизировали в вакуумной установке магнетронного распыления Q150R ES.

Подготовленные образцы стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$.

Результаты микроструктурных исследований приведены на рис. 5 и 6.

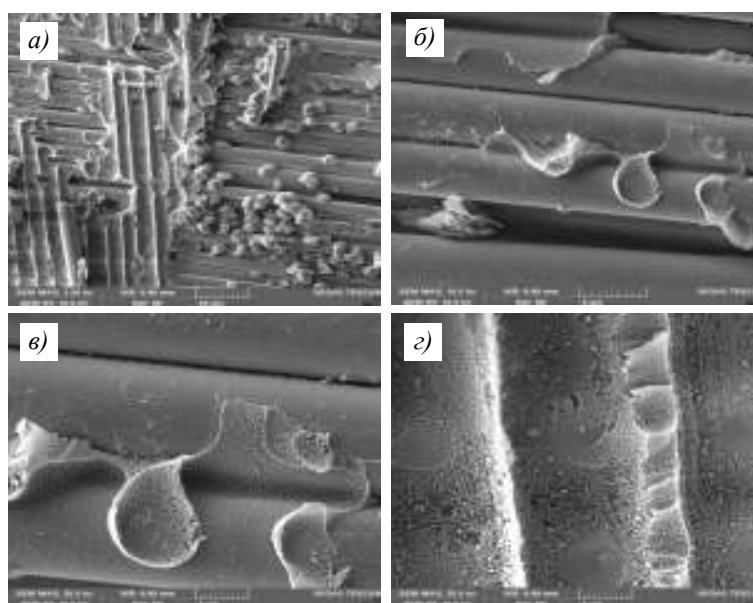


Рис. 5. Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика СТП-97с после испытания на сжатие: *а* – волокна и неоднородная структура матрицы ($\times 2000$); *б*, *в* – пленка матрицы на поверхности волокон (*б* – $\times 10000$; *в* – $\times 20000$); *г* – матрица под волокнами ($\times 20000$)

Видно, что в образце стеклопластика СТП-97с происходит неполное совмещение компонентов растворного связующего (рис. 5, *а*). Выявлены две фазы: сплошная с мелкодисперсной структурой и округлая, которая хаотично распределена в объеме композита. Расслоение материала в основном проходит по адгезионному механизму, т. е. по границе раздела «волокно–матрица». Полимерная матрица частично заполняет пространство между стеклянными волокнами (рис. 5, *б*, *в*). На поверхности стеклянных волокон практически отсутствует полимерная пленка.

Разрушение стеклопластика ВПС-72 после испытания на сжатие происходит по смешанному механизму (рис. 6). Расплавное связующее проникает в пространство между стеклянными волокнами и заполняет его (рис. 6, *а–в*). При разрушении композита матрица между волокнами фрагментируется и образуются разнонаправленные торсионы различного размера. Микрофазовая структура матрицы однородная с мелкодисперсной структурой (рис. 6, *г*) [20, 21].

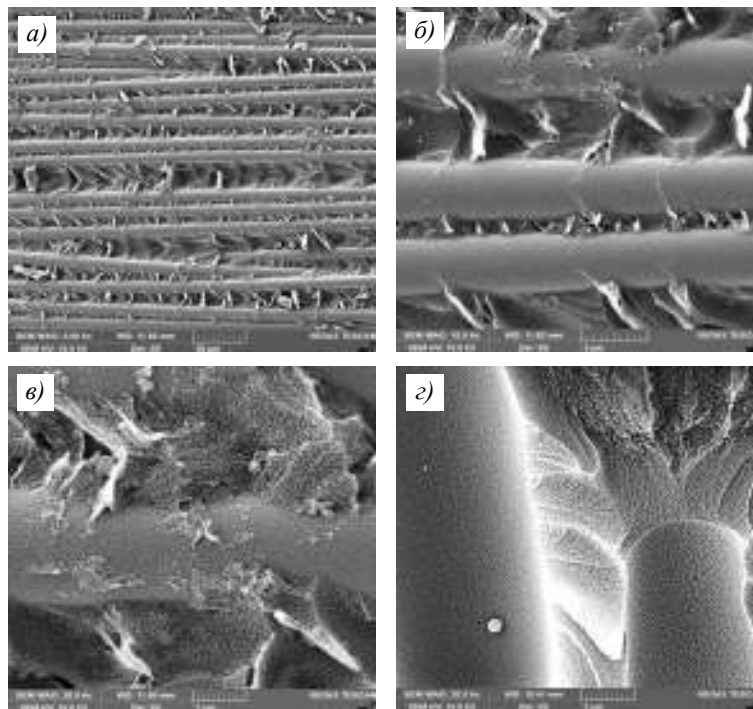


Рис. 6. Микроструктура стеклопластика ВПС-72: а, б – торсионное разрушение матрицы между волокнами (а – $\times 2000$; б – $\times 10000$); в – граница раздела «волокно–матрица» ($\times 20000$); г – матрица под волокнами ($\times 20000$)

Физико-механические характеристики стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств* для стеклопластика	
		СТП-97с	ВПС-72
Предел прочности при растяжении, МПа	20	<u>320–355</u> 336	<u>420–540</u> 500
	320	<u>150–290</u> 228	<u>340–500</u> 455
Предел прочности при сжатии, МПа	20	<u>170–185</u> 177	<u>315–560</u> 420
	320	<u>130–200</u> 156	<u>240–350</u> 300
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>520–620</u> 572	<u>610–870</u> 780
	320	<u>335–435</u> 399	<u>440–670</u> 590

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

Из представленных в табл. 3 данных видно, что наличие большего количества дефектов в виде пор в стеклопластике СТП-97с оказывает существенное влияние на прочностные характеристики композита, снижая их уровень до 57 % (в сравнении со стеклопластиком ВПС-72). Одной из важнейших характеристик ПКМ остается зависимость их механических свойств от температуры и длительности ее воздействия. По результатам проведенных испытаний определено, что механические характеристики образцов стеклопластиков при температуре 320 °С (выдержка 30 мин) остаются на высоком уровне – сохранение значений свойств составляет в среднем 77 %.

Проведено определение температуры стеклования связующего в составе стеклопластиков методом динамического механического анализа, а также дана оценка водо- и влагопоглощения. На рис. 7 представлены результаты исследования температуры стеклования связующего в составе стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72.

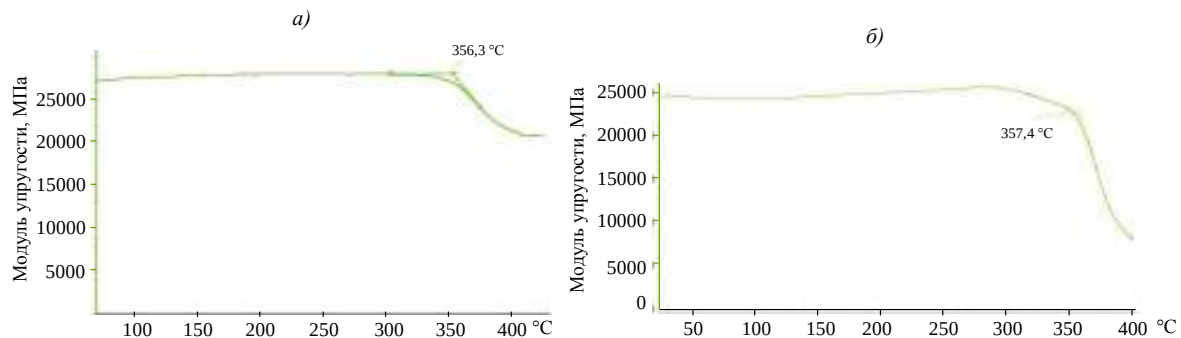


Рис. 7. Температура стеклования связующего в составе стеклопластиков СТП-97с (а) и ВПС-72 (б)

Из представленных результатов следует отметить высокие значения температуры стеклования образцов стеклопластиков – в среднем 357 °С, что дает возможность рекомендовать данные материалы для работы в условиях повышенных температур – вплоть до 320 °С.

На рис. 8 представлены результаты оценки влаго- и водопоглощения образцов из стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72.

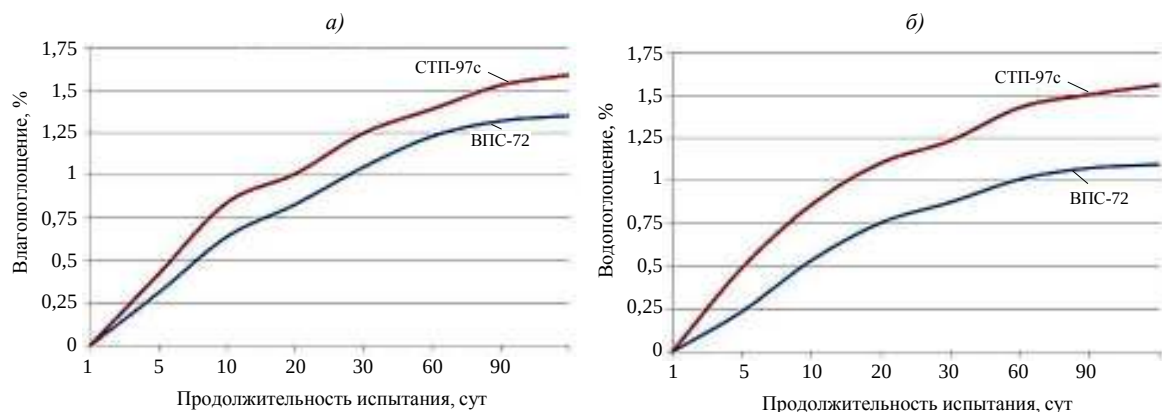


Рис. 8. Диаграммы влаго- (а) и водопоглощения (б) образцов стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72

Значения влаго- и водопоглощения стеклопластика на основе связующего СП-97С увеличиваются равномерно и не выходят на плато при увеличении массы до 1,59–3,12 % в течение 3 мес (90 сут), что свидетельствует о высокой пористости материала.

Значения влаго- и водопоглощения стеклопластика на основе связующего ВС-51 также увеличиваются равномерно и выходят на плато при увеличении массы до 1,35–2,19 %.

Установлено, что влаго- и водопоглощение стеклопластика на основе связующего СП-97С почти в 1,5 раза больше, чем у стеклопластика на основе связующего ВС-51.

На основании полученных результатов исследований и оценки влаго- и водопоглощения стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного типа СП-97С и расплавного типа ВС-51 в течение 1 мес установлено, что стеклопластик на

основе растворного связующего СП-97С более чувствителен к воздействию влаги и имеет повышенные значения влаго- (1,59 %) и водопоглощения (3,12 %) в сравнении со стеклопластиком на основе расплавного связующего ВС-51 (влагопоглощение составляет 1,35 %, водопоглощение: 2,19 %), что напрямую связано с наличием пор и пустот в материале на основе растворного связующего (пористость ~10 %).

Заключения

По результатам проведенных работ установлено, что стеклопластик ВПС-72 на основе связующего ВС-51, получаемый по расплавной технологии с полимеризационным типом отверждения, превосходит по физико-механическим характеристикам в 2 раза стеклопластик СТП-97с на основе связующего СП-97С, получаемый по растворной технологии с поликонденсационным типом отверждения.

Определено, что сохранение механических свойств образцов из стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 при температуре испытания 320 °С находится на одном уровне и составляет в среднем 77 %, а температура стеклования находится в одном температурном интервале (356–357 °С), что свидетельствует о работоспособности данных материалов при температурах до 300–320 °С.

Исследование водо- и влагопоглощения стеклопластиков в течение 3 мес показало, что стеклопластик на основе растворного связующего СП-97С более чувствителен к воздействию влаги и имеет повышенные значения влаго- (1,59 %) и водопоглощения (3,12 %) в сравнении со значениями для стеклопластика на основе расплавного связующего ВС-51 (1,35 и 2,19 % соответственно), что связано с наличием пор и пустот в материале на основе растворного связующего.

Благодарности

Авторский коллектив выражает благодарность за проведенные исследования и консультации инженеру 2 категории НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ М.Э. Рабкевич.

Список источников

1. 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.
2. Крамарев Д.В. Композиционные материалы на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. 137 с.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-344-348.
4. Жаринов М.А., Петрова А.П., Бабчук И.В., Ахмадиева К.Р. Теплостойкие полиимидные конструкционные клеи // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 4. С. 2–8.
5. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. С. 5–7.
6. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
7. Стеклотекстолиты и другие конструкционные пластики: сб. статей / под ред. Я.Д. Аврасина. М.: Оборонгиз, 1960. 169 с.
8. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 381 с.
9. Раскутин А.Е., Соколов И.И., Шульдешова П.М., Куцевич К.Е., Гуляев И.Н. Конструкционные углепластики, стеклопластики и органопластики для высоко- и средненагруженных конструкций // Сб. тез. докл. XX Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: ОНПП «Технология, 2013. С. 67–69.

10. Колпачков Е.Д., Вавилова М.И., Курносов А.О., Гуняева А.Г. Стеклопластики на основе термореактивных полиимидных связующих // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». М.: ВИАМ, 2020. С. 31–41. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1294.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
11. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
12. Курносов А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полиимидных связующих // Вопросы материаловедения. 2016. № 4. С. 50–62.
13. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. / под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 1. 448 с.
14. Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2016. 23 с.
15. 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.
16. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционно-волоконистых материалов. Пермь, 1974. С. 36–38.
17. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
18. 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.
19. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
20. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в термореактивных связующих в матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал Химического общества им. Д.И. Менделеева. 2010. № 1. С. 67–78.
21. Деев И.С., Старцев В.О., Никишин Е.Ф. Фрактографический анализ углепластика КМУ-4л после 12 лет экспозиции на внешней поверхности международной космической станции и последующих испытаний на изгиб // Вопросы материаловедения. 2015. № 3 (83). С. 140–149.

References

1. 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.
2. Kramarev D.V. Composite materials based on thermoplastic polyimide and polyaramid fabric: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: Mendeleev Russian Chemical Technical University, 2018, 137 p.
3. Raskutin A.E. Development strategy of polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. Zharinov M.A., Petrova A.P., Babchuk I.V., Akhmadieva K.R. Heat-resistant polyimide structural adhesives. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 4, pp. 2–8.
5. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. Polymer composite materials (part 1): textbook. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2013, pp. 5–7.
6. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmadieva K.R., Zelenina I.V. Features and properties of solvent-free PMR-type polyimide resin. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
7. Fiberglass and other structural plastics: collection of articles. Ed. Ya.D. Avrasin. Moscow: Oborongiz, 1960, 169 p.
8. Korshak V.V. Heat resistant polymers. Moscow: Nauka, 1969, 381 p.

9. Raskutin A.E., Sokolov I.I., Shuldeshova P.M., Kutsevich K.E., Gulyaev I.N. Structural carbon plastics, fiberglass and organoplastics for high- and medium-loaded structures. Report of XX Int. sci.-tech. conf. "Designs and technologies for the production of products from non-metallic materials". Obninsk: ONPP Tekhnologiya, 2013, pp. 67–69.
10. Kolpachkov E.D., Vavilova M.I., Kurnosov A.O., Gunyaeva A.G. Glass-reinforced plastics based on thermosetting polyimide binders. Materials of All-Rus. sci.-tech. conf. "Polymer composite materials of a new generation for civil industries". Moscow: VIAM, 2020, pp. 31–41. Available at: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1294.pdf> (accessed: December 4, 2021).
11. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). Trudy VIAM, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 4, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
12. Kurnosov A.O., Raskutin A.E., Mukhametov R.R., Melnikov D.A. Polymer composite materials based on thermosetting polyimide binders. Voprosy materialovedeniya, 2016, no. 4, pp. 50–62.
13. Handbook of composite materials: in 2 books. Ed. J. Lubin. Moscow: Mashinostroenie, 1988, book. 1, 448 p.
14. Veshkin E.A. Technologies of autoclave-free molding of low-porous polymer composite materials and large-sized structures from them: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2016, 23 p.
15. 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.
16. Tsyplakov O.G. Scientific bases of technology of composite-fibrous materials. Perm, 1974, pp. 36–38.
17. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. Vestnik Rossiyskoy akademii nauk, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
18. 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.
19. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatics influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
20. Kobets L.P., Deev I.S. Structure formation in thermosetting binders in matrices of composite materials based on them. Mendeleev Russian Chemical Journal of the Chemical Society, 2010, no. 1, pp. 67–78.
21. Deev I.S., Startsev V.O., Nikishin E.F. Fractographic analysis of KMU-4L carbon fiber after 12 years of exposure to the outer surface of the International Space Station and subsequent bending tests. Voprosy materialovedeniya, 2015, no. 3 (83), pp. 140–149.

Информация об авторах

Курносков Артем Олегович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петрова Алефтина Петровна, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Славин Андрей Вячеславович, начальник Научно-исследовательского отделения, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вавилова Мария Ивановна, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Artem O. Kurnosov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleftina P. Petrova, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM

Andrey V. Slavin, Head of Scientific-Research Bureau, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maria I. Vavilova, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 05.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.08.2022.
The article was submitted 05.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 11.08.2022.

Научная статья

УДК 541.64:539.24

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-55-65

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОПЛАСТИКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТКАНИ ИЗ АРАМИДНОГО ВОЛОКНА МАРКИ РУСАР-НТ И РАСПЛАВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Г.С. Кулагина¹, Г.Ф. Железина¹, П.М. Шульдешова¹, Е.В. Куршев¹

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

Аннотация. Рассмотрена и проанализирована микроструктура органоластика (органотекстолита) на основе арамидной ткани, выполненной из волокна третьего поколения марки Русар-НТ, и расплавно-эпоксидного связующего, модифицированного термoplastом – полисульфоном. Определены физико-механические свойства органоластика. Установлено, что исследуемый органоластик по своим прочностным характеристикам и водостойкости превосходит своих предшественников – органоластики на основе арамидных волокон первого и второго поколений.

Ключевые слова: арамидное волокно Русар-НТ, арамидная ткань, расплавно-эпоксидное связующее, микроструктура, физико-механические свойства

Для цитирования: Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Шульдешова П.М., Куршев Е.В. Структура и физико-механические свойства органоластика нового поколения на основе ткани из арамидного волокна марки Русар-НТ и расплавно-эпоксидного связующего // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-55-65.

Scientific article

STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF A NEW GENERATION ORGANOPLASTIC BASED ON RUSAR-NT BRAND ARAMID FIBER FABRIC AND MELT BINDER

G.S. Kulagina¹, G.F. Zhelezina¹, P.M. Shuldeshova¹, E.V. Kurshev¹

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

Abstract. Considered and analyzes the microstructure of an organoplastic (organotextolite) based on an aramid fabric, made from a third-generation fiber of the Rusar-NT brand, and a melted epoxy binder modified with a thermoplastic – polysulfone. The physico-mechanical properties of organoplastics are determined. It has been established that the studied organoplastic in terms of its strength characteristics and water resistance surpasses its predecessors – organoplastics based on aramid fibers of the first and second generation.

Keywords: aramid fiber Rusar-NT, aramid fabric, melt binder, microstructure, physical and mechanical properties

For citation: Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Shuldeshova P.M., Kurshev E.V. Structure and physical-mechanical properties of a new generation organoplastic based on Rusar-NT brand aramid fiber fabric and melt binder. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-55-65.

Введение

Органопластики на основе высокопрочных арамидных волокон относятся к классу конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Среди ПКМ авиационного назначения они являются самыми легкими и предназначены для изготовления конструкций, подвергающихся интенсивным виброакустическим, эрозийным и ударным воздействиям. Арамидные органопластики способны сохранять высокий уровень прочности конструкции даже при наличии локальных механических повреждений, могут использоваться как самостоятельные материалы, так и в составе гибридных конструкций в сочетании с другими композитами (например, стекло- или углепластиковыми) [1–11] или металлическими сплавами [12, 13].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны и внедрены в авиационную промышленность органопластики марок Органит 10Т, Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М)-Рус, ВКО-19, ВКО-2ТБ, ВКО-20 и др. [1, 10]. Эти материалы имеют в своем составе тканый армирующий наполнитель различной текстильной структуры из арамидных волокон первого (торговая марка СВМ) и второго поколений (торговая марка Руслан).

Совершенствование свойств арамидных органопластиков с целью повышения их эксплуатационных характеристик и устойчивости к воздействию воды и влаги осуществляется за счет применения высокопрочных, устойчивых к влаге арамидных волокон третьего поколения (торговая марка Русар-НТ), а также расплавных связующих для получения препрегов органопластиков, позволяющих по сравнению с растворным связующим обеспечить равномерность наноса при изготовлении препрега и снизить пористость и дефектность полимерной матрицы в композиционном материале [14, 15]. Волокно Русар-НТ имеет нейтральную реакцию водной вытяжки сразу после изготовления и не требует дополнительной операции по нейтрализации. Прочность нити в микропластике составляет 5000–6000 МПа, модуль упругости 160–175 ГПа [16].

Ранее был разработан новый однонаправленный органопластик марки ВКО-24 на основе жгута с линейной плотностью 600 текс из нитей Русар-НТ (58,8 текс) и расплавного эпоксидного связующего. Однонаправленный органопластик изготовлен методом выкладки препрега и обладает следующими характеристиками: плотность 1,38 г/см³, прочность при растяжении 2060 МПа, модуль упругости 101 ГПа, водопоглощение 1,1 %. В работе [17] проведены исследования микроструктуры органопластика, выявлены особенности формирования структуры полимерной матрицы в процессе отверждения связующего в присутствии арамидного наполнителя с высокоэнергетической поверхностью, установлен характер разрушения волокон и полимерной матрицы при одноосном растяжении материала.

В данной работе представлен органопластик (органотекстолит) марки ВКО-25, в состав которого входят армирующий наполнитель – ткань из волокна Русар-НТ, а также расплавное эпоксидное связующее в качестве полимерной матрицы, представляющее собой многокомпонентную систему, включающую термопласт (полисульфон).

Цель данной работы – исследование структуры и определение физико-механических свойств органопластика.

Материалы и методы

Для изготовления органопластика применяли армирующий наполнитель – ткань на основе нейтрального арамидного волокна марки Русар-НТ. Ткань выполнена из комплексной нити линейной плотности 14,3 текс, переплетение – атлас 3/2. Свойства арамидного наполнителя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства ткани на основе арамидного волокна Русар-НТ

Свойства	Средние значения свойств
Линейная плотность комплексной нити, текс	14,3
Поверхностная плотность ткани, г/м ²	92,8
Количество нитей на 10 см:	
основа	301
уток	281
Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50×200 мм, Н:	
основа	2880
уток	4120
Удлинение при разрыве полоски ткани размером 50×200 мм, %:	
основа	4,1
уток	2,8

В качестве полимерного связующего в данной работе использовано расплавное связующее, представляющее собой композицию из эпоксидных олигомеров и модификатора – полисульфона. Свойства связующего представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства расплавного связующего

Свойства	Средние значения свойств
Кажущаяся вязкость по Брукфильду, Па·с, при температуре 70±1 °С	87,3
Время гелеобразования по гелтаймеру, мин, связующего при температуре 110±2 °С	48
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	157

Препрег органопластика изготавливали путем пропитки наполнителя (арамидной ткани) расплавом связующего на пропиточной установке. Предварительно армирующий наполнитель в виде рулонов сушили в термошкафу при температуре 100 °С в течение 6 ч.

Формование плит органопластиков проводили в автоклаве при максимальной температуре 140 °С и давлении 0,6 МПа. Сборку пакета для формования осуществляли послойной выкладкой заготовок препрега размером 300×300 мм в 10 слоев с укладкой 0 градусов вдоль направления волокна. Образцы органопластика для испытаний изготавливали из отформованных плит на отрезном станке с водяным охлаждением.

Температуру стеклования определяли методом динамического механического анализа (ДМА). Реакционную способность связующего определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при динамическом нагреве со скоростью 10 °С/мин в воздушной среде.

Физико-механические испытания образцов органопластика на растяжение проводили согласно ГОСТ Р 56785–2015. Определение упруго-прочностных свойств при изгибе осуществляли по ГОСТ Р 56810–2015. Ударную вязкость по Шарпи определяли с помощью маятникового копра для образцов без надреза в соответствии с ГОСТ 4647–2015.

Физические свойства образцов органопластика определяли в соответствии со следующей нормативной документацией: по ГОСТ 15139–69 плотность, по ММ 1.2.039–2005 – толщину монослоя, по ГОСТ 4650–80 – водопоглощение.

Для выявления микроструктуры образцы органопластика расслаивали между слоями и исследовали две поверхности. Образцы подвергали ионно-плазменному

травлению в течение 20 мин, затем с помощью вакуумной установки для магнетронного напыления наносили слой золота толщиной 20 нм.

Исследование микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов по методике, описанной в работах [18, 19].

Лабораторные климатические испытания по определению стойкости органопластика к действию влаги (влагопоглощение) при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 98 % проводили по ГОСТ 12020–2018, а при температуре 60 °С и влажности 85 % – по ГОСТ 9.707–81.

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

Результаты и обсуждение

Препрег для изготовления органопластика на основе армирующего тканого наполнителя из арамидного волокна Русар-НТ и расплавного эпоксидно-полисульфонового связующего характеризуется следующими свойствами: поверхностная плотность препрега составляет 187 г/м^2 , массовая доля связующего 47 %. По данным ДСК показано, что при нагреве со скоростью 10 °С/мин активная реакция отверждения связующего начинается с температуры ~ 140 °С как в составе препрега, так и в исходном состоянии. Тепловой эффект реакции отверждения связующего в исходном состоянии и в препреге (ΔH) составляет ~ 430 Дж/г (из расчета на 100%-ное содержание связующего). Исходя из этого можно предположить, что присутствие арамидного наполнителя не оказывает влияния на реакционную способность эпоксидных олигомеров в составе связующего.

Образцы органопластика, изготовленные автоклавным формованием из препрега (10 слоев), имеют содержание связующего 45–47 % (по массе). Толщина монослоя составляет 0,12 мм, плотность органопластика 1350 кг/м^3 .

Получены и проанализированы микрофотографии структуры двух поверхностей расслоения органопластика: одна поверхность содержит преимущественно полимерную матрицу, вторая – наполнитель. На рис. 1 представлены микрофотографии исследуемых поверхностей расслоения. Диаметр волокон, входящих в структуру тканого наполнителя в органопластике, составляет 15 мкм.

По своей химической природе волокно Русар-НТ представляет ароматический сополиамид, синтезируемый из следующих мономеров: дихлорангидрида терефталевой кислоты, диаминобензимидазола, хлор-п-фенилендиамина. Надмолекулярная структура полимера в волокне представляет собой выстроенные вдоль оси волокна кристаллические фибриллярные образования. Микроструктура поверхности исходного волокна Русар-НТ описана в работе [17]. Показано, что поверхность волокна преимущественно гладкая, однако присутствуют дефектные области в виде микротрещин и отслаивания микрофибрилл. Отмечено, что структура поверхностного слоя волокна отличается от его внутренней структуры. В работе [20] показано, что волокно Русар-НТ характеризуется довольно высоким значением полярной составляющей поверхностной энергии, что предполагает его хорошую смачиваемость эпоксидными олигомерами.

На микрофотографиях (рис. 1) видно, что в процессе расслоения органопластика происходит разрушение по границе раздела «волокно–матрица» и полимерной матрицы в прослойках между волокнами. Кроме того, видно, что в поверхностном слое арамидных волокон наблюдается отщепление микрофибриллярных структур и их вырывание. Это свидетельствует о формировании межфазного слоя особой структуры на границе раздела «арамидное волокно–полимерная матрица», образованного, по-видимому, за счет сил межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз, а также

адсорбции и диффузии частей макромолекул связующего внутрь структуры волокна в областях дефектов поверхностного слоя.

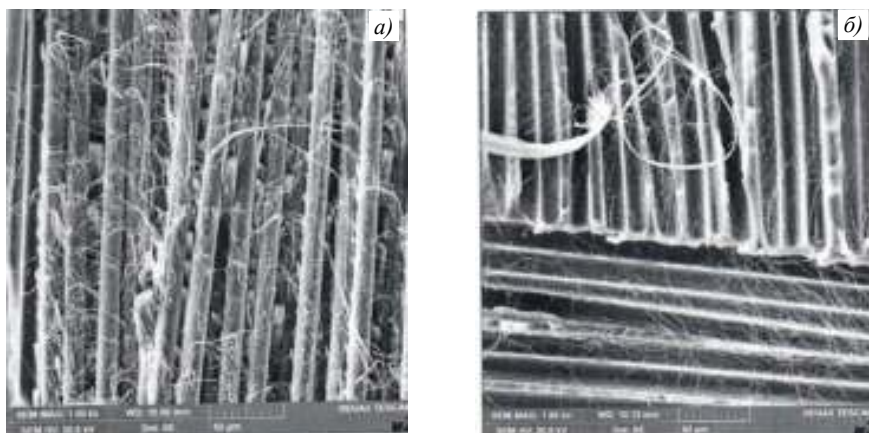


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей расслоения образца органопластика на основе ткани Русар-НТ с преимущественным содержанием арамидного наполнителя (а) и полимерной матрицы (б)

На рис. 2 более четко при большем увеличении показана структура прослоек полимерной матрицы, расположенной между волокнами. На микрофотографиях видно, что полимерная матрица имеет включения сферической формы. Более детально ее структура изображена на рис. 3. Объемная доля дисперсной фазы составляет ~5 %.

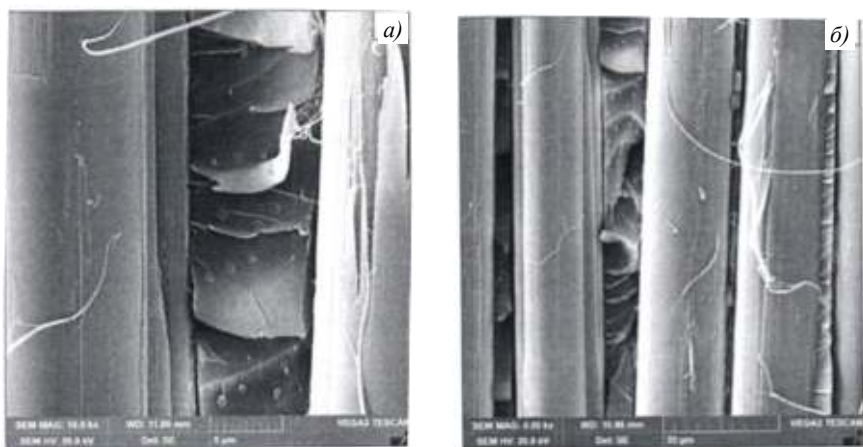


Рис. 2. Микрофотографии поверхности расслоения образца органопластика на основе ткани Русар-НТ при различном увеличении

На основании научно-технических литературных данных, касающихся поведения смесей эпоксидных олигомеров и термопластов, можно констатировать, что структурообразование в таких системах основано на фазовых превращениях, вызванных химическими реакциями в отверждающейся композиции. В результате реакций отверждения эпоксидных компонентов в полимерной системе происходят изменения, выраженные в увеличении молекулярной массы реакционноспособных полимеров и образовании пространственной сетки химических связей, что приводит к изменению фазового состояния исходной композиции. Механизм структурообразования будет определяться термодинамическими характеристиками системы, а также трансляционной подвижностью

макромолекул термопласта, растворенного в эпоксидном олигомере и в пространственно-сшитом эпоксидном полимере на разных стадиях химической реакции отверждения [21, 22].

В данном случае анализ микрофотографий полимерной матрицы показал (рис. 3), что процесс отверждения многокомпонентной эпоксидной композиции, включающей полисульфон, характеризуется фазовым распадом с образованием дисперсных частиц размером от 0,2 до 3,5 мкм и вторичным фазовым распадом. Такая картина свойственна для множества систем, содержащих эпоксидный полимер и термопласт [23–26].

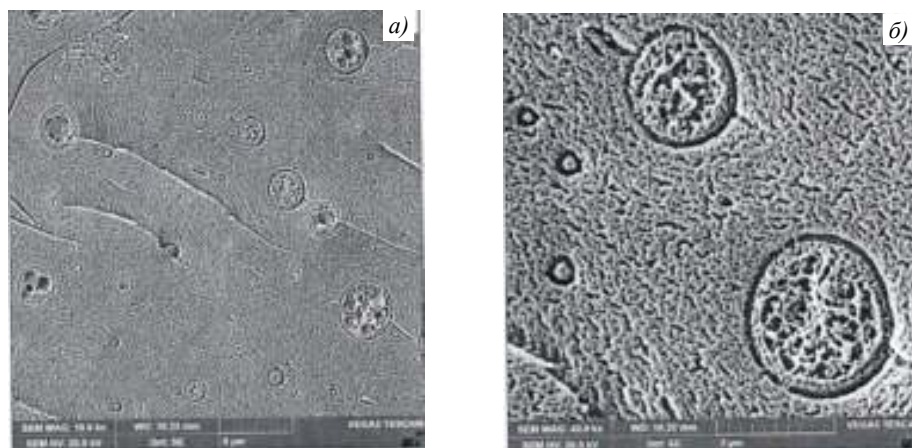


Рис. 3. Микрофотографии структуры полимерной матрицы образца органопластика на основе ткани Русар-НТ при различном увеличении

Таким образом, можно видеть, что полимерная матрица в отвержденном состоянии в составе органопластика характеризуется двухфазной структурой, свойственной эпоксидным полимерам, модифицированным термопластами или каучуками. Состав, фазовая структура полимерной матрицы, уровень ее адгезии на границе раздела фаз «арамидный наполнитель–полимерная матрица» и взаимодействие с наполнителем будут определять физико-механические свойства материала. Следует ожидать, что присутствие термопластичного модификатора и малый размер дисперсных включений в структуре полимерной матрицы позволят выявить положительное влияние такой модификации на ее механические свойства. Температура стеклования полимерной матрицы в составе органопластика составляет 157 °С.

В данной работе определены физико-механические свойства органопластика на основе ткани Русар-НТ (прочность при растяжении и изгибе, ударная вязкость). Испытания проводили при температурах 20 и 80 °С. Результаты приведены в табл. 3. Видно, что механические свойства (прочность при растяжении и изгибе, ударная вязкость) имеют высокие значения для арамидных органопластиков [10]. Сравнение характеристик образцов органопластика при температуре 80 °С по сравнению со значениями, полученными при 20 °С, показало сохранение прочности при растяжении более 90 %; сохранение прочности при изгибе – на уровне 80 %. Это связано с тем, что при испытаниях на изгиб полимерная матрица оказывает больший вклад по сравнению с испытаниями на растяжение, в которых определяющее значение имеет арамидный наполнитель. Ударная вязкость при температуре 20 °С составляет 250 кДж/м².

Для прогнозирования возможности применения органопластика в составе элементов конструкций изделий, эксплуатирующихся в условиях с повышенной влажностью, проведены исследования по оценке влагопоглощения органопластика

и изменения прочности при растяжении под воздействием тепла и влаги в камерах повышенной влажности (98 %), тепловлажностного старения (при температуре 60 °С и влажности 85 %) и при выдерживании в воде.

Таблица 3

Физико-механические свойства органопластика на основе ткани Русар-НТ

Свойства	Средние значения свойств
Плотность, кг/м ³	1350
Толщина монослоя, мм	0,12
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре испытания, °С:	
20	915
80	835
Модуль упругости при растяжении, ГПа, при температуре испытания, °С:	
20	41
80	37
Прочность при изгибе, МПа, при температуре испытания, °С:	
20	555
80	445
Модуль упругости при изгибе, ГПа, при температуре испытания, °С:	
20	30
80	24
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² , образцов без надреза при 20 °С	250

Показано, что водопоглощение после выдерживания в воде в течение 90 сут составило 1,07 %, после экспозиции в условиях 98%-ной влажности – 0,55 %, после камеры тепловлажностного старения – 1,25 %. Эти значения свидетельствуют о высоком уровне влагостойкости, сравнимой с влагостойкостью угле- и стеклопластиков. Для аналога исследуемого материала – органопластика на основе клеевой пленки и тканого наполнителя той же структуры, но на основе волокна второго поколения (Руслан) – водопоглощение после выдерживания в воде в течение 90 сут составило 1,5 %, что также не является критичным, так как органопластик показывает хорошее сохранение свойств после воздействия тепла и влаги (не менее 80 %).

Исследовано влияние воздействия тепла и влаги на свойства органопластика при растяжении. Известно, что совместное воздействие воды и тепла может оказывать серьезное влияние на прочностные свойства полимерного композита. В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний образцов органопластика при растяжении. Видно, что экспозиции образцов органопластика в условиях выдерживания в воде, а также в тепловлажностной камере при температуре 60 °С и относительной влажности 85 % в течение 3 мес не привели к значительным изменениям прочностных свойств – установлено сохранение прочности при растяжении на уровне 95 %. При этом следует отметить, что органопластик в условиях экспозиции находился в виде уже нарезанных из плиты образцов с незащищенными торцами.

Таблица 4

**Физико-механические свойства органопластика
после экспозиции в тепловлажностных условиях**

Свойства	Температура испытания, °С	Средние значения свойств в условиях тепловлажностного старения в течение, мес		
		1	2	3
Предел прочности при растяжении (σ_b), МПа	20	900	900	885
	80	845	825	810
Модуль упругости при растяжении (E), ГПа	20	40	–	38
	80	37	–	32

Результаты проведенных исследований показали, что разработанный органопластик может быть рекомендован для изготовления элементов конструкции современной и перспективной авиационной и другой техники, работающей в условиях повышенной влажности.

Заключения

В данной работе методом сканирующей электронной микроскопии выявлена микроструктура нового органопластика на основе арамидной ткани из волокна третьего поколения Русар-НТ и расплавного эпоксидно-полисульфонового связующего. Изучена микроструктура двух поверхностей расслоения – обогащенных полимерным связующим и арамидным наполнителем. Установлено, что полимерная матрица имеет гетерогенную структуру со сферическими фазовыми включениями и характеризуется вторичным фазовым распадом. Показано наличие межфазного слоя особой структуры, формирующегося вблизи высокоэнергетической поверхности арамидного волокна.

Установлено также, что исследуемый органопластик на основе арамидного волокна третьего поколения Русар-НТ по сравнению с аналогом – органопластиком на основе арамидного наполнителя второго поколения – обладает более высокими физико-механическими свойствами (более чем на 10 %) и более низким водопоглощением (не менее чем на 20 %).

По сравнению с органопластиком на основе арамидного наполнителя аналогичной структуры ткани из волокон второго поколения, для которого характерна прочность при растяжении 820 МПа, модуль упругости при растяжении 33,9 ГПа, прочность при изгибе 505 МПа, ударная вязкость 190 кДж/м² [10], для органопластика на основе арамидного волокна третьего поколения Русар-НТ установлено преимущество по физико-механическим свойствам не менее чем на 10 %.

Показано, что воздействие тепла и влаги (температура 60 °С и относительная влажность 85 %) на образцы исследуемого органопластика в течение 3 мес позволяет сохранить высокий уровень прочности при растяжении: ~95 %.

Список источников

1. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2015. Т. 7: Полимерные композиционные материалы. 209 с.
2. Zhang S., Zhao D. Advances in materials science and engineering. Aerospace materials handbook. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2012. 781 p.
3. Singh A.K., Wanhil R.J.H., Prasad N.E. Lightweight ballistic armours for aero-vehicle protection // Aerospace materials and material technologies. 2017. Vol. 2: Aerospace material technologies. P. 541–567.
4. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроитель, 1988. Кн. 1. 448 с.
5. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15.
6. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
7. 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.
8. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.

9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 822 с.
10. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
11. Roberts G.D., Revilock D.M., Binienda W.K. et al. Impact Testing and Analysis of Composites for Aircraft Engine Fan Cases // Journal of Aerospace Engineering. 2002. No. 15. P. 104–110.
12. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М. Исследование возможности повышения стойкости к удару тонколистовых углепластиков за счет плакирования арамидным органопластиком // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
13. Laurens B.V. Development of a new hybrid material (ARALL) for aircraft structures // Industrial & Engineering Chemistry. 1983. No. 22 (3). P. 492–496.
14. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 528 с.
15. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
16. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар-НТ для армирования конструкционных органопластиков // Вопросы материаловедения. 2015. № 1 (81). С. 60–70.
17. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
18. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 4. С. 27–34.
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: 22.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
20. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Чалых А.Е., Будылин Н.Ю., Стоянов О.В., Симонов-Емельянов И.Д. Энергетические параметры поверхности арамидных волокон // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 1. С. 100–103.
21. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е. и др. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон–отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148–1159.
22. Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е. Сравнительные исследования взаимодиффузии и фазовых состояний в смесях эпоксидных олигомеров с полисульфонами и полиэфирсульфонами: сб. статей XIX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». М.: ИФХЭ РАН, 2012. Т. 2. С. 192–195.
23. Min H.S., Kim S.Ch. Fracture toughness of polysulfone/epoxysemi-IPN with morphology spectrum // Polymer Bulletin. 2003. Vol. 42. P. 221–227.
24. Woo E.M., Hsieh H.K. Morphology development in epoxy/polymer systems: thermosetting epoxy micro particles with a thermoplastic shell // Polymer. 1998. Vol. 39. No. 1. P. 7–13.
25. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend // Polymer. 1995. Vol. 36. No. 1. P. 67–71.
26. Шапагин А.В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры–термопласты: дис. ... канд. хим. наук. М., 2004. 163 с.

References

1. Aviation materials: reference book in 13 vols. Ed. E.N. Kablov. 7th ed., add. and rev. Moscow: VIAM, 2015, vol. 7: Polymer composite materials, 209 p.
2. Zhang S., Zhao D. Advances in materials science and engineering. Aerospace materials handbook. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2012, 781 p.
3. Singh A.K., Wanhil R.J.H., Prasad N.E. Lightweight ballistic armours for aero-vehicle protection. Aerospace materials and material technologies, 2017, vol. 2: Aerospace material technologies. pp. 541–567.
4. Reference book on composite materials. Ed. J. Lubin. Moscow: Mashinostroitel, 1988, book 1, 448 p.
5. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. Metally Evrazii, 2012, no. 3, pp. 10–15.
6. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
7. 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.
8. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). Trudy VIAM, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
9. Mikhailin Yu.A. Structural polymeric composite materials. 2nd ed. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013, 822 p.
10. Zhelezina G.F., Gulyaev I.N., Soloveva N.A. Aramide organic plastics of new generation for aviation designs. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
11. Roberts G.D., Revilock D.M., Binienda W.K. et al. Impact Testing and Analysis of Composites for Aircraft Engine Fan Cases. Journal of Aerospace Engineering, 2002, no. 15, pp. 104–110.
12. Zhelezina G.F., Solovieva N.A., Kulagina G.S., Shuldesova P.M. Study of the possibility of increasing the impact resistance of thin-sheeted carbon fiber-reinforced plastics due to cladding with aramid organoplastics. Aviation materials and technologies, 2021, no. 4 (65), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 18, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
13. Laurens B.V. Development of a new hybrid material (ARALL) for aircraft structures. Industrial & Engineering Chemistry, 1983, no. 22 (3), pp. 492–496.
14. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymeric composite materials. Ed. E.N. Kablov. Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, 528 p.
15. Petrova A.P., Mukhametov R.R., Shishimirov M.V., Pavlyuk B.Ph., Starostina I.V. Test methods and researches thermosetting binding for polymeric composite materials (review). Trudy VIAM, 2018, no. 12 (72), paper no. 07. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: May 11, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
16. Zhelezina G.F., Voinov S.I., Chernykh T.E., Chernykh K.Yu. New aramid fibers Rusar-NT for reinforcing structural organoplastics. Voprosy materialovedeniya, 2015, no. 1 (81), pp. 60–70.
17. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
18. Deev I.S., Kobets L.P. Study of the microstructure and microfields of deformations in polymer composites by scanning electron microscopy. Zavodskaya laboratoriya. Material diagnostics, 1999, vol. 65, no. 4, pp. 27–34.
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 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.

20. Pakhomov K.S., Antipov Yu.V., Chalykh A.E., Budylin N.Yu., Stoyanov O.V., Simonov-Emelyanov I.D. Energy parameters of the surface of aramid fibers. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 100–103.
21. Chalykh, A.E., Gerasimov, V.K., Bukhteev, A.E. et al. Compatibility and evolution of the phase structure of mixtures of polysulfone–curing epoxy oligomers, Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser. A, 2003, vol. 45, no. 7, pp. 1148–1159.
22. Budylin N.Yu., Shapagin A.V., Chalykh A.E. Comparative studies of mutual diffusion and phase states in mixtures of epoxy oligomers with polysulfones and polyethersulfones. Articles of XIX All-Rus. conf. "Structure and Dynamics of Molecular Systems". Moscow: IFCHE RAN, 2012, vol. 2, pp. 192–195.
23. Min H.S., Kim S.Ch. Fracture toughness of polysulfone/epoxysemi-IPN with morphology spectrum. Polymer Bulletin, 2003, vol. 42, pp. 221–227.
24. Woo E.M., Hsieh H.K. Morphology development in epoxy/polymer systems: thermosetting epoxy micro particles with a thermoplastic shell. Polymer, 1998, vol. 39, no. 1, pp. 7–13.
25. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend. Polymer, 1995, vol. 36, no. 1, pp. 67–71.
26. Shapagin A.V. Structure formation in systems epoxy oligomers–thermoplastics: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow, 2004, 163 p.

Информация об авторах

Кулагина Галина Серафимовна, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Железина Галина Федоровна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шульдешова Полина Михайловна, инженер-технолог 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Galina S. Kulagina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina F. Zhelezina, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina M. Shuldeshova, First category engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 01.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.07.2022.
The article was submitted 01.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 15.07.2022.

Научная статья

УДК 539.231:669.859:537.622

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОБАЛЬТА НА СВОЙСТВА МАГНИТОВ Pr-Dy-Fe-Co-B И Nd-Dy-Fe-Co-B

Р.А. Валеев¹, Д.В. Королев¹, Р.Б. Моргунов¹, В.П. Пискорский¹

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

Аннотация. Анализ петель магнитного гистерезиса постоянных магнитов Pr-Dy-Fe-Co-B и Nd-Dy-Fe-Co-B с высоким содержанием Co позволяет сделать вывод, что с увеличением содержания кобальта в составе сплава величина коэрцитивной силы H_{cl} значительно уменьшается. Замена Nd на Pr в составе сплава приводит к снижению величины объемной доли основной магнитной фазы $R_2-(FeCo)_{14}B$ в составе спеченных постоянных магнитов, что пропорционально влияет на зависимость величины H_{cl} от содержания Co в материале постоянных магнитов. Данный эффект предположительно связан с разницей скорости диффузии в рассматриваемых материалах.

Ключевые слова: редкоземельные магниты, основная магнитная фаза, остаточная индукция, коэрцитивная сила, скорость диффузии, редкоземельные металлы

Для цитирования: Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Влияние высоких концентраций кобальта на свойства магнитов Pr-Dy-Fe-Co-B и Nd-Dy-Fe-Co-B // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.

Scientific article

THE EFFECT OF HIGH CONCENTRATIONS OF COBALT ON THE PROPERTIES OF MAGNETS Pr-Dy-Fe-Co-B AND Nd-Dy-Fe-Co-B

R.A. Valeev¹, D.V. Korolev¹, R.B. Morgunov¹, 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

Abstract. Analysis of the magnetic hysteresis loops of permanent magnets Pr-Dy-Fe-Co-B and Nd-Dy-Fe-Co-B with a high Co content allows us to conclude that with an increase in the cobalt content in the alloy, the coercive force H_{cl} value decreases significantly. The replacement of Nd with Pr in the alloy composition leads to a decrease in the volume fraction of the main magnetic phase $R_2-(FeCo)_{14}B$ in the composition of sintered permanent magnets, which proportionally affects the dependence of the H_{cl} on the Co content in the permanent magnet material. This effect is presumably related to the difference in the diffusion rate in the materials under consideration.

Keywords: rare earth magnets, main magnetic phase, residual induction, coercive force, diffusion rate, rare earth metals

For citation: Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The effect of high concentrations of cobalt on the properties of magnets Pr-Dy-Fe-Co-B and Nd-Dy-Fe-Co-B. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-66-75.

Введение

Спеченные постоянные магниты сплава RE-TM-B (RE – редкоземельный(е) металл(ы), TM – переходный(е) металл(ы), B – бор) обладают наивысшими значениями

максимального энергетического произведения $(B \cdot H)_{\max}$ [1] среди известных постоянных магнитов. Они находят широкое применение во всех областях промышленности, в том числе в устройствах инерциальной навигации [2–4]. Однако постоянные магниты из данного сплава в его классическом химическом составе NdFeB имеют весьма низкую температуру Кюри. В результате у таких сплавов низкая рабочая температура и резкая зависимость изменения остаточной индукции от температуры, что существенно ограничивает возможности их применения в устройствах, работающих в широком диапазоне температур. Магниты с минимальным изменением магнитных свойств при изменении температуры необходимы для инерциальных навигационных систем. Точность работы таких устройств напрямую зависит от изменения остаточной намагниченности постоянного магнита, используемого в конструкции, где магнитное поле является источником полезного сигнала. Отчасти эту проблему возможно решить путем введения дополнительного вычислительного комплекса для учета погрешности относительно изменения остаточной намагниченности постоянного магнита и корректировки параметров при изменении рабочей температуры. Однако это усложняет конструкцию навигационной системы, увеличивает энергопотребление и ее массогабаритные характеристики. Поэтому одной из задач исследователей и разработчиков является модификация химического состава и технологии изготовления постоянных магнитов данной системы с целью ослабления температурной зависимости магнитных характеристик. Температурная стабильность постоянных магнитов характеризуется, например, температурным коэффициентом индукции (ТКИ), который отражает изменение намагниченности в процентах, нормированное на изменение температуры и измеряемое поэтому в единицах $\%/^{\circ}\text{C}$. Наиболее низкую величину ТКИ имеют магнитотвердые материалы систем Al–Ni–Co–Fe (ЮНДК от англ. AlNiCo) и Fe–Co–Cr–Mo. Например, производимые фирмой AMT Magnet Technology (США) магниты систем AlNiCoFe и FeCoCrMo с ТКИ $(-60 \div +250^{\circ}\text{C}) = 0,0005 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ (FeCoCrMo) – имеют следующие значения магнитных свойств: $B_r = 1,15 \text{ Тл}$, $B_{H_c} = 115\text{--}120 \text{ кА/м}$, $(B \cdot H)_{\max} = 80\text{--}90 \text{ кДж/м}^3$ и $B_r = 1,4\text{--}1,5 \text{ Тл}$, $B_{H_c} = 64\text{--}70 \text{ кА/м}$, $(B \cdot H)_{\max} = 72\text{--}80 \text{ кДж/м}^3$ соответственно (где B_r – величина остаточной индукции; B_{H_c} – коэрцитивная сила по индукции). Однако постоянные магниты таких систем практически исчерпали себя, поскольку имеют низкую величину коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cl}), что предъявляет существенные требования к геометрической форме магнита и к конструкции магнитной системы для использования в приборостроении. Материалы системы Nd–Fe–B обладают высокой коэрцитивной силой, но они изначально имеют самую высокую величину ТКИ, по абсолютной величине равную $0,12 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$. Частичная замена Nd в составе сплава на тяжелые редкоземельные металлы позволяет увеличить величину коэрцитивной силы постоянного магнита за счет их высокой одноионной анизотропии, повышающей поле анизотропии основной магнитной фазы 2-14-1. Легирование кобальтом (частичная замена Fe в химическом составе сплава) позволяет повысить температуру Кюри и снизить температурную зависимость остаточной намагниченности. При этом недопустимо снижается значение остаточной индукции, а усложнение химического состава влечет за собой увеличение количества возможных второстепенных фаз, образующихся при кристаллизации из расплава [5]. При замене неодима на празеодим практически полностью исчезают фазы, принадлежащие гомологическому ряду $R_{n+1}(\text{Fe}, \text{Co})_{3n+5}\text{B}_{2n}$ ($n = 0\text{--}\infty$) [5]. В работе [6] представлены магнитные свойства спеченных материалов состава $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x)_{10-14}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{\text{ост}}\text{B}_{7-15}$ ($y \leq 0,34$) и их фазовый состав. Величина поля анизотропии H_A при температуре 293 К в материале $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ уменьшается с 6800 ($x = 0 \text{ } \%$ (атомн.)) до 4800 кА/м при $x = 13 \text{ } \%$ (атомн.), а далее начинает возрастать [7]. Величина H_{cl} изменяется от 648 (для материала $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$) до 496 кА/м (для материала $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{62,5}\text{Co}_{16}\text{Al}_1\text{B}_{5,5}$) [8]. Коэрцитивная сила постоянных магнитов системы

$\text{Nd}_{16,5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{76,5}\text{B}_7$ при температуре 300 К уменьшается с 800 (при $x = 0$ % (атомн.)) до величины немного меньше 800 кА/м (при $x = 0,4$ % (атомн.)) [9].

Для постоянных магнитов состава $(\text{Nd}_{0,88}\text{Dy}_{0,12})_{16}(\text{Fe}_{0,93}\text{Co}_{0,07})_{76,5}\text{B}_{7,5}$, исследованных при температуре 150 °С, получено значение коэрцитивной силы 418 кА/м, а для состава $(\text{Nd}_{0,87}\text{Dy}_{0,13})_{15,5}(\text{Fe}_{82}\text{Co}_{0,18})_{74}\text{Al}_3\text{B}_{7,5}$: 176 кА/м [10].

Следует отметить, что детальных исследований влияния замены неодима на празеодим и легирования кобальтом на фазовый состав и магнитные свойства с измерением их температурных зависимостей в широком диапазоне температур не проводилось. Из рассмотренных ранее научно-технических литературных данных можно заключить, что деградация свойств (в частности, коэрцитивной силы) при легировании кобальтом сплава для изготовления спеченных магнитов системы с редкоземельным металлом неодимом происходит быстрее, чем с редкоземельным металлом празеодимом. Поэтому цель данной работы – исследование спеченных магнитотвердых материалов систем Pr-Dy-Fe-Co-B и Nd-Dy-Fe-Co-B при больших концентрациях кобальта (до 34 атомн. долей по степени замещения Fe) и определение влияния легких редкоземельных металлов на фазовый состав и магнитные свойства материалов, в том числе на их температурное поведение.

Материалы и методы

В представленной работе исследованы магнитотвердые материалы следующего состава, % (атомн.): $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x)_{12-17}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{\text{ост}}\text{B}_{5-11}$ (где $x = 0,18-0,58$; $y = 0,15-0,50$). Сплавы выплавлены в вакуумной индукционной печи по обычной методике. Слитки дробили до размера <630 мкм в инертной атмосфере (азот). Тонкий помол проводили в центробежно-планетарной мельнице САНД-1 в среде хладона 113 (формула $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ по ГОСТ 23844–79, температура кипения 47,5 °С). Заготовки магнитов в виде призм прессовали в поперечном магнитном поле с коэрцитивной силой 800 кА/м методом влажного прессования, которое применяли, поскольку оно облегчает ориентацию порошка в магнитном поле при прессовании. Спекание проводили в вакуумной печи сопротивления СНВЭ 1.3.1/16ИЗ при температуре 1100–1150 °С в течение 1 ч. Величину ТКИ измеряли в открытой магнитной цепи в области температур 0–100 °С с точностью не менее чем $\pm 0,005$ %/°С. Кривые размагничивания при комнатной температуре измеряли на установке MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH. Анализ локального химического состава фаз проводили методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на аппарате SUPERPROB-733 (JCMSA-733, фирма Jeol, Япония). Метод заключался в регистрации энергии отраженных электронов, которая зависит от их взаимодействия с поверхностью, и эта энергия различна для фаз разного типа при выполнении измерений в сканирующем электронном микроскопе. Поэтому появляется возможность картирования различных участков образца и выявления фаз, различающихся на изображении глубиной черно-белого контраста. Локальность такого анализа составляла 1 мкм, глубина анализа 1 мкм. Более подробно методика МРСА описана в работах [4–7].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» ФГУП «ВИАМ».

Результаты и обсуждение

Зависимость величины объемного содержания основной тетрагональной магнитной фазы 2-14-1 (фаза А) от содержания кобальта в спеченном материале представлена на рис. 1 для магнитов на основе празеодима и неодима. Видно, что с увеличением концентрации кобальта в магнитах на основе празеодима до $y \approx 0,9$ атомн. долей содержание основной магнитной фазы А уменьшается с 90 до 70 % (объемн.). У магнитов

на основе неодима это снижение происходит значительно быстрее. При содержании кобальта 0,45 атомн. долей количество фазы А становится равным 0 (рис. 1).

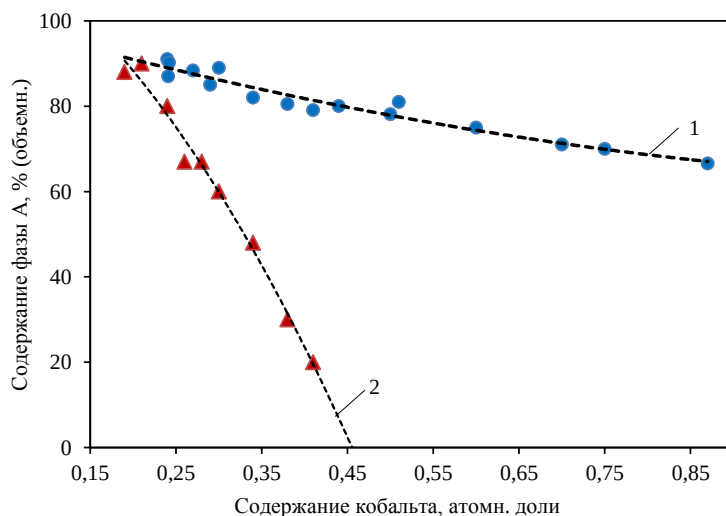


Рис. 1. Зависимость содержания основной магнитной фазы А в спеченных материалах составов $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x)_{12-17}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{\text{ост}}\text{B}_{5-11}$ (1; $x = 0,18-0,58$) и $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{77}\text{B}_8$ (2; $x = 0,50-0,30$)

Результаты МРСА для некоторых спеченных материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав спеченных материалов системы Pr-Dy-Fe-Co-B

Условный номер образца	Состав спеченного материала, атомн. доли	Фаза	Состав фаз, атомн. доли
1	$(\text{Pr}_{0,82}\text{Dy}_{0,18})_{12}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_{80}\text{B}_8$	A R ₃ F	$(\text{Pr}_{0,80}\text{Dy}_{0,20})_2(\text{Fe}_{0,88}\text{Co}_{0,12})_{14}\text{B}$ $\text{Pr}_3(\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82})$
2	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{79}\text{B}_8$	A RF ₂ R ₃ F RF ₃	$(\text{Pr}_{0,38}\text{Dy}_{0,62})_2(\text{Fe}_{0,83}\text{Co}_{0,17})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,71}\text{Dy}_{0,29})(\text{Fe}_{0,49}\text{Co}_{0,51})_2$ $\text{Pr}_3(\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80})$ $(\text{Pr}_{0,58}\text{Dy}_{0,42})(\text{Fe}_{0,82}\text{Co}_{0,18})_3$
3	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{12}(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,23})_{80}\text{B}_8$	A RF ₃ R ₃ F R ₄ F ₃	$(\text{Pr}_{0,48}\text{Dy}_{0,52})_2(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,75}\text{Dy}_{0,25})(\text{Fe}_{0,68}\text{Co}_{0,32})_3$ $(\text{Pr}_{0,70}\text{Dy}_{0,30})_3(\text{Fe}_{0,64}\text{Co}_{0,36})$ $(\text{Pr}_{0,98}\text{Dy}_{0,02})_4(\text{Fe}_{0,39}\text{Co}_{0,61})_3$
4	$(\text{Pr}_{0,65}\text{Dy}_{0,35})_{13}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{79}\text{B}_8$	A RF ₂ B ₂	$(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_2(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,22})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,90}\text{Dy}_{0,10})_1(\text{Fe}_{0,43}\text{Co}_{0,57})_2\text{B}_2$
5	$(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,58})_{13}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{79}\text{B}_8$	A RF ₂ B ₂	$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,69})_2(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,73}\text{Dy}_{0,27})_1(\text{Fe}_{0,48}\text{Co}_{0,52})_2\text{B}_2$
6	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{76}\text{B}_{11}$	A RF ₃ RF ₂	$(\text{Pr}_{0,45}\text{Dy}_{0,55})_2(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,22})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,58})(\text{Fe}_{0,54}\text{Co}_{0,46})_3$ $(\text{Pr}_{0,74}\text{Dy}_{0,26})(\text{Fe}_{0,44}\text{Co}_{0,56})_2$
7	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13}(\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27})_{79}\text{B}_8$	A RF ₄ B RF ₂ B ₂	$(\text{Pr}_{0,38}\text{Dy}_{0,62})_2(\text{Fe}_{0,77}\text{Co}_{0,23})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,37}\text{Dy}_{0,63})(\text{Fe}_{0,56}\text{Co}_{0,44})_4\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,79}\text{Dy}_{0,21})(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,55})_2\text{B}_2$
8	$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,50})_{17}(\text{Fe}_{0,71}\text{Co}_{0,29})_{78}\text{B}_5$	A RF ₃	$(\text{Pr}_{0,28}\text{Dy}_{0,72})_2(\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,35}\text{Dy}_{0,65})(\text{Fe}_{0,56}\text{Co}_{0,44})_3$
9	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{79}\text{B}_8$	A RF ₃ RF ₂	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,72}\text{Co}_{0,28})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,46}\text{Dy}_{0,54})(\text{Fe}_{0,53}\text{Co}_{0,47})_3$ $(\text{Pr}_{0,82}\text{Dy}_{0,18})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_2$
10	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13}(\text{Fe}_{0,66}\text{Co}_{0,34})_{79}\text{B}_8$	A RF ₃ RF ₂	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{14}\text{B}$ $(\text{Pr}_{0,39}\text{Dy}_{0,61})(\text{Fe}_{0,53}\text{Co}_{0,47})_3$ $(\text{Pr}_{0,85}\text{Dy}_{0,15})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_2$

Примечание. А – основная магнитная фаза 2-14-1; R – сумма содержания празеодима и диспрозия в фазе; F – сумма содержания железа и кобальта в фазе.

Видно, что у всех спеченных материалов содержание кобальта остается постоянным – на уровне ~20 атомн. долей, за исключением материалов образцов 1 и 8–10. У образца с минимальным содержанием кобальта присутствует только фаза R_3F размером ~3 мкм в виде единичных включений (здесь и далее R обозначает сумму редкоземельных металлов, а F – сумму $Fe + Co$). Кроме того, присутствуют оксиды, обогащенные редкоземельными металлами (отметим, что такие оксиды присутствуют в незначительном количестве у всех материалов). Отсутствуют выраженные границы между зернами фазы A , а сами зерна имеют размер 30 мкм и более. Увеличение количества кобальта до 0,20–0,24 атомн. долей приводит к появлению фаз RF_2 , RF_3 и R_3F . У спеченного материала образца 2 фазы RF_2 и RF_3 присутствуют в виде отдельных включений с размером порядка 10–15 мкм, а фаза R_3F достаточно равномерно распределена в промежутках между зернами основной магнитной фазы A . Увеличение содержания кобальта до 0,24 атомн. долей в материале приводит к появлению фазы RF_2B_2 (образцы 4 и 5 в табл. 1) как при уменьшении, так и при увеличении содержания диспрозия. При этом фазы RF_2 и RF_3 не обнаружены. Размер включений фазы RF_2B_2 составляет в среднем 7 мкм. Следует отметить, что соединение RF_2B_2 имеет тетрагональную кристаллическую структуру с параметрами ячейки: $a = 0,3616$ нм, $c = 1,0215$ нм – для $LaCo_2B_2$; $a = 0,3561$ нм, $c = 0,9358$ нм – для YCo_2B_2 (на элементарную ячейку приходится две формульные единицы) [11]. Плотность увеличивается при переходе в ряду от лантана к диспрозию – с 6880 (для лантана) до 8500 кг/м³ (для диспрозия); параметр a уменьшается с 0,3616 (для лантана) до 0,3546 нм (для диспрозия), а параметр c – с 1,0215 (для лантана) до 0,9354 нм (для диспрозия) [11]. Данные соединения являются антиферромагнетиками, однако их температура перехода в парамагнитное состояние (температура Нееля) значительно ниже комнатной температуры. Так, для соединения $TbCo_2B_2$ она составляет всего 19 К [12]. Следовательно, эти соединения не могут служить зародышами образования доменов обратной намагниченности в области комнатной температуры, поскольку выше температуры Нееля данное соединение не имеет упорядоченного магнитного состояния. При перемагничивании, т. е. при появлении намагниченности, антипараллельной исходной, возникают зародыши перемагничивания области обратной намагниченности, часто называемые зародышами перемагничивания. Зародыши перемагничивания могут возникать как при уменьшении магнитного поля, так и при изменении направления поля. Критическую величину магнитного поля, при которой возникают зародыши перемагничивания, называют полем зародышеобразования в объеме магнитного материала. В намагниченных до насыщения ферромагнетиках, исходно имеющих многодоменную магнитную структуру, перемагничивание начинается с образования областей с обратной намагниченностью (зародышей перемагничивания). Следует отметить, что на образцах с повышенным содержанием бора (образец 6 в табл. 1) борсодержащие фазы не обнаружены. Присутствуют отдельные включения фаз RF_2 и RF_3 размером до 10 мкм. Когда содержание кобальта достигает 27 атомн. долей (образец 7 в табл. 1), кроме фазы RF_2B_2 появляются единичные включения фазы RF_4B размером ~7 мкм. Включения фазы RF_2B_2 имеют приблизительно тот же размер. С увеличением содержания кобальта до 29 атомн. долей и более борсодержащие фазы не обнаружены (образцы 8–10 в табл. 1), а присутствуют только фазы RF_2 и RF_3 . Фаза RF_2 (фаза Лавенса) имеет кубическую структуру. При этом с увеличением содержания кобальта количество и размер зерен фазы RF_3 растет, а количество (и размер зерен) фазы RF_2 уменьшается. При содержании кобальта 34 атомн. долей (образец 10 в табл. 1) размер зерен фазы RF_3 приблизительно равен размеру зерен основной магнитной фазы A и составляет порядка 30–40 мкм; размер отдельных включений фазы RF_2 – порядка 5 мкм.

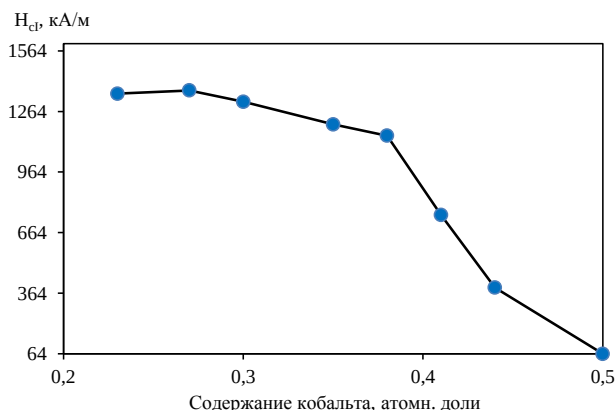


Рис. 2. Зависимость величины коэрцитивной силы спеченного материала состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{14}(Fe_{1-y}Co_y)_{79}B_7$ от содержания кобальта

На рис. 2 представлена зависимость величины H_{cl} от содержания кобальта в материале в магнитах на основе празеодима. Видно, что величина H_{cl} (в зависимости от содержания кобальта) становится равной нулю при содержании кобальта 0,5 атомн. долей. На рис. 3 представлена зависимость величины H_{cl} от содержания кобальта в магнитах на основе неодима (эти материалы спечены при температуре 1140 °С в течение 1 ч). Вполне естественно, что величина H_{cl} растет с увеличением содержания диспрозия.

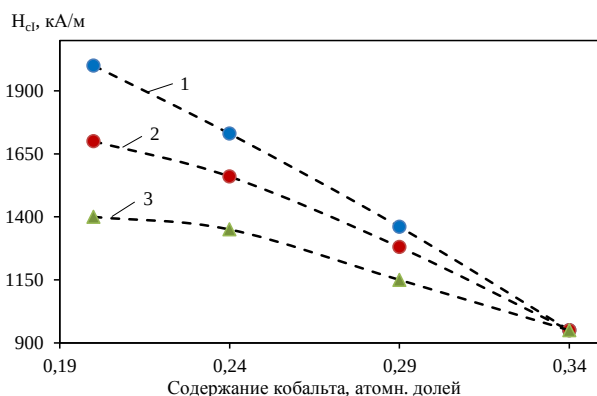


Рис. 3. Зависимость величины коэрцитивной силы спеченных материалов состава $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15}(Fe_{1-y}Co_y)_{77}B_8$ от содержания кобальта при концентрации диспрозия 0,5 (1); 0,4 (2) и 0,3 атомн. долей (3)

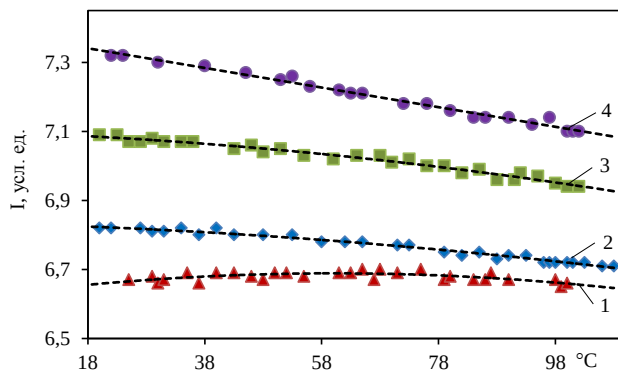


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности (I) спеченных материалов составов $(Nd_{0,88}Dy_{0,12})_{15,50}(Fe_{0,71}Co_{0,29})_{75,03}Al_{1,29}B_{8,18}$ (1); $(Nd_{0,68}Dy_{0,32})_{15,14}(Fe_{0,71}Co_{0,29})_{75,78}Al_{1,00}B_{8,08}$ (2); $(Nd_{0,49}Dy_{0,51})_{14,76}(Fe_{0,71}Co_{0,29})_{76,52}Al_{0,77}B_{7,95}$ (3) и $(Nd_{0,49}Dy_{0,51})_{13,26}(Fe_{0,72}Co_{0,28})_{77,62}Al_{0,34}B_{8,78}$ (4)

Как видно из данных рис. 4, с увеличением содержания диспрозия кривая температурной зависимости намагниченности материалов на основе неодима становится более «пологой», что отражается на величине ТКИ, измеренного в температурном диапазоне от 0 до 100 °С. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Величина температурного коэффициента индукции (ТКИ)
спеченных материалов в диапазоне температур 0–100 °С
(кривые температурной зависимости намагниченности представлены на рис. 4)**

Условный номер образца	Состав спеченного материала, атомн. доли	ТКИ (в диапазоне температур 0–100 °С), %/°С
1	(Nd _{0,88} Dy _{0,12}) _{15,50} (Fe _{0,71} Co _{0,29}) _{75,03} Al _{1,29} B _{8,18}	–0,0387
2	(Nd _{0,68} Dy _{0,32}) _{15,14} (Fe _{0,71} Co _{0,29}) _{75,78} Al _{1,00} B _{8,08}	–0,0220
3	(Nd _{0,49} Dy _{0,51}) _{14,76} (Fe _{0,71} Co _{0,29}) _{76,52} Al _{0,77} B _{7,95}	–0,0165
4	(Nd _{0,49} Dy _{0,51}) _{13,26} (Fe _{0,72} Co _{0,28}) _{77,62} Al _{0,34} B _{8,78}	+0,0058

Следует отметить, что при этом содержание кобальта в материале остается практически постоянным. Аналогичный результат влияния тяжелых редкоземельных металлов (без изменения концентрации кобальта) на величину ТКИ отмечен в работах [13–17].

Заключения

Как видно из данных рис. 1, объемное содержание фазы А в магнитах на основе празеодима уменьшается значительно медленнее, чем в магнитах на основе неодима. По-видимому, это связано с тем, что скорость диффузии в сплавах на основе празеодима меньше, чем в сплавах на основе неодима при одинаковых условиях [18]. Этот результат может быть объяснен на основе данных, представленных в табл. 1. Действительно, с увеличением содержания кобальта в материале его концентрация в основной магнитной фазе А монотонно возрастает, что вызывает падение поля анизотропии этой фазы и, соответственно, величины H_{cl} [15–18]. Однако при содержании кобальта 0,29 атомн. долей и более возрастает содержание диспрозия в фазе А, что не приводит к увеличению параметра H_{cl} , который продолжает уменьшаться (рис. 2). Безусловно, дополнительным фактором, уменьшающим величину H_{cl} , является увеличение размера зерен и объемного содержания фазы RF_3 в материале при высоких значениях содержания Со. Известно, что соединения типа RF_3 при достаточно высоком значении намагниченности насыщения имеют низкие значения параметра H_{cl} при комнатной температуре и, следовательно, не могут быть зародышами образования доменов обратной намагниченности [19]. Данные, представленные на рис. 2, объясняют и этот результат. Известно, что величина ТКИ соединений $(Nd, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ достаточно резко снижается в зависимости от уменьшения концентрации диспрозия [20], поэтому естественно, что и для соединений $(Pr, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ в области максимума концентрации диспрозия будет наблюдаться минимум (по абсолютной величине ТКИ).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- в спеченных материалах состава $(Pr_{1-x}Dy_x)_{12-17}(Fe_{1-y}Co_y)_{ост}B_{5-8}$ ($x = 0,18–0,58$; $y = 0,15–0,50$) величина H_{cl} становится равной нулю, когда $y = 0,50$. Данный эффект объясняется изменением фазового состава материала;
- содержание основной магнитной фазы в магнитах на основе празеодима значительно больше, чем в магнитах на основе неодима. Причина этого не установлена, но, по-видимому, это связано с меньшей скоростью диффузии в материалах на основе празеодима;

– фазовый состав материала находится в диапазоне концентраций кобальта от 0,18 до 0,34 атомн. долей. Показано, что в области концентраций $y = 0,24$ присутствует в основном борсодержащая фаза RF_2B_2 . Дальнейшее увеличение содержания кобальта в материале приводит к исчезновению этой фазы и увеличению количества фазы RF_3 .

Список источников

1. Rodewald W., Katter M., Uestuener K. Top Nd–Fe–B magnets: >56 MGOe, energy density, 9,8 kOe Coercitivity // IEEE Transactions on Magnetics. 2002. Vol. 38. P. 2955–2957.
2. Мартыненко Ю.Г. Тенденции развития современной гироскопии // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 11. С. 120–127.
3. 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. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
4. Пешехонов В.Г. Перспективы развития гироскопии // Гироскопия и навигация. 2020. Т. 28. № 2. С. 3–10. DOI: 10.1785/0869-7035-0028.
5. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
6. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
7. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ для микроманипуляторов и полимерных композитов // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
8. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах $\alpha\text{-Fe}/\text{DyPrFeCoB}$ // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
9. Haavisto M., Tuominen S., Santa-Nokki T. et al. Magnetic behavior of sintered NdFeB magnets on a long-term timescale // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. Art. ID 760584. DOI: 10.1155/2014/760584.
10. Wang Y., Yu B., Feng M. et al. Magnetic properties of Nd–Fe–Co–B permanent magnetic alloys // Journal of Applied Physics. 1987. Vol. 61. P. 3448–3450.
11. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O. et al. 3d and 4f magnetism in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ compounds // Journal of Applied Physics. 1987. Vol. 61. No. 12. P. 5369–5373.
12. Niihara K., Shishido T., Yajima S. The crystal data of ternary rare earth borides RCO_2B_2 // Bulletin of the chemical society of Japan. 1973. Vol. 46. P. 1137–1140.
13. Белов К.П., Никитин С.А., Савицкий Е.М. и др. Магнитные и магнитоотрицательные свойства интерметаллических соединений редкоземельных металлов с железом типа RFe_2 и RFe_3 // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973. С. 89–91.
14. Herbst J.F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: intrinsic properties and technological properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. 1991. Vol. 63. No. 4. P. 819–898.
15. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 4. С. 3–10.
16. Bala H., Szymura S., Sergeev V.V. et al. Properties of terbium-doped (Nd, Dy)–(Fe, Co)–B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992. Vol. 103. P. 58–64.

17. Дерягин А.В. Редкоземельные магнитомягкие материалы // Успехи физических наук. 1976. Т. 120. Вып. 3. С. 393–437.
18. Szytula A. Magnetic properties of the RT_2X_2 , RTX_2 and RTX compounds in high magnetic field // Acta Physica Polonica A. 1994. Vol. 85. No. 2. P. 293–296.
19. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N., Harris I.R. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 296. P. 223–228.
20. Bolzoni F., Coey J.M., Gavigan J. et al. Magnetic properties of $Pr_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 65. P. 123–127.

References

1. Rodewald W., Katter M., Uestuener K. Top Nd–Fe–B magnets: >56 MGOe, energy density, 9,8 kOe Coercitivity. IEEE Transactions on Magnetics, 2002, vol. 38, pp. 2955–2957.
2. Martynenko Yu.G. Trends in the development of modern gyroscopy. Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal, 1997, no. 11, pp. 120–127.
3. Topilskaya S.V., Borodulin D.S., Kornukhin A.V. Experimental evaluation of allowable mechanical impacts on a dynamically adjustable gyroscope. Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Priborostroyeniye, 2018, no. 4, pp. 69–79. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
4. Peshekhonov V.G. Prospects for the development of gyroscopy. Giroskopiya i navigatsiya, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 3–10. DOI: 10.1785/0869-7035-0028.
5. Morgunov R.B., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V. The thermal stability of rare-earth magnets supported by means of the magnetocaloric effect. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 1 (54), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
6. Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezchikova I.I. Terbium and gadolinium dopant influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B. Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
7. Koplak O.V., Kunitsyna E.I., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskiy V.P., Morgunov R.B. Ferromagnetic microwires α -Fe/(PrDy)(FeCo)B for micromanipulators and polymer composites. Trudy VIAM, 2019, no. 11 (83), paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
8. Morgunov R.B., Koplak O.V., Talantsev A.D., Korolev D.V., Piskorskiy V.P., Valeev R.A. The phenomenology of the magnetic hysteresis loops in multilayer microwires α -Fe/DyPrFeCoB. Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
9. Haavisto M., Tuominen S., Santa-Nokki T. et al. Magnetic behavior of sintered NdFeB magnets on a long-term timescale. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, art. ID 760584. DOI: 10.1155/2014/760584.
10. Wang Y., Yu B., Feng M. et al. Magnetic properties of Nd–Fe–Co–B permanent magnetic alloys. Journal of Applied Physics, 1987, vol. 61, pp. 3448–3450.
11. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O. et al. 3d and 4f magnetism in $Nd_2Fe_{14-x}Co_xB$ and $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ compounds. Journal of Applied Physics, 1987, vol. 61, no. 12, pp. 5369–5373.
12. Niihara K., Shishido T., Yajima S. The crystal data of ternary rare earth borides RCO_2B_2 . Bulletin of the chemical society of Japan, 1973, vol. 46, pp. 1137–1140.
13. Belov K.P., Nikitin S.A., Savitsky E.M. Magnetic and Magnetostrictive Properties of Intermetallic Compounds of Rare Earth Metals with Iron Type RFe_2 and RFe_3 . Rare Earth Metals, Alloys and Compounds. Moscow: Nauka, 1973, pp. 89–91.
14. Herbst J.F. $R_2Fe_{14}B$ materials: intrinsic properties and technological properties and technological aspects. Reviews of Modern Physics, 1991, vol. 63, no. 4, pp. 819–898.
15. Kablov E.N., Petrakov A.F., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Nazarova N.V. Influence of dysprosium and cobalt on the temperature dependence of magnetization and phase composition of the material of the Nd–Dy–Fe–Co–B system. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov, 2007, no. 4, pp. 3–10.

16. Bala H., Szymura S., Sergeev V.V. et al. Properties of terbium-doped (Nd, Dy)–(Fe, Co)–B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, vol. 103, pp. 58–64.
17. Deryagin A.V. Rare-earth magnetically hard materials. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1976, vol. 120, is. 3, pp. 393–437.
18. Szytula A. Magnetic properties of the RT_2X_2 , RTX_2 and RTX compounds in high magnetic field. *Acta Physica Polonica A*, 1994, vol. 85, no. 2, pp. 293–296.
19. Faria R.N., Davies B.E., Brown D.N., Harris I.R. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 296, pp. 223–228.
20. Bolzoni F., Coey J.M., Gavigan J. et al. Magnetic properties of $Pr_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 65, pp. 123–127.

Информация об авторах

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

Королев Дмитрий Викторович, старший научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моргунов Роман Борисович, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пискорский Вадим Петрович, заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Dmitry V. Korolev, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman B. Morgunov, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vadim P. Piskorsky, Deputy Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.08.2022.
The article was submitted 06.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.08.2022.

Научная статья

УДК 621.891

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-76-89

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ СУХОГО ТРЕНИЯ (обзор)

Н.В. Севостьянов¹, Н.П. Бурковская¹

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

Аннотация. Проанализированы методы и тенденции развития трибоматериаловедения для обеспечения свойств, необходимых для материалов узлов трения современной техники. Активно ведутся разработки в следующих направлениях: керамические покрытия, новые триботехнические сплавы, модификация структуры сплавов с целью повышения их функциональных характеристик, керамические материалы, металлокерамические материалы, химико-термическая обработка и закалка поверхности. Керамические покрытия триботехнического назначения в большинстве случаев имеют нитридную основу. В настоящее время активно ведутся работы в области керамических материалов, а новые материалы на основе ZrO_2 и Si_3N_4 находят промышленное применение в узлах трения. Металлокерамические материалы обладают высокой износостойкостью, сравнимой с аналогичной характеристикой у керамических материалов, и находят применение в горнодобывающей и нефтегазовой промышленности. Химико-термическая обработка позволяет улучшить триботехнические свойства промышленных сталей и сплавов.

Ключевые слова: трибология, материаловедение, триботехническое материаловедение, трибоматериаловедение, износ, коэффициент трения

Для цитирования: Севостьянов Н.В., Бурковская Н.П. Современные аспекты развития триботехнического материаловедения тяжело нагруженных узлов сухого трения (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-76-89.

Scientific article

MODERN ASPECTS TRIBOTECHNICAL MATERIALS SCIENCE OF HEAVY-LOADED DRY FRICTION UNITS THE DEVELOPMENT (review)

N.V. Sevostyanov¹, N.P. Burkovskaya¹

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

Abstract. The methods and trends in the development of tribomaterials science to provide the properties necessary for materials of friction units of modern technology are analyzed. The following approaches are being actively developed and are being used: ceramic coatings, development of new tribotechnical alloys or modification of the structure in order to improve their functional characteristics, ceramic materials, metal-ceramic materials, chemical-thermal treatment and surface hardening. Ceramic coatings for tribotechnical purposes are mainly based on nitride systems. Active work is being carried out in the field of ceramic materials, and new materials based on ZrO_2 and Si_3N_4 are already finding industrial application in friction units. Metal-ceramic materials have high wear resistance comparable to ceramic materials and are used in the mining and oil and gas industries. Chemical-thermal treatment makes it possible to improve the tribological properties of industrial steels and alloys.

Keywords: tribology, materials science, tribotechnical materials science, tribomaterials science, wear, friction coefficient

For citation: Sevostyanov N.V., Burkovskaya N.P. Modern aspects tribotechnical materials science of heavy-loaded dry friction units the development (review). Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-76-89.

Введение

Развитие материалов триботехнического назначения началось с применения природных материалов типа минералов, древесины и др. С освоением человечеством литейных технологий изготовления бронзы, чугуна и стали в узлы трения начали активно внедряться металлы, которые и в настоящее время остаются основными триботехническими материалами. С развитием высокотехнологичных методов синтеза, таких как магнетронное напыление, горячее изостатическое прессование, электрохимическое осаждение и др., появилась возможность получения материалов с заданным комплексом и уровнем свойств, что позволяет разработать новые триботехнические материалы.

На каждом этапе развития техники повышаются эксплуатационные свойства машин, аппаратов и устройств. Немаловажное значение при этом имеют работы по совершенствованию и созданию новых материалов [1].

Современная техника характеризуется увеличением сложности конструкций. Повышаются требования к надежности машин, снижению затрат на их обслуживание, которые достигаются не только за счет конструктивных решений, но и благодаря применению новых материалов с более высокими механическими и функциональными свойствами [2].

Развитие современного машиностроения идет по пути уменьшения габаритов изделий, увеличения их эффективности и надежности, отказа от обслуживания и ремонта на весь срок эксплуатации техники и сопровождается увеличением удельных нагрузок на трущиеся детали. Особо тяжелым условиям эксплуатации подвержены узлы сухого трения. Увеличение нагрузок на узлы трения с уменьшением габаритов деталей требует применения прогрессивных функциональных материалов [3].

В современной трибологии выделяют самостоятельный раздел – трибоматериаловедение.

Триботехническое материаловедение – раздел трибологии, изучающий поведение материалов при трении, изнашивании и смазке, а также изменение структурно-фазовых состояний поверхностных слоев металлов под действием силы трения [4–6]. В задачи трибоматериаловедения входят:

- разработка теоретических основ трибологических принципов функционирования материалов;
- создание триботехнических материалов, характеризующихся высокими эксплуатационными свойствами в узлах трения;
- установление взаимосвязи структурно-фазового состава и уровня механических свойств со скоростью и механизмом износа материалов в процессе трения;
- решение вопросов трибосопряжения и подбор наилучших сочетаний материалов пар трения, удовлетворяющих надежности, долговечности и экономичности узла трения.

К тяжело нагруженным трибосопряжениям относят пары трения, работающие в условиях вакуума, низких или высоких температур, при высоких удельных нагрузках, в коррозионно-агрессивных средах и т. п.

Цель данной работы – обобщение современных проблем триботехнического материаловедения современной техники и подходов к их решению для тяжело нагруженных узлов сухого трения скольжения, к которым относятся пары трения, работающие в условиях вакуума, низких или высоких температур, при высоких удельных нагрузках и в коррозионно-агрессивных средах.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Требования, предъявляемые к триботехническим материалам, и основные направления их развития

Для применения в узлах сухого трения современной техники, триботехнические материалы должны обладать следующими характеристиками [7, 8]:

- высокой износостойкостью;
- стабильным коэффициентом трения в широком диапазоне рабочих скоростей и нагрузок;
- расширенным рабочим температурным диапазоном;
- вибростойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам;
- коррозионной и химической стойкостью к различным агрессивным средам;
- низким трибоакустическим шумом;
- работоспособностью в условиях граничной смазки или сухого трения.

Для тяжело нагруженных пар трения предъявляются дополнительные требования:

- диапазон рабочих температур $-60 \div +250$ °С;
- контактное давление более 4–5 МПа;
- наличие абразивных частиц в зоне трения.

Существующие триботехнические материалы не обеспечивают необходимого уровня свойств, что требует создания новых материалов с применением технологий синтеза или поиску новых принципов функционирования материалов в паре трения.

Эксплуатационные качества узлов трения зависят от стабильности значений коэффициента трения пары трения. Энергоэффективность антифрикционных материалов определяется низким коэффициентом трения, а надежность фрикционных материалов – высоким и стабильным.

Особенностью транспортных машин является то, что они могут эксплуатироваться во всех климатических зонах, отличающихся существенными перепадами температур – от отрицательных в арктических широтах и на горных высотах до сильно положительных в жарких тропических зонах. Возможны также резкие и критические нагревы в тяжело нагруженных узлах, например в тормозных механизмах.

Работа тяжело нагруженных узлов трения всегда сопровождается высокими вибрационными и ударными нагрузками. При вращении валов и роторов существует разбалансировка, вызывающая вибрации с частотой вращения. Возвратно-поступательное движение само по себе генерирует вибрации, связанные с торможением и ускорением, в связи с чем к триботехническим материалам предъявляются требования устойчивости к вибрационным и ударным нагрузкам.

Как правило, пары трения выполняют из разнородных материалов, что приводит к образованию короткозамкнутой гальванической пары. Эксплуатация транспортных

машин в различных климатических зонах также не предопределяет заранее коррозионных требований. Ситуация усугубляется тем, что при трении наблюдается поверхностная активация, связанная с удалением коррозионностойких оксидных пленок и электростатическая ионизация. Все это способствует протеканию активной трибокоррозии материалов пары трения, ранее казавшихся стойкими к ней.

Наряду с требованием стабильного коэффициента трения и низкого износа материалов большое значение имеют виброакустические характеристики пар трения. Шум и вибрация в узлах трения приводят к проблемам, связанным с технологической эксплуатацией материалов [9].

В развитии современного материаловедения для тяжело нагруженных узлов трения можно выделить следующие основные направления разработки:

- новые керамические покрытия и материалы;
- новые триботехнические сплавы или модификация структуры сплавов с целью повышения их эксплуатационных характеристик;
- новые металлокерамические материалы, а также химико-термическая обработка и закалка поверхности.

Ввиду низких механических характеристик полимерных материалов их применение в тяжело нагруженных узлах трения современных машин не рассматривается из-за недостаточной несущей способности.

Керамические покрытия

Наиболее дешевым и технологичным способом повышения триботехнических свойств деталей узлов трения является модификация поверхности трения, в частности нанесение износостойких покрытий [10]. Наибольшей стойкостью к износу обладают твердые керамические покрытия, нанесение которых позволяет значительно повысить твердость поверхности и увеличить износостойкость.

Возможность быстрой перенастройки технологического оборудования по нанесению покрытий позволяет получать покрытия как из чистых металлов, так и из керамических материалов с варьированием состава и толщины покрытия, что обусловило большое количество разработок в этой области. При нанесении покрытий толщиной до 50 мкм расход дорогостоящих материалов незначителен по сравнению с эффектом повышения свойств при модификации поверхности.

Наибольшее распространение в качестве износостойких покрытий получили покрытия на основе нитрида титана (TiN), которые рассматриваются как перспективные для узлов трения [11–13].

Разработаны износостойкие наноструктурированные покрытия систем Ti–Al–Ni–N и Ti–Al–Ni–Mo–N, имеющие многослойную равномерную структуру. Хрупкость покрытий значительно снижена благодаря наличию металлической фазы, разветвленной сети границ нанозерен и слоистому строению, что препятствует распространению трещин. Измеренные при 20 °C коэффициенты трения для покрытий систем Ti–Al–Ni–N и Ti–Al–Ni–Mo–N составили 0,63 и 0,65, а износ: 2,65 и 2,50 мм³/(Н·м) соответственно. При увеличении температуры испытаний до 500 °C коэффициенты трения снижаются до 0,42 и 0,45, а износ увеличивается до 5,18 и 7,23 мм³/(Н·м) соответственно [14].

Высокой износостойкостью обладает покрытие системы Ti–Al–N, применяемое для обрабатываемого инструмента. Авторы работы [15] провели сравнительные триботехнические испытания покрытий систем Ti–Al–N и Cr–Al–Si–N, а также алмазоподобных покрытий (DLC). Установлено, что при рабочих нагрузках (10 Н на палец диаметром 6,35 мм) в контактной зоне, максимальный рост износостойкости

обеспечивает использование покрытия системы Cr–Al–Si–N с гетерофазной наноструктурой ($1,66 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$), а покрытие DLC обладает наименьшим коэффициентом трения (0,330) по сравнению с нитридными системами (0,722–0,820).

В работе [16] установлено, что на величину коэффициента трения и устойчивость к износу влияют не только состав, но и параметры технологического режима осаждения покрытий системы Ti–Al–N – потенциал смещения и температура подложки.

Механические потери на трение цилиндропоршневой группы двигателя внутреннего сгорания одни из самых больших и составляют 40 % от всех механических потерь при работе двигателя. Поршневое кольцо в двигателе внутреннего сгорания является одним из самых высоконагруженных узлов трения, работающим в условиях граничного трения при высоких температурах (до 400 °C), скоростях скольжения (12–17 м/с) и нагрузках (7,5–10,5 кПа). В связи с этим снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости поршневых колец – одна из самых первостепенных задач. Для увеличения ресурса поршневых колец фирма Male (Германия) предложила технологию PVD-нанесения покрытия CrN на их рабочую поверхность [17].

С целью модификации в покрытие CrN добавляют алюминий. Авторами в работе [18] проведены всесторонние исследования влияния химического состава покрытий на топографию, механические, триботехнические и коррозионные свойства. Установлено, что покрытие системы Al–Cr–N имеет меньший параметр решетки и размер кристаллитов, большую шероховатость, оно более коррозионностойко по сравнению с покрытием CrN. Так, покрытие состава $\text{Al}_{0,70}\text{Cr}_{0,30}\text{N}$ обладает наиболее высокой адгезионной прочностью, коэффициентом трения по сфере из оксида алюминия в диапазоне 0,62–0,68 с удельной объемной износостойкостью $2,1 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Керамические материалы

Керамические материалы отличаются особо высокой твердостью и, соответственно, обладают высокой износостойкостью, а также имеют ряд преимуществ, таких как высокие температуры эксплуатации, химическая стойкость, способность воспринимать высокие нагрузки [19]. Однако из-за высокой хрупкости применение керамических материалов ограничено.

В машинах и аппаратах, где необходимо обеспечить высокую абразивную износостойкость, применение находят керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния [20, 21]. Особенно перспективны такие материалы для узлов трения авиационных газотурбинных двигателей благодаря низкой плотности, высокой износостойкости и высоким рабочим температурам. Разработкой материалов для керамических подшипников трения занимаются ведущие зарубежные компании – SKF (Швеция), GE Aviation (США), Snecma (Франция) и др. На образцах из керамических материалов, полученных горячим прессованием, достигнуты следующие показатели коэффициентов трения: 0,17 – для Si_3N_4 и 0,14–0,16 – для SiC [22, 23].

Проведены экспериментальные работы по исследованию возможности применения нитридокремниевых материалов в автомобильных двигателях внутреннего сгорания для облегчения шатунно-поршневых узлов, снижения расхода топлива и повышения экологичности. Так, концерном Cerobear GmbH проведены обширные научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки проекта RolaMot. В результате разработаны технологии изготовления методом горячего прессования материала на основе соединения Si_3N_4 , а также механической обработки для изготовления узлов шатунно-поршневой группы двигателя внутреннего сгорания.

Проведены стендовые испытания двигателя с узлами трения из нитридокремниевой керамики. К работе были привлечены и другие организации, такие как FhG IWM, FEV Motorenttechnik GmbH, FCT Ingenieurkeramik GmbH и FhG IKTS [24].

Особую перспективность для использования в узлах сухого трения по стали представляет керамика на основе диоксида циркония при высоких скоростях скольжения. При трении в паре «керамика–керамика» предельная скорость скольжения составляет не более 1 м/с из-за катастрофического разрушения поверхности трения. При трении пары «керамика–металл (сталь)» верхний предел скоростей скольжения составляет до 10–15 м/с. В случае трения керамики на основе оксида циркония по стали испытателям удалось достичь скорости скольжения 34 м/с с коэффициентом трения 0,1 при сохранении высокой износостойкости, несмотря на высокие температуры в зоне трибоконтакта. Износ керамики на основе диоксида циркония, твердость которой существенно больше твердости стали при ее трении без смазки о сталь, определяется главным образом свойствами материала границ зерна керамики [25–27].

Металлические сплавы

Создание новых триботехнических сплавов остается актуальным, однако с каждым этапом требуется переход на новый качественный технологический уровень получения материалов с применением все более редких и дорогостоящих элементов, что приводит к несопоставимому росту стоимости изделий [28–30].

Начиная с 1980-х гг. большое внимание уделяется триботехническим сплавам на основе алюминия, характеризующихся низкой плотностью, доступностью и технологичностью. В настоящее время ведутся работы по подбору составов сплавов и установлению влияния легирующих элементов на триботехнические свойства [31]. Исследовано влияние легирующих элементов (олова, свинца, цинка, меди, кремния, магния, железа и титана) на триботехнические характеристики экспериментальных алюминиевых сплавов. *Олово* снижает стойкость к задирам, но повышает износостойкость материала и снижает износостойкость стального контртела (влияния на прирабатываемость не обнаружено). *Свинец* повышает износостойкость алюминиевого сплава, но износ стального контртела увеличивается. *Цинк* снижает стойкость к задирам, но улучшает механические свойства алюминиевых сплавов. *Медь* не оказывает влияния на стойкость к задирам и прирабатываемость. *Кремний* повышает износостойкость и прирабатываемость алюминиевых антифрикционных сплавов. *Магний* повышает коррозионную стойкость сплавов и практически не влияет на прирабатываемость. *Железо* повышает износостойкость и прирабатываемость, рекомендуется для легирования антифрикционных алюминиевых сплавов. *Титан* увеличивает стойкость к задирам при снижении износостойкости сплавов и стального контртела, но не влияет на прирабатываемость.

Повысить износостойкость традиционных триботехнических материалов, таких как чугуны, возможно путем их легирования ванадием и хромом. Так, в эрозионных условиях удалось повысить стойкость в 1,5–2,8 раза чугунов с системой легирования V–Cr–Mn–Ni в сочетании с последующей плазменной закалкой поверхности. При этом в структуре чугуна формируются фазы сфероидального карбида вольфрама, благодаря чему обеспечивается эффективная защита дендритных областей от износа [32].

Металлические композиционные материалы

Повысить износостойкость традиционных триботехнических металлических композиционных материалов возможно при добавлении в их состав износостойких твердых фаз [33, 34]. В работе [35] исследовалось влияние добавления порошка

железо-хромистого сплава ПХ-30 к материалу на основе меди в количестве 10–40 % (объемн.). Минимальный износ материала составил при этом 10 % (объемн.) сплава ПХ-30. Повышение триботехнических свойств объясняется действием не только добавки порошка сплава ПХ-30, но и сформированных на поверхности после спекания твердого раствора железа в меди (Fe_4Cu_3), интерметаллида FeSn и образованием твердых фаз карбида хрома (Cr_{23}C_6).

В промышленности выпускается большое количество «твердых сплавов», представляющих собой металлические композиционные материалы с высоким содержанием твердой фазы на металлической основе [5, 36, 37], которые широко используются в металлообрабатывающей промышленности для изготовления расходных инструментов. Благодаря высокой износостойкости, твердости и ударной прочности такие материалы применяются для изготовления подшипников скольжения, работающих в неблагоприятных условиях. Например, из них изготавливают подшипники скольжения для работы в скважинном оборудовании в условиях абразива, высоких радиальных и осевых нагрузок [38]. Так, в работе [39] карбид титана применяется в составе твердых сплавов взамен карбида вольфрама. Опытные составы композиционного материала обеспечили минимальные значения потерь мощности на трение, которые на 6–10 % меньше, чем у твердого сплава марки ВК8, и на 17–20 % меньше, чем у алмазосодержащего материала марки D-57 для режущего инструмента. Температура нагрева образцов на основе железа, содержащих 30 и 40 % (по массе) карбида титана, на 20–40 % ниже, чем у твердого сплава или алмазосодержащего композита.

В качестве износостойкой фазы для композиционных материалов широко опробуются не только керамические твердые и тугоплавкие соединения, но и интерметаллидные соединения составов Ti-46Al-8Cr и Al-3Ni . Так, добавление состава Ti-46Al-8Cr в композиционный материал на основе бронзы марки БрО6 приводит к увеличению коэффициента трения с 0,047 до 0,055, в то же время улучшается износостойкость – с 4,0 до 3,7 мкм/км, а износ контртела снижается в 2 раза [40].

В работе [41] для увеличения износостойкости материалов на основе бронзы марки БрО10 опробовано добавление интерметаллида состава Ti-46Al-8Cr , полученного методом искрового плазменного спекания. Введение частиц алюминидов позволяет снизить коэффициент трения до 0,06, в контакте с закаленной сталью 40Х – в 1,2–1,3 раза, увеличить износостойкость в 20 раз (до 0,22 мм²/ч) и повысить рабочую температуру в 1,15–1,6 раза (до 160 °С).

Методом взрывного прессования возможно получение металлополимерных композиционных материалов на основе меди, никеля, бронзы, алюминия. В качестве полимерной фазы могут использоваться политетрафторэтилен, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, нейлон, капрон и др. [42, 43]. Металлополимерные композиционные материалы обладают коэффициентом трения в диапазоне 0,1–0,15, а их износостойкость возрастает в 1,5 раза по сравнению с материалом матрицы. Содержащийся полимер выполняет роль твердой смазки при трении по механизму его подачи в зону трения при разогреве за счет разности значений температурных коэффициентов линейного расширения металла и полимера [44].

Обработка поверхности

Поверхностной обработкой триботехнических материалов возможно достичь значительного улучшения износостойкости благодаря формированию особой структуры при закалке, микролегированию поверхности, формированию внутреннего покрытия (цементация, борирование, азотирование), наплавке на поверхности и другим способам.

Для увеличения износостойкости предложен комбинированный способ упрочнения поверхностей трения деталей из стали 45 [45]. Покрытие наносится методом электродуговой металлизации с последующими точением с алмазным выглаживанием поверхности и импульсной магнитной обработкой. Испытания показали, что приработка в процессе трения поверхностей деталей, упрочненных комбинированным способом, в основном отсутствует, поэтому при эксплуатации сразу наступает рабочий режим трения. Низкий износ деталей практически не вызывает образования продуктов износа, которые не попадают в зону трения и не вызывают абразивного изнашивания.

В работе [46] показана возможность повышения износостойкости графитизированной стали термообработкой, создающей в структуре стали повышенное количество метастабильного остаточного аустенита, претерпевающего динамическое деформационно-мартенситное превращение. Изотермическая закалка включает аустенизацию, охлаждение в воде до температуры изотермы, выдержку в печи и последующее охлаждение на воздухе, что повышает износостойкость стали при абразивном воздействии и сухом трении скольжения.

Широкое применение также нашло азотирование поверхности сталей. Благодаря формированию твердых нитридов на поверхности, повышается износостойкость. В работе [47] приведены результаты исследований влияния режимов азотирования и параметров структуры азотированного слоя с объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубическими решетками на износостойкость. Показано, что сплавы с ОЦК-решеткой характеризуются максимальной износостойкостью при образовании некогерентных частиц нитридов, а максимальной твердостью – при когерентной структуре нитридов. В сплавах с ГЦК-решеткой максимальные твердость и износостойкость достигаются в структуре, предшествующей разрыву когерентной связи нитрида.

Заключения

Исходя из требуемых долговечности, надежности, условий эксплуатации и экономической эффективности, выбирается оптимальный триботехнический материал или комплекс методов изготовления деталей узлов трения – например, закалка стального вала с нитроцементацией поверхности и нанесение керамического покрытия системы TiAlN.

Каждый из методов обладает отличительной особенностью. Керамические износостойкие покрытия отличаются технологичностью, небольшой стоимостью, возможностью быстрой перенастройки технологического оборудования. Основной объем работ по разработке керамических покрытий триботехнического назначения ведется с нитридными системами TiN, TiAlN, CrN и более сложного состава. Керамические покрытия характеризуются высокой износостойкостью и твердостью. Однако довольно высокий коэффициент трения (~0,5) и малая толщина рабочего слоя (до 30 мкм) ограничивают применение керамических покрытий в узлах сухого трения.

Керамические материалы имеют высокую твердость, химическую стойкость и небольшую плотность. Коэффициент сухого трения керамических материалов может достигать 0,3, а в присутствии в составе твердых смазок снижается до 0,2. Основным недостатком керамических материалов – их высокая хрупкость.

Новые триботехнические сплавы обладают высокой надежностью и долговечностью, однако создание таких сплавов требует дорогостоящих легирующих элементов, что значительно увеличивает стоимость изделия, а функциональная эффективность повышается незначительно. Применение триботехнических сплавов позволяет изготовить монолитную деталь узла трения, например ось гусеничного трака.

Металлокерамические материалы сочетают в себе твердость керамических материалов и надежность металлических сплавов, в результате чего могут применяться в разнообразных узлах трения с высокими механическими нагрузками как в горнодобывающей отрасли, так и для металлообрабатывающего инструмента. Коэффициент трения в подшипниках скольжения в условиях сухого трения составляет 0,3 и более. Добавление в состав материала твердых смазок снижает коэффициент трения до 0,1, но при этом существенно ухудшаются механические свойства.

Химико-термическая обработка позволяет улучшить триботехнические свойства промышленных сталей и сплавов. Цементация, борирование и закалка поверхности позволяют значительно повысить износостойкость материалов. Преимущество данного подхода заключается в сохранении производственного цикла – отсутствует необходимость глубокой модернизации оборудования. Основное достоинство этого метода заключается в возможности получения изделий сложной формы – например, различных валов механизмов с высокой надежностью при работе. В настоящее время практически во всех узлах трения одним из элементов пары трения является вал из закаленной стали.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. № 12. С. 4–8.
4. Машков Ю.К., Малий О.В. Трибофизика конструкционных материалов: учеб. пособие. Омск: ОмГТУ, 2017. 176 с.
5. Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н. и др. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учеб. пособие / под общ. ред. Н.Е. Денисовой. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. 248 с.
6. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: Физматлит, 2007. 368 с.
7. Критский В.Ю., Зубко А.И. Исследование возможности использования керамических авиационных подшипников скольжения нового поколения в конструкциях опор роторов газотурбинных двигателей // Двигатель. 2013. № 3 (87). С. 24–26.
8. Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1979. 224 с.
9. Бухаров С.Н., Меринов В.К., Сенатрев А.Н., Сергиенко В.П. Исследование влияния оксида железа (III) на триботехнические и виброакустические характеристики фрикционных композитов для узлов стационарного трения // Трение и износ. 2018. Т. 39. № 6. С. 567–572.
10. Браун Э.Д., Буяновский И.А., Воронин Н.А. и др. Современная трибология: итоги и перспективы / отв. ред. К.В. Фролов. Изд. стереотип. М.: ЛКИ, 2014. 480 с.
11. Горлов Д.С., Щепилов А.В. Влияние шероховатости поверхности и абразивного износа на демпфирующую способность композиции «сплав–покрытие» // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-11-11.
12. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (46). Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
13. Елагина О.Ю., Комадынко А.С., Полещук Е.Д. Перспективы применения покрытия из нитрида титана для контактных поверхностей фрикционных муфт // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 1. С. 36–42.

14. Белов Д.С., Сергеев В.С., Блинков И.В. и др. Сравнение стойкости ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий Ti–Al–Ni–N и Ti–Al–Ni–Mo–N к изнашиванию и эрозии // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 2. С. 136–144.
15. Колесников В.И., Верескун В.Д., Кудряков О.В. и др. Технология повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосистем и их мониторинг // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 2. С. 228–234.
16. Климович И.М., Комаров Ф.Ф., Зайков В.А. и др. Влияние параметров реактивного магнетронного распыления на трибомеханические свойства защитных наноструктурированных покрытий Ti–Al–N // Трение и износ. 2018. Т. 39. № 2. С. 122–129.
17. Путинцев С.В. Введение в трибологию поршневых двигателей. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 183 с.
18. Гилевич А., Добруховская Е., Муржинский Д. и др. Влияние химического состава покрытий AlCrN на их механические, триботехнические и коррозионные характеристики // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 5. С. 526–537.
19. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
20. Перевислов С.Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2018. 38 с.
21. Каталог продукции // Компания «Вириал»: офиц. сайт. URL: <http://www.virial.ru/products> (дата обращения: 26.01.2022).
22. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Шавнев А.А. Нитридокремниевые керамические материалы для подшипников авиационных ГТД и способы их получения (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-42-49.
23. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Голубев Н.В. Получение и свойства триботехнической керамики на основе нитрида кремния // Материалы III Всерос. науч.-техн. конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». М.: ВИАМ, 2018. С. 45–55.
24. Wemhöner J., Bergrath B., Kreuser J. RolaMot-Erforschung des Einsatzes von Siliciumnitrid-Wälzlager in einem Ottomotor zur Herabsetzung der inneren Motorreibung mit dem Ziel der Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der CO₂-Emissionen // Fraunhofer. URL: <https://edocs.tib.eu/files/e01fb08/558765742.pdf> (дата обращения: 26.01.2022).
25. Савченко Н.Л., Пятова К.М., Кульков С.Н. Трение и износ керамики на основе ZrO₂·Y₂O₃ в условиях высокоскоростного скольжения по стали // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2007. № 1. С. 84–88.
26. Савченко Н.Л., Пятова К.М. Трение и износ диоксидциркониевой керамики, стабилизированной оксидом магния // Вестник НГУ. Сер.: Физика. 2008. Т. 3. Вып. 1. С. 109–114.
27. Акимов Г.Я., Чайка Э.В. Влияние скорости на износ керамики на основе диоксида циркония при ее трении без смазки о сталь // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7–8. С. 40–42.
28. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
29. 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). Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-3-11.
30. Горбань В., Крапивка Н., Карпец М. и др. Влияние температуры на характеристики износа высокоэнтропийных сплавов // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 4. С. 335–340.
31. Миронов А.Е., Гершман И.С., Гершман Е.И., Железнов М.М. Взаимосвязь триботехнических свойств опытных алюминиевых сплавов с их химическим составом // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 67–72.

32. Ефременко В.Г., Шимидзу К., Пастухова Т.В. и др. Механизм изнашивания и оптимизация химического состава комплекснолегированных чугунов со сфероидальными карбидами ванадия в условиях абразивной эрозии // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 73–79.
33. Хренов О.В., Дмитриевич А.А., Лешок А.В. Металлокерамические фрикционные материалы: учеб.-метод. пособие. Минск: БНТУ, 2011. 42 с.
34. Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С. и др. Керметы. Киев: Наукова думка, 1985. 272 с.
35. Лешок А.В., Ильющенко А.Ф., Дьячкова Л.Н., Пинчук Т.И. Триботехнические свойства порошкового фрикционного материала на основе меди с добавкой порошка железо-хромистого сплава // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 1. С. 5–12.
36. Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Серов М.М. Безвольфрамовые твердые сплавы: методы получения, структура и свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81.
37. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-92-100.
38. Прожега М.В. Разработка методов повышения износостойкости радиальных пар трения скольжения электрических центробежных насосов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2009. 19 с.
39. Елагина О.Ю., Буклаков А.Г., Янка Л.Е.В. Разработка нового композиционного материала для зубков вооружения опорно-центрирующих устройств // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 151–157.
40. Ильющенко А.Ф., Талако Т.Л., Лешок А.В. и др. Триботехнические свойства спеченного фрикционного материала на основе меди с добавкой ультрадисперсного порошка алюминидов системы Ti–46Al–8Cr // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2021. Т. 65. № 1. С. 103–110.
41. Дьячкова Л.Н., Фельдштейн Е.Э., Лецко А.И. и др. Триботехнические свойства спеченной бронзы, упрочненной алюминидом системы Ti–46Al–8Cr // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 80–85.
42. Севостьянов Н.В., Розен А.Е., Бузник В.М. и др. Медно-фторопластовый токопроводящий композиционный материал, полученный взрывным прессованием // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 1. С. 55–62.
43. Адаменко Н.А., Трыков Ю.П., Фетисов А.В. Полимерные и металлополимерные материалы, полученные взрывной обработкой // Перспективные материалы. 2004. № 3. С. 63–68.
44. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наукова думка, 1980. 404 с.
45. Полетаев В.А., Ведерникова И.И. Исследование износостойкости поверхностей деталей, упрочненных комбинированным электромеханическим способом // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 2. С. 178–185.
46. Малинов Л.С., Бурова Д.В., Гоманюк В.Д. и др. Повышение износостойкости графитизированной стали получением в структуре метастабильного аустенита // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 2. С. 145–152.
47. Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Алексеева М.С., Герасимов С.А. Влияние состава и структуры азотированных сплавов железа на износостойкость в условиях трения скольжения // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2011. № 1. С. 55–62.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. Without new materials, there is no future. *Metallurg*, 2013, no. 12, pp. 4–8.
4. Mashkov Yu.K., Maliy O.V. Tribophysics of structural materials: textbook. Omsk: Omsk State Technical University, 2017, 176 p.
5. Denisova N.E., Shorin V.A., Gontar I.N. et al. Tribotechnical material science and tribotechnology: textbook. Ed. N.E. Denisova. Penza: Penza State University, 2006, 248 p.
6. Myshkin N.K., Petrokovets M.I. Friction, lubrication, wear. Physical foundations and technical applications of tribology. Moscow: Fizmatlit, 2007, 368 p.
7. Kritsky V.Yu., Zubko A.I. Investigation of the possibility of using ceramic aircraft bearings of a new generation in the structures of rotor bearings for gas turbine engines. *Dvigatel*, 2013, no. 3 (87), pp. 24–26.
8. Voronkov B.D. Dry friction bearings. 2nd ed., rev. and add. Leningrad: Mashinostroyeniye, 1979, 224 p.
9. Bukharov S.N., Merinov V.K., Senatrev A.N., Sergienko V.P. Investigation of the effect of iron oxide (III) on the tribotechnical and vibroacoustic characteristics of friction composites for stationary friction units. *Trenie i iznos*, 2018, vol. 39, no. 6, pp. 567–572.
10. Brown E.D., Buyanovsky I.A., Voronin N.A. et al. Modern tribology: results and prospects. Ed. K.V. Frolov. Ed. stereotype. Moscow: LKI, 2014, 480 p.
11. Gorlov D.S., Shhepilov A.V. Influence of surface roughness and abrasive wear on the damping capacity of the composition «alloy–coating». *Trudy VIAM*, 2017, no. 5, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-11-11.
12. Aleksandrov D.A., Artemenko N.I. Wear-resistant coatings to protect friction parts of modern gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2016, no. 10, paper no. 6. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
13. Elagina O.Yu., Komadynko A.S., Poleshchuk E.D. Prospects for the use of titanium nitride coating for contact surfaces of friction clutches. *Trenie i iznos*, 2020, vol. 41, no. 1, pp. 36–42.
14. Belov D.S., Sergevnyin V.S., Blinkov I.V. Comparison of wear and erosion resistance of ion-plasma vacuum-arc coatings Ti–Al–Ni–N and Ti–Al–Ni–Mo–N. *Trenie i iznos*, 2021, vol. 42, no. 2, pp. 136–144.
15. Kolesnikov V.I., Vereskun V.D., Kudryakov O.V. et al. Technology for increasing the wear resistance of heavy-loaded tribosystems and their monitoring. *Trenie i iznos*, 2020, vol. 41, no. 2, pp. 228–234.
16. Klimovich I.M., Komarov F.F., Zaikov V.A. et al. Influence of parameters of reactive magnetron sputtering on tribomechanical properties of protective nanostructured coatings Ti–Al–N. *Trenie i iznos*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 122–129.
17. Putintsev S.V. Introduction to tribology of reciprocating engines. Moscow: Bauman Moscow State University, 2018, 183 p.
18. Gilevich A., Dobrukhovska E., Murzhinsky D. et al. Influence of the chemical composition of AlCrN coatings on their mechanical, tribotechnical and corrosion characteristics. *Trenie i iznos*, 2020, vol. 41, no. 5, pp. 526–537.
19. Zhitnyuk S.V. Oxygen-free ceramic materials for the space technics (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
20. Perevislov S.N. Materials based on silicon carbide and nitride with oxide activating additives for structural products: thesis abstract, Dr. Sc. (Tech.). St. Petersburg, 2018, 38 p.
21. Products of the company "Virial". Available at: <http://www.virial.ru/products> (accessed: January 26, 2022).
22. Belyachenko I.O., Schegoleva N.E., Chaynikova A.S., Vaganova M.L., Shavnev A.A. Silicon nitride ceramic materials for aviation GTE bearings and methods of manufacturing (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-42-49.

23. Belyachenkov I.O., Shchegoleva N.E., Chainikova A.S., Golubev N.V. Obtaining and properties of tribological ceramics based on silicon nitride. Materials of the II All-Rus. sci.-tech. conf. "High-Temperature Ceramic Composite Materials and Protective Coatings". Moscow: VIAM, 2018, pp. 45–55.
24. Wemhöner J., Bergrath B., Kreuser J. RolaMot-Erforschung des Einsatzes von Siliciumnitrid-Wälzlager in einem Ottomotor zur Herabsetzung der inneren Motorreibung mit dem Ziel der Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der CO₂-Emissionen. Fraunhofer. Available at: <https://edocs.tib.eu/files/e01fb08/558765742.pdf> (accessed: January 26, 2022).
25. Savchenko N.L., Pyatova K.M., Kulkov S.N. Friction and wear of ceramics based on ZrO₂·Y₂O₃ under conditions of high-speed sliding over steel. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika, 2007, no. 1, pp. 84–88.
26. Savchenko N.L., Pyatova K.M. Friction and wear of zirconium dioxide ceramics stabilized by magnesium oxide. Vestnik NGU. Ser.: Physics, 2008, vol. 3, is. 1, pp. 109–114.
27. Akimov G.Ya., Chaika E.V. Influence of speed on wear of ceramics based on zirconium dioxide during its friction without lubrication against steel. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika, 2010, no. 7–8, pp. 40–42.
28. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Problems of creation and prospects for the use of heat-resistant high-entropy alloys. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 2 (51), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
29. 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), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-3-11.
30. Gorban V., Krapivka N., Karpets M. et al. Influence of temperature on the wear characteristics of high-entropy alloys. Trenie i iznos, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 335–340.
31. Mironov A.E., Gershman I.S., Gershman E.I., Zheleznov M.M. Interrelation of tribotechnical properties of experimental aluminum alloys with their chemical composition. Trenie i iznos, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 67–72.
32. Efremenko V.G., Shimizu K., Pastukhova T.V. Wear mechanism and optimization of the chemical composition of complex-alloyed cast irons with spheroidal vanadium carbides under abrasive erosion. Trenie i iznos, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 73–79.
33. Khrenov O.V., Dmitrovich A.A., Leshok A.V. Ceramic-metal friction materials: textbook. Minsk: BNTU, 2011, 42 p.
34. Kisly P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S. et al. Cermets. Kyiv: Naukova Dumka, 1985, 272 p.
35. Leshok A.V., Ilyushchenko A.F., Dyachkova L.N., Pinchuk T.I. Tribological properties of powder friction material based on copper with the addition of iron-chromium alloy powder. Trenie i iznos, 2021, vol. 42, no. 1, pp. 5–12.
36. Patrushev A.Yu., Farafonov D.P., Serov M.M. Tungsten-free hard alloys: manufacturing methods, structure and properties (review). Trudy VIAM, 2021, no. 11 (105), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81.
37. Trofimenko N.I., Efimochkin I.Yu., Dvoretzky R.M., Batiukov R.V. Obtaining fine-grained cemented carbide alloys of the WC–Co system (review). Trudy VIAM, 2020, no. 1 (85), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100.
38. Prozhega M.V. Development of methods for increasing the wear resistance of radial sliding friction pairs of electric centrifugal pumps: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2009, 19 p.
39. Elagina O.Yu., Buklakov A.G., Yanka L.E.V. Development of a new composite material for the teeth of the armament of support-centering devices. Trenie i iznos, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 151–157.
40. Ilyushchenko A.F., Talako T.L., Leshok A.V. Tribotechnical properties of copper-based sintered friction material with the addition of ultrafine aluminide powder of the Ti–46Al–8Cr system. Doklady Natsionalnoy akademii nauk Belarusi, 2021, vol. 65, no. 1, pp. 103–110.

41. Dyachkova L.N., Feldshtein E.E., Letsko A.I. Tribotechnical properties of sintered bronze reinforced with aluminide of the Ti–46Al–8Cr system. *Trenie i iznos*, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 80–85.
42. Sevostyanov N.V., Rozen A.E., Buznik V.M. Copper-fluoroplastic conductive composite material obtained by explosive pressing. *Trenie i iznos*, 2020, vol. 41, no. 1, pp. 55–62.
43. Adamenko N.A., Trykov Yu.P., Fetisov A.V. Polymer and metal-polymer materials obtained by explosive processing. *Perspektivne materialy*, 2004, no. 3, pp. 63–68.
44. Fedorchenko I.M., Pugina L.I. Composite sintered antifriction materials. Kyiv: Naukova Dumka, 1980, 404 p.
45. Poletaev V.A., Vedernikova I.I. Investigation of the wear resistance of surfaces of parts hardened by a combined electromechanical method. *Trenie i iznos*, 2021, vol. 42, no. 2, pp. 178–185.
46. Malinov L.S., Burova D.V., Gomanyuk V.D. and others. Improving the wear resistance of graphitized steel by obtaining metastable austenite in the structure. *Trenie i iznos*, 2021, vol. 42, no. 2, pp. 145–152.
47. Kuksenova L.I., Lapteva V.G., Alekseeva M.S., Gerasimov S.A. Influence of the composition and structure of nitrided iron alloys on wear resistance under conditions of sliding friction. *Problemy mashinostroyeniya i nadezhnosti mashin*, 2011, no. 1, pp. 55–62.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 21.02.2022; получена после доработки 07.06.2022;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.06.2022.
The article was submitted 21.02.2022; received in revised form 07.06.2022;
approved and accepted for publication after reviewing 21.06.2022.

Научная статья

УДК 621.762

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-90-99

ПОРОШКОВОЕ ХРОМИРОВАНИЕ И ХРОМОАЛИТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Д.С. Кашин¹, Е.Н. Азаровский¹

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

Аннотация. Проведены исследования поверхности образцов из никелевого сплава после нанесения диффузионных покрытий из порошков. Нанесение хромовых и хромоалюминидных покрытий проводили в атмосферных печах по параметрам температурно-временного интервала. Определены значения изменения массы образцов и глубины диффузии покрытий. Дан металлографический и микрорентгеноспектральный анализ образцов. По результатам исследований сделано заключение, что после проведения порошкового хромирования глубина диффузионной зоны покрытия составила до 18 мкм с концентрацией хрома до 92 %. При нанесении хромоалюминидных покрытий в основном проходит алитирование, при этом диффузии хрома и железа не наблюдается.

Ключевые слова: никелевый сплав, порошковое хромоалитирование, диффузионное покрытие, термодиффузионное насыщение, растровая электронная микроскопия

Для цитирования: Кашин Д.С., Азаровский Е.Н. Порошковое хромирование и хромоалитирование поверхности никелевого сплава // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-90-99.

Scientific article

POWDER CHROMIUM PLATING AND CROMIUM ALUMINIZING OF NICKEL ALLOY SURFACE

D.S. Kashin¹, E.N. Azarovskiy¹

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

Abstract. Investigations of the surface of a nickel alloy after the penetration of diffusion coatings from powders were carried out. Application of chrome and chromoaluminide screens on atmospheric devices according to the parameters of the temperature-time interval. Determining the values of change in the mass of samples and the degree of diffusion of the surface. Given metallographical and X-ray microspectral analysis of samples. According to the research results, it was found that after powder chromium plating, the depth of the diffusion zone reaches 18 microns with a chromium concentration of up to 92 %. With the appearance of chromoaluminide surfaces, aluminization mainly takes place, while the diffusion of chromium and iron is not observed.

Keywords: nickel alloy, powder chromium aluminizing, diffusion coating, thermal diffusion saturation, scanning electron microscopy

For citation: Kashin D.S., Azarovskiy E.N. Powder chromium plating and cromium aluminizing of nickel alloy surface. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-90-99.

Введение

В отечественной авиационной машиностроительной отрасли для изготовления рабочих и сопловых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) применяются жаропрочные сплавы на никелевой основе марок ЖС6, ЖС26, ЖС32, ВЖМ4 и т. д. [1–5]. Несмотря на высокие значения свойств этих сплавов по жаростойкости и коррозионной стойкости, актуальной остается задача повышения их надежности и долговечности с целью увеличения их ресурса, так как при работе охлаждаемых лопаток ГТД в диапазоне температур от 950 до 1150 °С в процессе высокотемпературной газовой коррозии происходят изменения физических и химических свойств их рабочих поверхностей (внешней и внутренней), что приводит к ускоренному износу и отработке ответственных деталей [6]. Для решения этой задачи на охлаждаемые рабочие и сопловые лопатки ГТД и ГТУ, выполненные из сплавов на никелевой основе, на внешнюю трактовую поверхность и внутреннюю полость наносят защитные жаростойкие покрытия, применяя различные технологии и методы их нанесения. При этом конструкция и химический состав покрытия выбираются исходя из состава сплава лопатки, рабочей температуры эксплуатации и условий работы в составе ГТД или ГТУ. Учитывается также, что требования к покрытиям на внешней поверхности значительно отличаются от требований к покрытиям на внутренней поверхности из-за различных температурных условий и агрессивности среды при эксплуатации этих поверхностей.

При нанесении ионно-плазменных конденсационных, конденсационно-диффузионных и диффузионных жаростойких и коррозионностойких покрытий для защиты внешней поверхности деталей ГТД и ГТУ широко применяется метод вакуумной плазменной технологии высоких энергий (ВПТВЭ). Технология нанесения ионно-плазменных жаростойких и коррозионностойких покрытий и получаемые свойства этих покрытий подробно описаны в работах НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) [7–11]. Для защиты поверхностей любой сложности и конфигурации внутренней полости охлаждаемых сопловых и рабочих лопаток для турбины ГТД или ГТУ, выполняемых из жаростойких никелевых сплавов, в газотурбостроении применяются процессы насыщения из газовой фазы (газоциркуляционный способ нанесения покрытий) [12, 13] либо порошковый метод нанесения покрытий [14]. При защите поверхности безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов, таких как ЖС36, ВЖМ и т. д., содержащих большое количество редкоземельных и тугоплавких элементов (Cr, W, Mo, Ta, Re, Ru и т. д.), дополнительно применяется процесс цементации для формирования барьерного слоя. Сформированный барьерный слой на основе углерода препятствует диффузии компонентов жаростойкого покрытия в никелевый сплав и исключает появление вторичной реакционной зоны и топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз, которые приводят к снижению механических свойств сплава [15–17]. Нанесение диффузионных покрытий на основе хрома или алюминия на поверхность никелевых сплавов позволяет повысить жаростойкость и коррозионную стойкость деталей ГТД и ГТУ, работающих в диапазоне температур от 950 до 1100 °С.

В данной статье приведены результаты проведения экспериментального одностадийного процесса термодиффузионного порошкового хромирования или хромоалитирования поверхности никелевого сплава с заданным температурно-временным интервалом.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках стратегического научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие и теплозащитные защитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.3. «Много-слойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие

эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

Для изучения одностадийного процесса термодиффузионного порошкового хромирования, хромоалитирования и/или алитирования поверхностного слоя жаропрочного никелевого сплава изготовлены стандартные образцы простой формы диаметром 25,0 (+0,4) мм и толщиной 3,0 (+0,2) мм.

Для приготовления рабочих смесей использованы: порошок ферроалюминия (FeAl) марки ФА50, порошок хрома (Cr) марки ПХ1М и белый электрокорунд (Al_2O_3) марки 25А F100 с размером зерна основной фракции от 120 до 160 мкм. Перед процессом термодиффузионного насыщения приготовленные рабочие порошковые смеси подвергали специальной двойной прокатке по режимам ВИАМ. Составы рабочих порошковых смесей, использованных для нанесения покрытий термодиффузионным методом, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы порошковых рабочих смесей для нанесения покрытий термодиффузионным способом на поверхность никелевого сплава

Условный номер смеси	Содержание компонентов порошковой смеси, % (по массе)		
	ФА50 (FeAl)	ПХ1М (Cr)	электрокорунд марки 25А F100 (Al_2O_3)
1	0	50,0	50,0
2	12,5	37,5	50,0
3	25,0	25,0	50,0
4	37,5	12,5	50,0
5	50,0	0	50,0

Перед проведением процесса нанесения покрытий термодиффузионным методом поверхность образцов из жаропрочного никелевого сплава обработали путем опескоструивания электрокорундом (Al_2O_3) с дальнейшей промывкой в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой в течение 20 мин для более качественного удаления остатков твердых частиц абразивного материала. После промывки в ультразвуковой ванне образцы высушивали в атмосферной электропечи с циркуляцией воздуха до полного удаления влаги, а затем измеряли при помощи штангенциркуля и взвешивали на аналитических весах для проведения гравиметрического контроля.

Для нанесения покрытий термодиффузионным способом образцы помещали в алуновы тигли с рабочей порошковой смесью. Тигли размещали в специальном контейнере с возможностью продувки нейтральным газом (аргоном) для исключения окисления поверхности образцов и рабочей смеси в процессе высокотемпературной выдержки в атмосферной электропечи. Подготовленный контейнер с образцами размещали в рабочей камере атмосферной электропечи, предварительно разогретой до температуры процесса. Выдержку в атмосферной электропечи проводили по заданному временному интервалу. По окончании процесса термодиффузионного насыщения образцы очищали от остатков порошкового материала, после чего проводили гравиметрический контроль путем взвешивания на аналитических весах с точностью измерения до четвертого знака после запятой.

Для контроля и определения толщины полученных диффузионных покрытий проведены металлографические исследования, а также определен химический состав

диффузионных покрытий на сканирующем растровом электронном микроскопе (РЭМ) Inspect F50 фирмы FEI (США) с использованием энергодисперсионного анализатора (EDS/ЭДА).

Результаты и обсуждение

Металлографический анализ показал, что после проведения процесса термодиффузионного насыщения при заданном температурно-временном интервале на поверхности образцов из жаропрочного никелевого сплава присутствуют зоны диффузионного взаимодействия сплава с покрытием. На рис. 1 представлены микроструктуры, полученные на растровом электронном микроскопе при увеличениях $\times 1000$ и $\times 2000$.

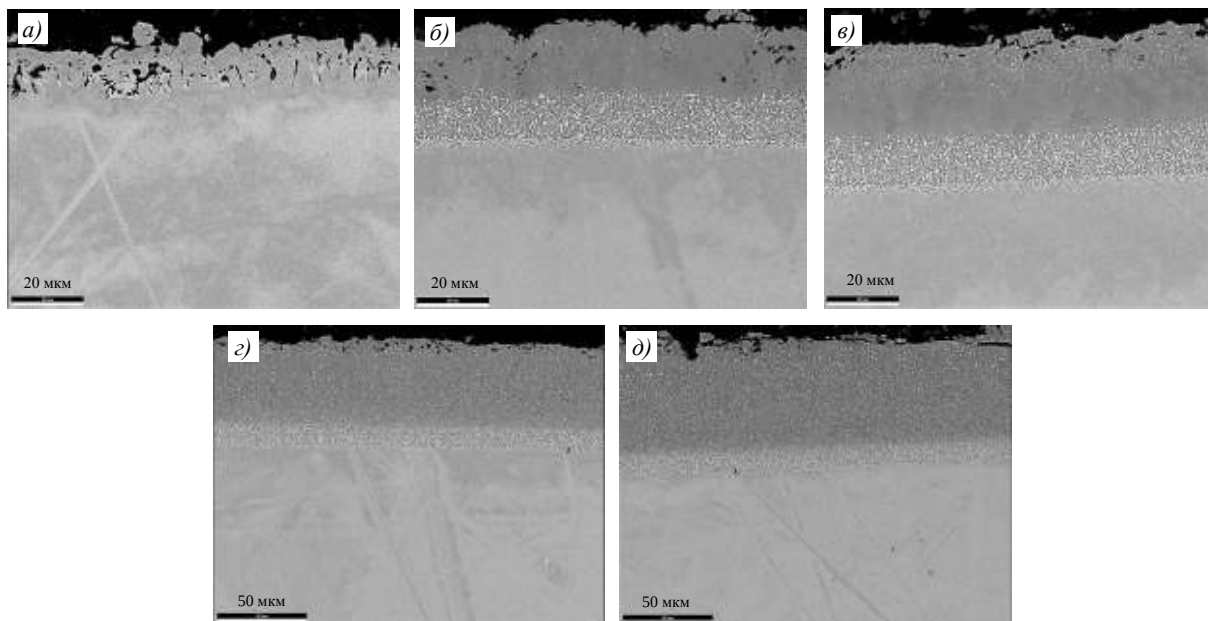


Рис. 1. Микроструктуры образцов из никелевого сплава с диффузионными покрытиями, нанесенными из выбранных составов рабочих смесей (см. табл. 1): *а* – смесь 1 ($50\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *б* – смесь 2 ($12,5\text{FeAl} + 37,5\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *в* – смесь 3 ($25,0\text{FeAl} + 25,0\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *г* – смесь 4 ($37,5\text{FeAl} + 12,5\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *д* – смесь 5 ($50,0\text{FeAl} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$)

Видно, что структура покрытия, нанесенного с применением рабочей смеси 1 (рис. 1, *а*), существенно отличается от структур покрытий, полученных с использованием рабочих смесей 2–5 (рис. 1, *б–д*). Структура покрытий, полученных с использованием смесей 2–5, содержащих ферроалюминий, характерна для алюминидных покрытий, полученных термодиффузионным методом.

На образце (рис. 1, *а*) с покрытием, нанесенным из рабочей смеси 1 ($50\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$), наблюдается диффузионная зона хрома (Cr) глубиной до 18 мкм, на которой также видно изменение структуры поверхностного слоя жаропрочного сплава с образованием хрупких фаз, которые во время шлифовки и полировки выкрашиваются и на металлографическом шлифе присутствуют в виде черных областей. Толщина покрытия, полученного с использованием смеси 2 (рис. 1, *б*), составляет до 31 мкм, при этом покрытие имеет двухзонную структуру. От поверхности до глубины 17 мкм сформировался слой моноалюминид никеля NiAl (β -фаза) с редкими включениями чистого хрома (α -Cr) в виде белых точек. В переходной зоне на глубине от 17 до 31 мкм наблюдается большое скопление вытесненного хрома (α -Cr), изначально содержащегося в сплаве. Данное строение характерно для покрытий, сформированных с использованием

рабочих смесей, содержащих ферроалюминий (смеси 2–5) и имеющих глубину диффузионного слоя покрытия от 31 до 70 мкм соответственно. При этом необходимо отметить, что на всех образцах с покрытиями, полученными из смесей, содержащих ферроалюминий, глубина (толщина) переходной зоны с выпадением большого количества вытесненного хрома (α -Cr) в среднем составляет от 11 до 14 мкм, независимо от глубины диффузии покрытия (толщины диффузионного покрытия) и процентного соотношения ферроалюминия к хрому и электрокорунду в порошковой рабочей смеси. На образцах с диффузионными покрытиями, сформированными с использованием рабочих смесей 2–5, содержащих ферроалюминий, после переходной зоны также наблюдается начало образования вторичной реакционной зоны, в которой образовались ТПУ-фазы, проникающие на глубину от 3 до 4 мкм.

В табл. 2 приведены сводные данные по результатам гравиметрического контроля с определением удельного изменения массы образцов (привеса) и толщины диффузионных покрытий, полученных с использованием выбранных составов порошковых рабочих смесей.

Таблица 2

**Значения удельного изменения массы (привеса)
и толщины диффузионных покрытий**

Условный номер рабочей смеси	Состав рабочей смеси	Условный номер образца	Удельное изменение массы (привес), г/м ²	Толщина диффузионного покрытия, мкм
1	50Cr + 50Al ₂ O ₃	1	65,39	18
		2	64,24	
		3	60,13	
2	12,5FeAl + 37,5Cr + 50Al ₂ O ₃	4	37,05	31
		5	34,75	
		6	32,45	
3	25,0FeAl + 25,0Cr + 50Al ₂ O ₃	7	46,91	40
		8	44,03	
		9	44,85	
4	37,5FeAl + 12,5Cr + 50Al ₂ O ₃	10	73,77	59
		11	73,11	
		12	72,95	
5	50,0FeAl + 50Al ₂ O ₃	13	104,16	70
		14	103,83	
		15	102,27	

Как видно из представленных в табл. 2 сводных данных определения удельного изменения массы образцов, при нанесении диффузионных покрытий из порошковых рабочих смесей 2–5, содержащих ферроалюминий, привес и толщина диффузионного покрытия увеличиваются с ростом концентрации ферроалюминия в смеси.

Для более подробного анализа полученных диффузионных покрытий в областях исследованных микроструктур выбраны зоны сканирования для определения химического состава при проведении микрорентгеноспектрального анализа. На рис. 2 представлены зоны исследования распределения основного элементного состава от поверхности вглубь сплава. Исследования химического состава диффузионных покрытий проводили по основным элементам системы «сплав–покрытие», дополнительно проведен анализ распределения железа для выявления «загрязнения» покрытий при применении рабочих смесей 2–5. Рабочая смесь 1 не содержала в своем составе ферроалюминия.

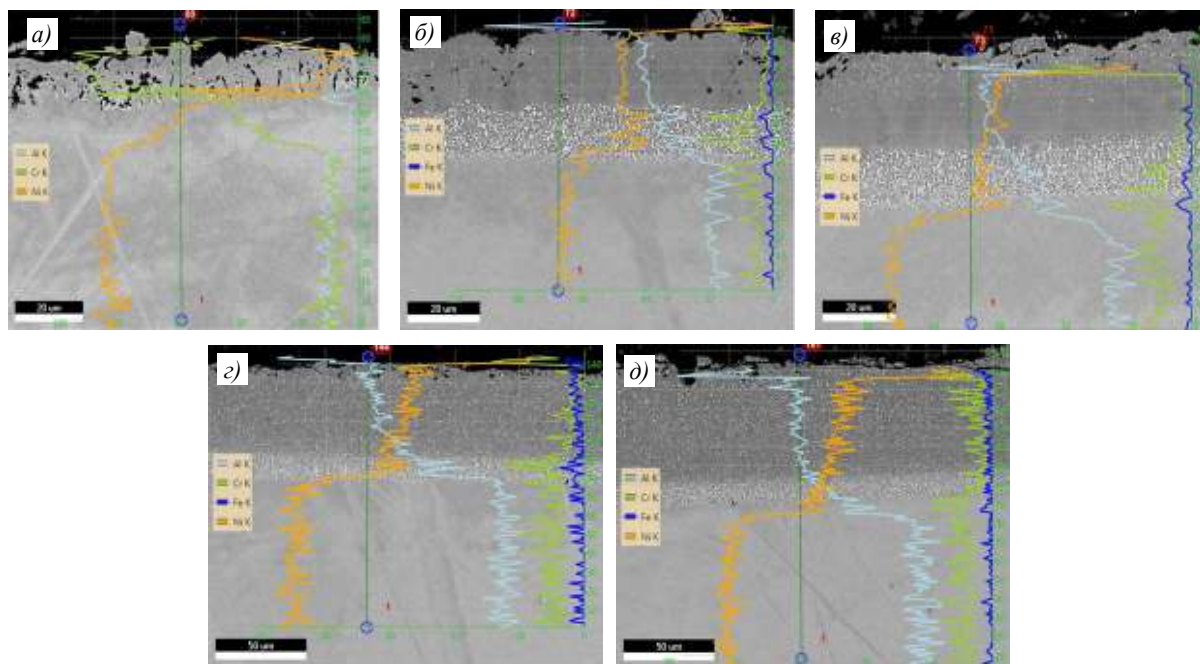


Рис. 2. Зоны исследования распределения элементов в диффузионных покрытиях: *а* – смесь 1 ($50\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *б* – смесь 2 ($12,5\text{FeAl} + 37,5\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *в* – смесь 3 ($25,0\text{FeAl} + 25,0\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *г* – смесь 4 ($37,5\text{FeAl} + 12,5\text{Cr} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$); *д* – смесь 5 ($50,0\text{FeAl} + 50\text{Al}_2\text{O}_3$)

На рис. 3 представлены графики зависимости распределения основных элементов Al, Cr, Fe и Ni (% (по массе)) в покрытиях по глубине диффузионной зоны.

Приведенные результаты элементного анализа подтверждают основные выводы, сделанные по анализу микроструктур (рис. 1). Анализ графиков на рис. 3, *а* показал, что после проведения термодиффузионного насыщения с использованием порошковой рабочей смеси 1, прошло нанесение покрытия с содержанием хрома (Cr) от 86 до 92 % (по массе) при содержании Ni от 7 до 13 % (по массе) и остаточном содержании Al до 1 % (по массе).

Анализ графиков на рис. 3, *б* показал, что после проведения порошкового нанесения покрытия на поверхность никелевого сплава с использованием рабочей смеси 2, при толщине (глубине) покрытия до 17 мкм, содержание никеля и алюминия во внешнем слое покрытия составляет: алюминия (Al) – от 40 до 50 % (по массе), никеля (Ni) – от 42 до 55 % (по массе), что соответствует стехиометрическому составу для β -фазы (интерметаллид NiAl), при этом содержание хрома (Cr) в этой зоне не превышает 3–8 % (по массе). В переходной зоне на глубине от 17 до 31 мкм содержание никеля (Ni) и алюминия (Al) снижается до 42 и 26 % (по массе) соответственно, при этом повышается содержание хрома (Cr) до 23–26 % (по массе), вытесненного из внешней зоны покрытия.

Анализ графиков на рис. 3, *в* показал, что после нанесения диффузионного покрытия на поверхность никелевого сплава с использованием рабочей смеси 3, при толщине (глубине) покрытия до 25 мкм, содержание алюминия (Al) повышается с 50 до 52 % (по массе) при содержании никеля (Ni) от 46 до 48 % (по массе), при этом содержание хрома (Cr) в этой зоне не превышает 4 % (по массе). В переходной зоне на глубине от 25 до 30 мкм содержание алюминия (Al) плавно снижается до 25 % (по массе), при этом, в отличие от предыдущего образца, содержание никеля (Ni) повышается с 48 до 54 % (по массе), с увеличением содержания хрома (Cr) – с 3 до 20 % (по массе).

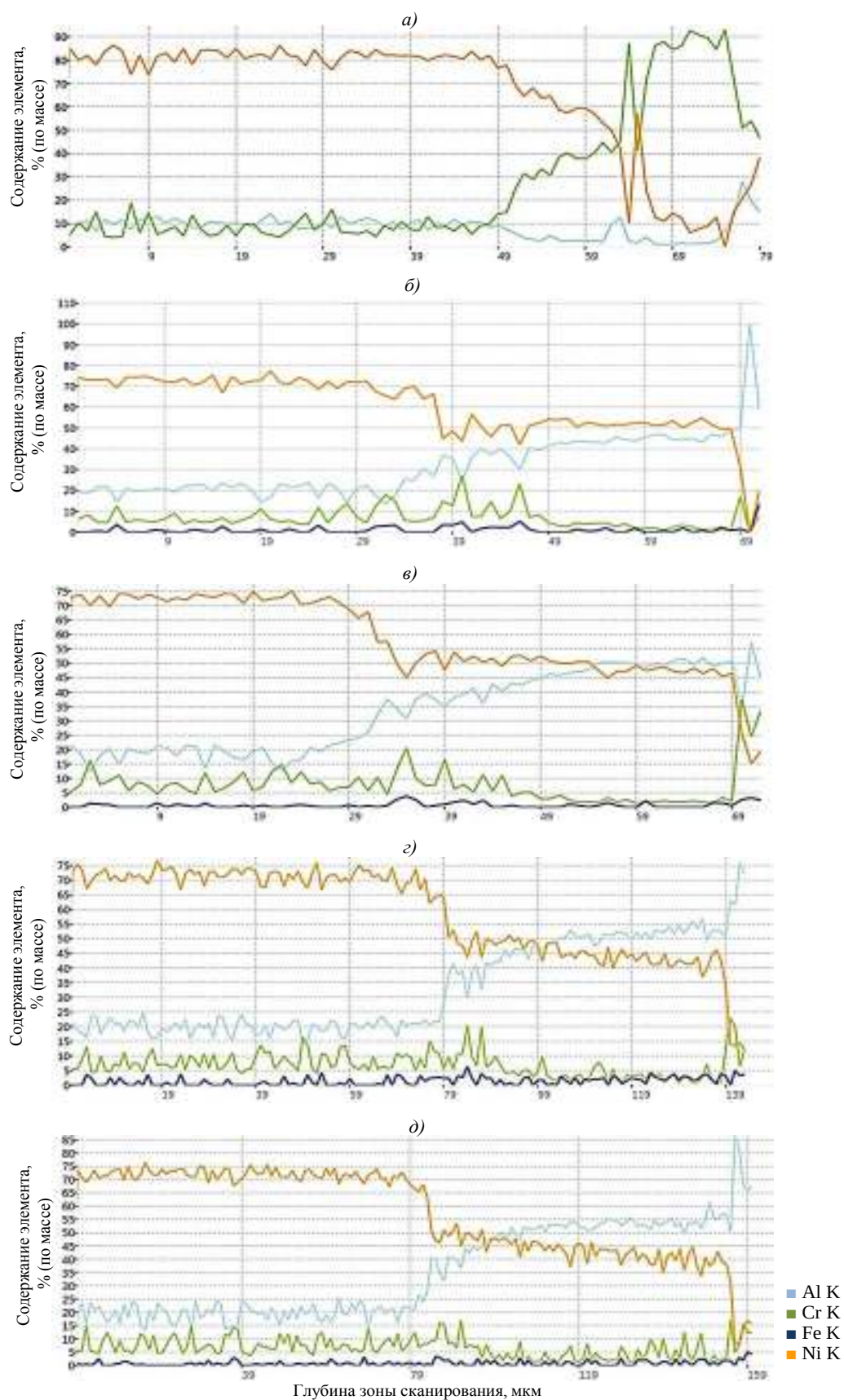


Рис. 3. Распределение основных элементов в диффузионном покрытии, сформированном с использованием рабочих смесей 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и 5 (д)

Анализ графиков на рис. 3, з показал, что после нанесения покрытия на поверхность никелевого сплава с использованием смеси 4, при толщине (глубине) диффузионной зоны до 47 мкм, содержание алюминия (Al) повышается с 52 до 56 % (по массе) при содержании никеля (Ni) от 46 до 48 % (по массе), при этом содержание хрома Cr в этой зоне не превышает 5 % (по массе). В переходной зоне на глубине от 47 до 59 мкм содержание алюминия (Al) плавно снижается с 46 до 22 % (по массе), содержание никеля (Ni) повышается с 43 до 64 % (по массе), при этом содержание хрома (Cr) повышается с 5 до 20 % (по массе).

Анализ графиков на рис. 3, д показал, что после нанесения диффузионного покрытия на поверхность никелевого сплава с использованием смеси 5, при толщине (глубине) диффузионной зоны до 40 мкм, содержание алюминия (Al) повышается с 46 до 61 % (по массе) при содержании никеля (Ni) от 35 до 48 % (по массе), при этом хром (Cr) распределен неравномерно и его содержание составляет от 3 до 15 % (по массе). В переходной зоне на глубине от 70 до 82 мкм содержание алюминия (Al) плавно снижается с 46 до 23 % (по массе), содержание никеля (Ni) повышается с 43 до 53 % (по массе), при этом содержание хрома (Cr) не превышает 17 % (по массе).

Необходимо отметить, что во всех случаях использования порошка ферроалюминия в составе рабочих смесей железо (Fe) не оказывало воздействия на процесс диффузии алюминия (Al), и при анализе химического состава не выявлено повышения концентрации железа в покрытиях или в сплаве под покрытиями. Во всех случаях содержание железа не превышает следовых значений. В случае использования порошковых рабочих смесей 2–4, содержащих в своем составе хром, также не удалось выявить роста концентрации хрома (Cr) в покрытиях. При этом с уменьшением концентрации хрома (Cr) в составе рабочей смеси и увеличении содержания ферроалюминия (FeAl) возрастают привес и толщина алюминидного покрытия при тех же технологических режимах его нанесения.

Заключения

Анализ результатов исследования образцов, выполненных из жаропрочного никелевого сплава с диффузионными покрытиями толщиной от 18 до 70 мкм в зависимости от состава порошковых смесей, показал, что после проведения термодиффузионного хромирования (смесь 1) при глубине диффузионной зоны до 18 мкм наблюдается формирование диффузионного покрытия с концентрацией хрома до 92 %.

На образцах с диффузионными покрытиями, нанесенными из рабочих смесей 2–5 при термодиффузии, в основном проходит процесс алитирования из-за высокой диффузионной подвижности алюминия, при этом в диффузионных покрытиях образуется жаростойкий слой, состоящий из β -фазы (интерметаллид NiAl) с вытеснением α -Cr к границе «сплав–диффузионное покрытие». Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что для выбранных составов рабочих смесей 2–5 с применением ферроалюминия диффузии хрома и железа из порошкового материала в поверхность жаростойкого никелевого сплава не происходит.

Для дальнейшего изучения одностадийного процесса формирования хромоалюминидного термодиффузионного покрытия на поверхности никелевого сплава необходимо продолжить работы по подбору оптимального соотношения компонентов хрома и ферроалюминия, а также температуры и продолжительности проведения процесса.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15.
2. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины. 2010. № 4. С. 31–33.

3. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
4. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni_3Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
5. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. Коломыцев П.Г. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. М: Металлургия, 1984. 215 с.
7. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
8. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1995. № 2. С. 15–18.
9. Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Эффективность двухстадийной ионно-плазменной технологии получения легированных диффузионных алюминидных покрытий на жаропрочных никелевых сплавах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 5. С. 27–32.
10. Матвеев П.В., Будиновский С.А. Исследование свойств защитных жаростойких покрытий для интерметаллидных никелевых сплавов типа ВКНА для рабочих температур до 1300 °С // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 22–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-22-26.
11. Азаровский Е.Н., Доронин О.Н., Мубояджян С.А. Образование пористости на границе «жаропрочный сплав–жаростойкое конденсационно-диффузионное покрытие» // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-113-120.
12. Симонов В.Н., Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Лукина В.В., Терехин А.М. Хромоалитирование циркуляционным способом охлаждаемых лопаток газовых турбин // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 7 (625). С. 36–39.
13. Способ одностадийного диффузионного хромоалитирования деталей из жаропрочных сплавов: пат. RU 2572690C2; заявл. 05.05.14; опубл. 01.20.16.
14. Способ получения комбинированного жаростойкого покрытия: пат. № 1658652 Рос. Федерация; заявл. 08.04.1988; опубл. 20.12.00.
15. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Галоян А.Г. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток турбин ГТД // Труды Междунар. науч.-техн. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение» (Москва, 25–26 апр. 2006 г.). М.: ВИАМ, С. 55–65.
16. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Термодиффузионные процессы насыщения поверхности жаропрочных сплавов тугоплавкими элементами и углеродом // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 114–120.
17. Галоян А.Г., Мубояджян С.А., Кашин Д.С. Формирование термодиффузионных барьерных слоев на поверхности безуглеродистых жаропрочных рений- и рений-рутенийсодержащих сплавов методом газовой цементации // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3 (36). С. 27–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-27-37.
18. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.

References

1. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. Metally Evrazii, 2012, no. 3, pp. 10–15.
2. Kablov E.N. Developments of VIAM for gas turbine engines and installations. Krylya Rodiny, 2010, no. 4, pp. 31–33.
3. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. Trudy VIAM, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 04, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.

4. Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutsкая S.A., Dmitriev N.S. Foundry intermetallic alloy based on Ni_3Al compound for turbine blades gas turbine engines. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 4, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
5. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. Kolomytsev P.G. Gas corrosion and strength of nickel alloys. Moscow: Metallurgy, 1984, 215 p.
7. Muboyadzhyan S.A., Budinovskij S.A. Ion-plasma technology: prospective processes, coatings, equipment. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
8. Muboyadzhyan S.A., Kablov E.N., Budinovskiy S.A. Vacuum-plasma technology for obtaining protective coatings from complex alloyed alloys. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov, 1995, no. 2, pp. 15–18.
9. Budinovskiy S.A., Muboyadzhyan S.A. Efficiency of a two-stage ion-plasma technology for obtaining alloyed diffusion aluminide coatings on heat-resistant nickel alloys. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov, 2003, no. 5, pp. 27–32.
10. Matveev P.V., Budinovskij S.A. Research of the properties of protective heat-resistant coating for intermetallic nickel alloys operating at temperatures up to 1300 °C. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2014, no. 3, pp. 22–26.
11. Azarovskiy E.N., Doronin O.N., Muboyadzhyan S.A. Formation of porosity on the border «of heat-resistant alloy–heat-resistant condensation-diffusion coating». Trudy VIAM, 2019, no. 2 (74), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 4, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-113-120.
12. Simonov V.N., Abraimov N.V., Shkretov Yu.P., Lukina V.V., Terekhin A.M. Chromium aluminizing of cooled gas turbine blades by the circulation method. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov, 2007, no. 7 (625), pp. 36–39.
13. The method of one-stage diffusion chromium-altering of parts from heat-resistant alloys: pat. EN 2572690C2; filed 05.05.14; publ. 01.20.16.
14. Method for obtaining a combined heat-resistant coating: pat. 1658652 Rus. Federation; filed 08.04.88; publ. 20.12.00.
15. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A., Budinovskiy S.A., Galoyan A.G. Protective and hardening coatings for gas turbine turbine blades. Proceedings of Intern. sci.-tech. conf. "Scientific ideas of S.T. Kishkin and modern materials science" (Moscow, April 25–26, 2006). Moscow: VIAM, pp. 55–65.
16. Muboyadzhyan S.A., Galoyan A.G. Thermodiffusion processes of saturation of the surface of heat-resistant alloys with refractory elements and carbon. Tekhnologiya legkikh splavov, 2007, no. 2, pp. 114–120.
17. Galoyan A.G., Muboyadzhyan S.A., Kashin D.S. Termodiffusion barrier formation under vacuum cementation process on rhenium and rhenium-ruthenium comprising nickel based superalloys. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 3 (36), pp. 38–43. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-27-37.
18. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. Intellect i tekhnologii, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.

Информация об авторах

Кашин Дмитрий Сергеевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Азаровский Евгений Николаевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry S. Kashin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny N. Azarovskiy, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 07.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.07.2022.
The article was submitted 07.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 11.07.2022.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-100-115

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ХРОМА (обзор)

Я.С. Дружнова¹

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

Аннотация. Рассмотрена тенденция замены гальванического хромирования, применяемого для защиты стальных деталей от коррозии и износа, на газотермические методы нанесения покрытий с использованием композиционных порошков на основе карбидов вольфрама и хрома. Рассмотрены разновидности газотермического напыления, методы изготовления композиционных порошков, описаны их достоинства и недостатки. Установлено, что наиболее распространенным методом нанесения износостойких покрытий является метод высокоскоростного газопламенного напыления. На примере показано превосходство такого покрытия по сравнению с покрытием, нанесенным гальваническим хромированием. Обозначено направление развития в области изготовления композиционных порошков с необходимыми технологическими свойствами для получения износостойких покрытий с оптимальными характеристиками.

Ключевые слова: газопламенное напыление, детонационное напыление, плазменное напыление, высокоскоростное газопламенное напыление, композиционный порошок, металлокерамические покрытия, распылительная сушка, механическое легирование, высокотемпературное спекание

Для цитирования: Дружнова Я.С. Развитие методов газотермического напыления упрочняющих покрытий на основе карбидов вольфрама и хрома (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-100-115.

Scientific article

DEVELOPMENT OF METHODS FOR THERMAL SPRAYING OF HARDENING TIRES BASED ON TUNGSTEN AND CHROMIUM CARBIDES (review)

Ya.S. Druzhnova¹

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

Abstract. Considers the trend of replacing galvanic chromium plating, used to protect steel parts from corrosion and wear, by gas-thermal coating methods using composite powders based on tungsten and chromium carbides. Varieties of thermal spraying, methods for manufacturing composite powders are considered, their advantages and disadvantages are described. It has been established that the most common method of applying wear-corrosion-resistant coatings is the high-velocity oxygen fuel spraying method. The example shows the superiority of such a coating compared to galvanic chromium plating. The direction of development in the field of manufacturing composite powders with the necessary technological properties to obtain wear-corrosion-resistant coatings with optimal characteristics is indicated.

Keywords: flame spraying, detonation spraying, plasma spraying, high-velocity oxygen fuel spraying, composite powder, ceramic-metal coatings, spray dry, mechanical alloying, spark plasma sintering

For citation: Druzhnova Ya.S. Development of methods for thermal spraying of hardening tires based on tungsten and chromium carbides (review). Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-100-115.

Введение

Гальваническое хромирование получило широкое применение в современном машиностроении в качестве коррозионностойкого износостойкого покрытия для ответственных деталей, таких как шаровые клапаны, штоки и поршни, валы, поршневые кольца, посадочные поверхности для подшипников и многих других. Подавляющее большинство изделий, подвергаемых гальваническому хромированию в промышленных производственных процессах, изготавливаются из высокопрочных сталей. Широкое распространение гальванического хромирования объясняется простотой технической организации технологического процесса и доступностью исходных материалов. Однако применение гальванических хромовых покрытий для защиты титановых и алюминиевых сплавов приводит к существенному усложнению технологии нанесения, что подразумевает использование промежуточных соединительных слоев, и в совокупности приводит к ухудшению как конечных характеристик покрытий, так и технико-экономических показателей. Для современных металлокерамических композиционных материалов в ряде случаев гальваническое покрытие практически не применимо. Указанные естественные ограничения для применения гальванического хромирования приводят к необходимости выбора альтернативных покрытий и технологий их нанесения для защиты как высокопрочных сталей, так и более современных конструкционных материалов.

Специалистами в области медицины проведены исследования для установления причинно-следственной связи между применением гальванического напыления и развитием впоследствии раковых клеток у человека. Это было связано с тем, что с начала 1970-х гг. повысилась смертность рабочих от рака. Основным химическим веществом, оказывающим негативное влияние на здоровье человека, являлся шестивалентный хром, который образуется в процессе гальванического хромирования. В связи с этим было принято решение ужесточить экологический контроль гальванических процессов.

В качестве альтернативы гальваническому хромированию ведущими производителями авиационной техники рассматриваются газотермические покрытия на основе карбидов вольфрама и хрома. Наиболее широкое распространение получили покрытия систем WC-Co, WC-Co-Cr и Cr₃C₂-NiCr. Важнейшим преимуществом указанных покрытий при работе в паре трения с металлическими поверхностями является структура, соответствующая принципу Шарпи, которая содержит армирующую фазу на основе твердого карбида металла, закрепленную в пластичной металлической связке. Такая структура обеспечивает высокие характеристики прирабатываемости пары трения и высокий ресурс. Покрытия на основе карбидов вольфрама и хрома, наносимые методом газотермического напыления, применяются для защиты деталей авиационной техники из сталей, а также сплавов на основе никеля и титана [1].

Важным преимуществом газотермических металлокерамических покрытий (по сравнению с твердым гальваническим хромированием) для защиты поверхностей штоков и поршней гидро- и пневмоцилиндров является более высокая микротвердость основного компонента покрытия:

Компонент	Cr _{тв}	Cr ₃ C ₂	WC
Микротвердость, ГПа	6,8–9,3	10,4–20,2	13–22,

которая обеспечивает существенное повышение эрозионной стойкости как при прямом ударном воздействии абразива, так и при истирающем воздействии абразивных частиц, загрязняющих поверхность уплотнительных материалов.

Материалы и методы

С учетом относительно высокой стойкости к окислению и коррозии металлокерамической композиции $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--NiCr}$, данные покрытия начали широко применяться для нанесения износ-коррозионностойких покрытий на стальные элементы в горячей части котлов для сжигания отходов, а также в электрических печах и оборудовании, работающем на природном газе [2, 3]. Эти металлокерамические покрытия наносят с помощью разных способов газотермического напыления, таких как плазменное напыление, метод детонационного напыления, а также высокоскоростного газоплазменного напыления [4–10]. На рис. 1 представлены соотношения скоростей частиц и температур для различных методов газотермического напыления.

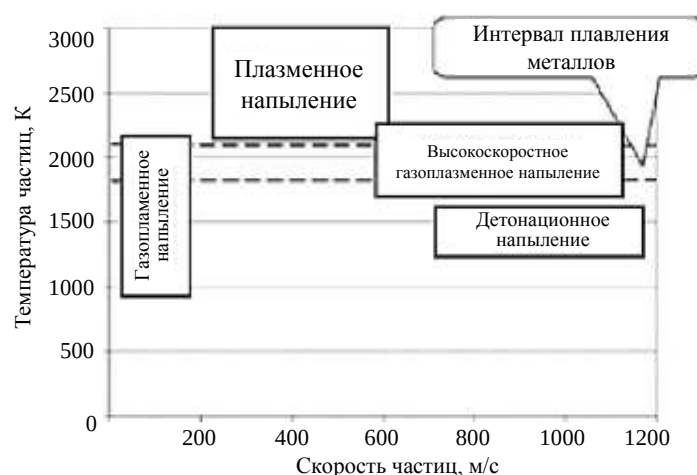


Рис. 1. Соотношения скоростей частиц и температур для различных методов газотермического напыления

Металлокерамические покрытия системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--NiCr}$, полученные методами газотермического напыления, используются также для снижения изнашивания и защиты от коррозии при высоких температурах в деталях газовых турбин, работающих в условиях сухого трения и применяемых в различных отраслях промышленности: электроэнергетике и нефтепереработке, аэрокосмической индустрии [11–18].

Металлокерамические покрытия на основе карбида вольфрама широко применяются при защите деталей от механического износа, однако их применение ограничено при повышенных температурах ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) или в химически агрессивных средах из-за деградации карбидной фазы [19, 20]. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Метод газоплазменного напыления

В настоящее время области применения метода газоплазменного напыления – это нанесение покрытий на основе тугоплавких керамических материалов, а также саморасплавляющихся терморегулирующих металлических сплавов на основе железа, кобальта и никеля. Распыляемый материал в виде порошка, проволоки или шнура расплавляется в кислородно-ацетиленовом пламени, а затем ускоряется газообразными продуктами сгорания при нанесении на поверхность обрабатываемой детали (рис. 2).

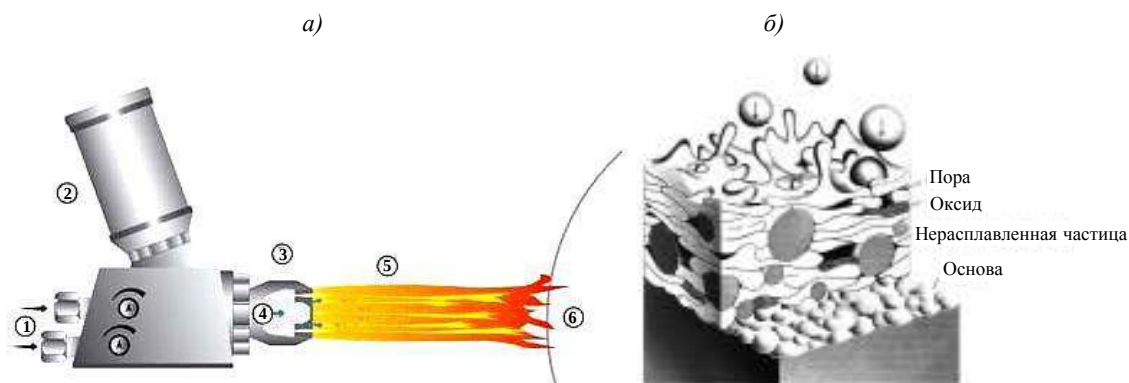


Рис. 2. Принципиальная схема газопламенного напыления порошком (а: 1 – кислород/ацетилен; 2 – контейнер с порошком; 3 – горелка; 4 – порошок + газ; 5 – ацетилен-кислородное пламя и напыляемые частицы; 6 – деталь) и схема формирования напыленного покрытия (б)

Из бункерного устройства порошок поступает в горелку с потоком транспортирующей газовой смеси (кислород и горючий газ) и попадает в пламя горелки. Расплавленные частицы порошка, увлекаемые струей горячего газа, с высокой скоростью ударяются о напыляемую поверхность, деформируются и, мгновенно охлаждаясь, конденсируются на неровностях подложки. Так, при нанесении нескольких слоев покрытия, износостойкое покрытие достигает требуемой величины. В настоящее время существуют автоматизированные устройства для нанесения покрытий. В таком оборудовании порошок подается в пламя под давлением вдоль оси горелки из специализированных порошковых питателей, обладающих высокой точностью дозирования.

К достоинствам метода можно отнести:

- низкую стоимость;
- удобство и вариативность применения;
- выполнение напыления покрытий на внутренние поверхности с диаметром не менее 100 мм и на глубину не более калибра отверстия;
- доступность порошковых материалов;
- незначительное влияние на окружающую среду.

Основным недостатком данного метода является пористость получаемых покрытий на уровне не менее 5 %.

Высокоскоростное газопламенное напыление

Метод высокоскоростного газопламенного напыления [21] является одной из разновидностей газопламенного напыления. Основное отличие оборудования для такого напыления – это наличие реактивного сопла (сопло Лавалья), которое позволяет достичь сверхзвуковой скорости струи горячих газов (рис. 3). Увеличение скорости потока струи в установках высокоскоростного газопламенного нанесения покрытий дает возможность снизить пористость покрытия.

В настоящее время наиболее подходящей альтернативой хромированию можно считать высокоскоростное газопламенное напыление карбида вольфрама. У данного метода скорость частиц в потоке достигает 450–1000 м/с – приблизительно в 2 раза больше, чем у других методов газопламенного напыления. Например, у покрытия состава WC–10Co–4Cr твердость может достигать 1400 HV300. Высокая твердость, адгезионная прочность, низкая пористость покрытий, получаемых методом высокоскоростного напыления, обеспечивают возможность их применения в агрессивных средах при повышенной температуре в энергетике, металлургии и авиации. Данные покрытия

применяются в различных деталях самолета – шасси, гидравлических цилиндрах, подшипниках реактивных двигателей, валах турбин и др. В перспективе износостойкие покрытия, получаемые методом высокоскоростного напыления, полностью заменят покрытия, нанесенные при хромировании, так как они обеспечивают лучшую защиту от ударной нагрузки, износа и усталости при сопоставимом уровне защиты от коррозии.

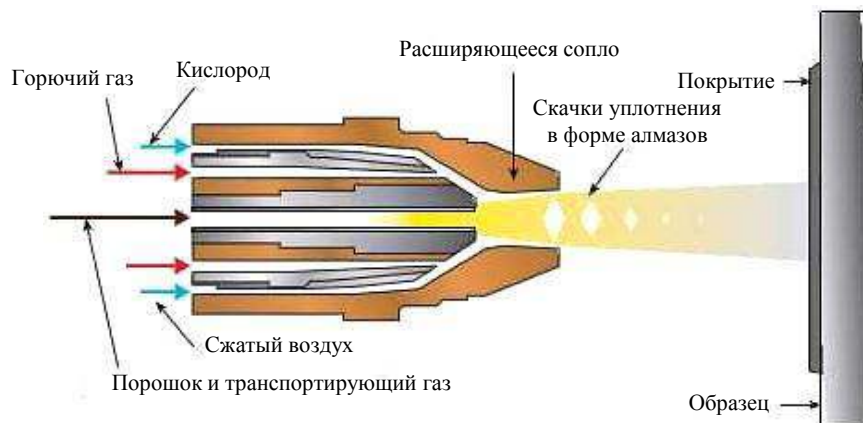


Рис. 3. Принципиальная схема высокоскоростного газопламенного напыления

Метод детонационного напыления

Основными элементами оборудования для нанесения покрытий методом детонационного напыления являются камера сгорания и водоохлаждаемый ствол. В камеру подается ацетилен-кислородная смесь (в некоторых случаях возможна подача пропана и азота) в определенном соотношении. Через технологическое отверстие в стволе потоком азота подается определенное количество напыляемого порошка. С помощью электрической искры поджигается газовая смесь, а затем она взрывается (детонирует). Разогретые от ударной волны частицы разгоняются до скоростей >800 м/с и нагреваются до температуры около $1400\text{--}1700$ °С. При их попадании на поверхность, напыляемый порошок пластически деформируется, дополнительно нагреваясь до температур порядка 4000 °С. Периодичность повторения процесса – три-четыре выстрела в секунду. Принципиальная схема процесса детонационного напыления представлена на рис. 4.

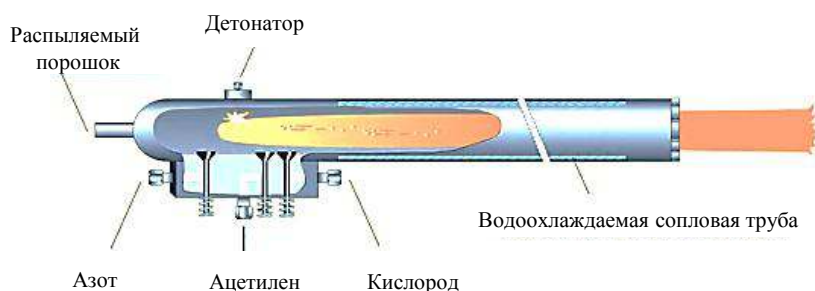


Рис. 4. Принципиальная схема процесса детонационного напыления

При детонационном напылении можно получать покрытия из любых материалов – тугоплавких соединений, оксидов и др. Так, для получения износостойких покрытий с целью восстановления деталей применяют оксид алюминия Al_2O_3 , самофлюсующиеся сплавы марок ПГ-СР, СНГН, ВСНГН (содержит 65 % WC + 35 % СНГН).

Плазменное напыление

При плазменном напылении между вольфрамовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом (соплом) возбуждается электрическая дуга, нагревающая рабочий газ, в результате чего он истекает из сопла в виде плазменной струи. Порошковый материал, подаваемый в плазменную струю потоком транспортирующего газа (аргона или азота), с большой энергией ударяется о поверхность обрабатываемой детали. Благодаря высоким температурам при плазменном напылении можно наносить тугоплавкие материалы. Кроме того, регулирование температуры и скорости плазменной струи позволяет расширить номенклатуру наносимых материалов. Принципиальная схема процесса плазменного напыления представлена на рис. 5 [22].

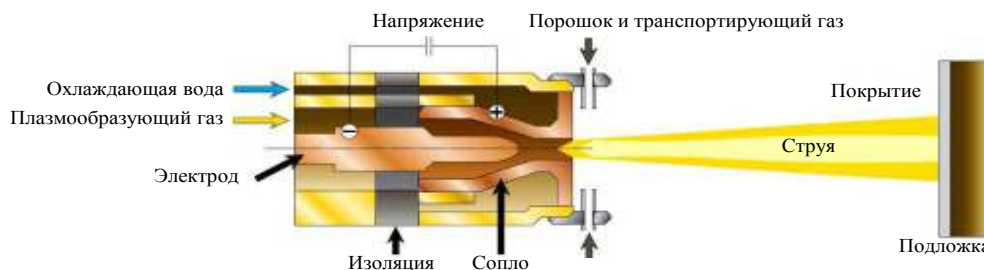


Рис. 5. Принципиальная схема процесса плазменного напыления

Плазменное напыление в зависимости от давления в камере напыления разделяют на атмосферное плазменное напыление, плазменное напыление при пониженном давлении и вакуумное плазменное напыление. Плазменными методами наносят широкую номенклатуру материалов: металлические сплавы систем Me-Cr-Al-Y , металлокерамические композиции типа MeC-NiCr/Co , покрытия на основе оксидов типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Методы получения порошковых материалов для газотермического напыления

Технологичность порошкового материала, применяемого при газотермическом напылении, влияет на качество получаемого покрытия, а также на коэффициент использования материала при напылении. При высоком показателе сферичности частицы порошка имеют невысокое значение угла разлета от оси потока. Таким образом, чем выше их скорость и температура при подлете к поверхности детали, тем плотнее получаемое покрытие. Форма частиц, их структура, а также пористость обуславливаются методом изготовления (рис. 6).

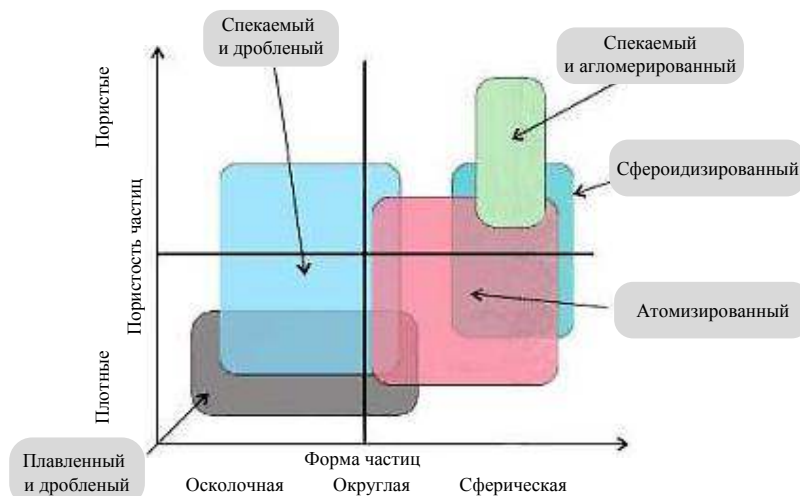


Рис. 6. Зависимость пористости и формы частиц от метода изготовления материалов

Существует несколько методов, широко применяемых в порошковой металлургии, для получения композиционных порошков систем WC-Co, WC-Co-Cr и Cr₃C₂-NiCr, используемых при газотермическом напылении. Для порошков на основе карбидов вольфрама и хрома применяют методы искрового плазменного спекания, распылительной сушки [23] и механического легирования.

Получение композиционных порошковых частиц методом искрового плазменного спекания

Процесс получения композиционных порошков методом искрового плазменного спекания состоит в механическом перемешивании порошков, их искровом плазменном спекании до получения компактного материала и его механическом размоле. Таким образом получают композиционные частицы на основе карбида вольфрама (рис. 7). Плотность такого материала зависит от температуры и скорости спекания. Чем выше температура нагрева, тем плотнее спеченный материал и больше микротвердость.

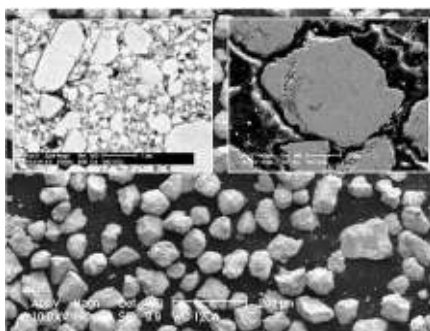


Рис. 7. Металлокерамические частицы, полученные в результате механического размола компактного материала состава WC-12Co [24]

Металлокерамические частицы, получаемые этим способом, имеют осколочную форму и равномерное распределение карбидов в объеме частицы.

Металлокерамические частицы на основе Cr₃C₂ также получают методом искрового плазменного спекания. Вид композиционных частиц Cr₃C₂-NiCr представлен на рис. 8.

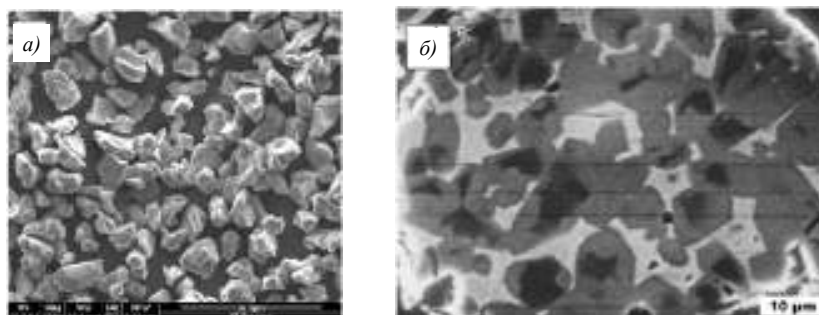


Рис. 8. Металлокерамические композиционные частицы, полученные в результате механического размола компактного материала системы Cr₃C₂-NiCr: а – морфология поверхности частиц [25]; б – поперечный шлиф частиц [26]

Метод получения металлокерамических порошков на основе карбидов вольфрама и хрома с использованием распылительной сушки

Для данного метода применяются порошки с размером частиц <5 мкм, измельченные в планетарной мельнице. После чего происходит подготовка суспензии, которая содержит заданные массовые доли порошковых компонентов. В качестве рабочей

среды применяют раствор воды и поливинилового спирта. Далее происходит распыление суспензии с использованием форсунки, в результате чего за счет сил поверхностного натяжения образуются сферические частицы, которые подвергаются обработке горячим воздухом или инертным газом. В результате чего вода испаряется, происходит процесс сушки и удается получить металлокерамический порошок с частицами, имеющими высокую пористость – до 40 % (рис. 9).

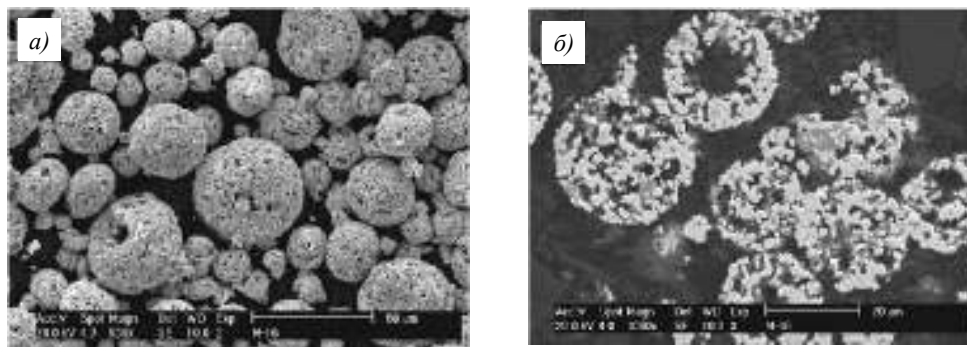


Рис. 9. Металлокерамические частицы состава WC–15 % ($\text{Ni}_{23}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{1.0}\text{Fe}$), полученные в результате распылительной сушки [27]: *а* – морфология поверхности частиц; *б* – поперечный шлиф частиц

В результате распыления с одновременной сушкой подготовленной суспензии образуются металлокерамические частицы сферической формы, каркас которых сформирован карбидами (рис. 10).

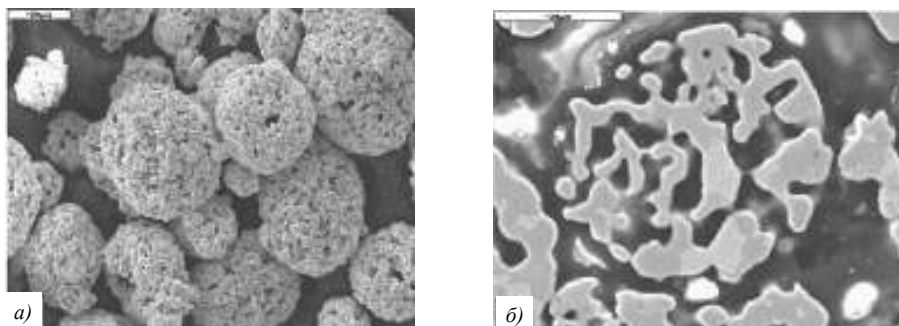


Рис. 10. Металлокерамические частицы состава 75 % Cr_3C_2 –25 % (Ni_{20}Cr), полученные методом распылительной сушки [28]: *а* – морфология поверхности частиц; *б* – поперечный шлиф частиц

Механическое легирование (механоактивация)

В качестве альтернативы технологии распылительной сушки для получения композиционных порошков может быть рассмотрена технология механического легирования. Данный процесс заключается в смешивании элементов или лигатур (в виде порошка) с требуемой дисперсной фазой. Смешивание компонентов происходит в специальных высокоэнергетических шаровых мельницах – атриторах (рис. 11). В результате получают композиционные порошки, состоящие из однородной гомогенной смеси всех компонентов.

Механическое легирование представляет собой процесс повторяющегося межчастичного сваривания («холодная сварка») и расслаивания вблизи шаровидных поверхностей частиц при их интенсивном сталкивании до тех пор, пока достигается стабильное состояние (рис. 12).

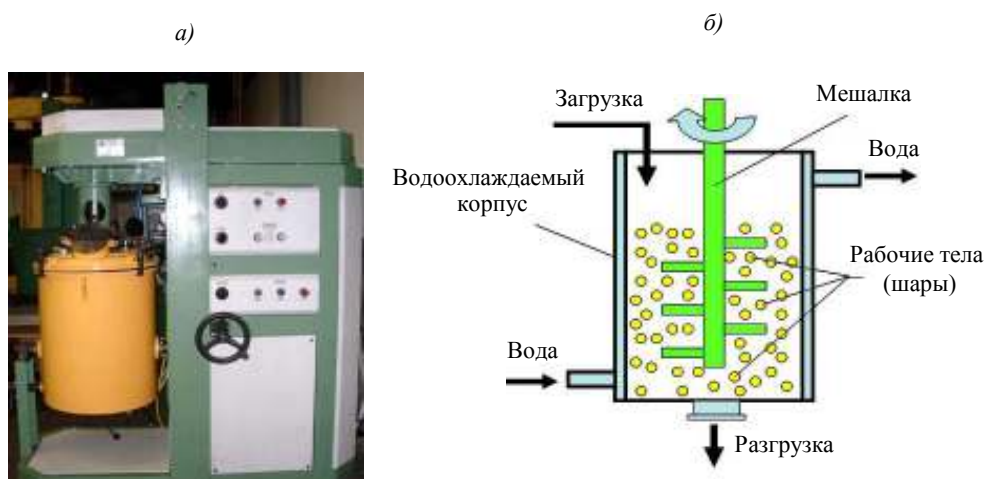


Рис. 11. Внешний вид аттритора (а) и его принципиальная схема работы (б)

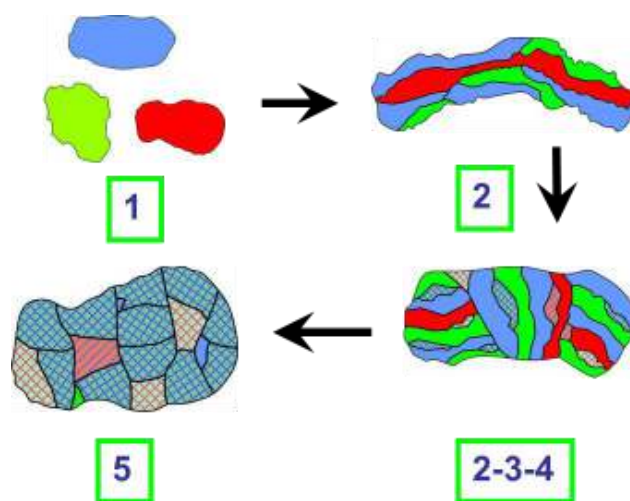


Рис. 12. Образование композиционных частиц из порошков исходных металлов: 1 – исходная смесь порошков металлов, лигатур; 2 – «холодная сварка» компонентов шихты на шаровидную поверхность частиц; 3 – перераспределение составляющих и гомогенизация; 4 – скол композиционных частиц с шаровидной поверхности; 5 – порошок сплава

На рис. 13 показана типичная структура композиционного порошка, полученного в процессе механического легирования.

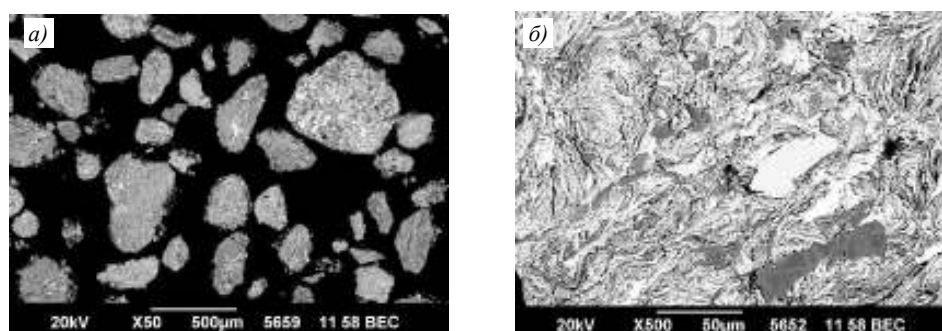


Рис. 13. Микроструктура композиционных гранул после обработки в аттриторе: а – внешний вид; б – отдельная частица

Важным недостатком метода является то, что частицы композиционного порошка получаются несферической формы. Указанный недостаток может быть устранен путем проведения плазменной сфероидизации.

Результаты и обсуждение

Одной из важных характеристик порошка является размер частиц карбида вольфрама, используемых при изготовлении композиционных порошков. Например, известно, что при использовании наноразмерных частиц карбида вольфрама соответствующие покрытия обладают более высокой твердостью и износостойкостью [29–32]. Параметры нанесения покрытия также влияют на характеристики покрытий.

Геометрическая форма частиц порошка может влиять на микроструктуру получаемого покрытия. В работе [33] рассмотрены покрытия системы WC–Co–Cr, нанесенные из двух различных порошков с различной геометрической формой частиц, а также с исходным размером частиц карбида вольфрама в виде порошка с частицами осколочной (для покрытия А) и сферической формы (для покрытий В и В'). Покрытия наносили на низколегированную сталь методом высокоскоростного напыления. Влияние параметров процесса нанесения покрытия на микроструктуру и свойства покрытия изучено с использованием двух режимов – с высокоэнтальпийным (для покрытий А и В) и низкоэнтальпийным пламенем (для покрытия В'). Для сравнения рассмотрено покрытие, полученное гальваническим хромированием.

Параметры процесса для трех различных вариантов покрытий представлены в табл. 1. Перед нанесением покрытия образцы подвергали пескоструйной обработке.

Таблица 1

Параметры процесса высокоскоростного напыления

Покры- тие	Режим	Расход O ₂ , л/мин	Расход H ₂ , л/мин	Расход N ₂ , л/мин	Расход по- рошка, г/мин	Дистанция напыления, мм	Скорость пере- мещения, мм/с
А	1	214	344	635	38	230	1256
В		214	344	635	38	230	1256
В'	2	214	600	360	38	230	1256

Микроструктуры покрытий А, В и В' показаны на рис. 14.

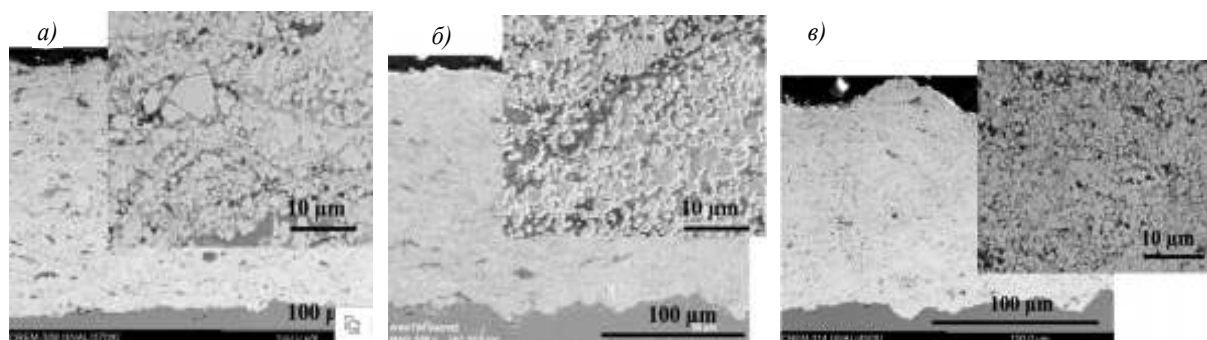


Рис. 14. СЭМ-изображения покрытий системы WC–Co–Cr, нанесенных с помощью высокоскоростного напыления: а – покрытие, полученное из порошка осколочной формы по режиму, обеспечивающему высокоэнтальпийное пламя; б – покрытие, полученное из порошка сферической формы по режиму, обеспечивающему высокоэнтальпийное пламя; в – покрытие, полученное из порошка сферической формы по режиму, обеспечивающему низкоэнтальпийное пламя

По полученным изображениям проведен анализ пористости и фазового состава покрытий. Соответствующие результаты представлены в табл. 2 и на рис. 15.

Таблица 2

Фазовый состав покрытий системы WC-Co-Cr

Форма порошка/пламя	Массовая доля, %			Пористость, %
	карбида кремния	твердого раствора Cr, W и C в Co	твердого раствора C в Cr	
Осколочная/высокоэнтальпийное	50,4	40,7	8,4	0,5
Сферическая/высокоэнтальпийное	59,6	35,1	5,3	0,1
Сферическая/низкоэнтальпийное	74,3	22,3	3,3	0,1

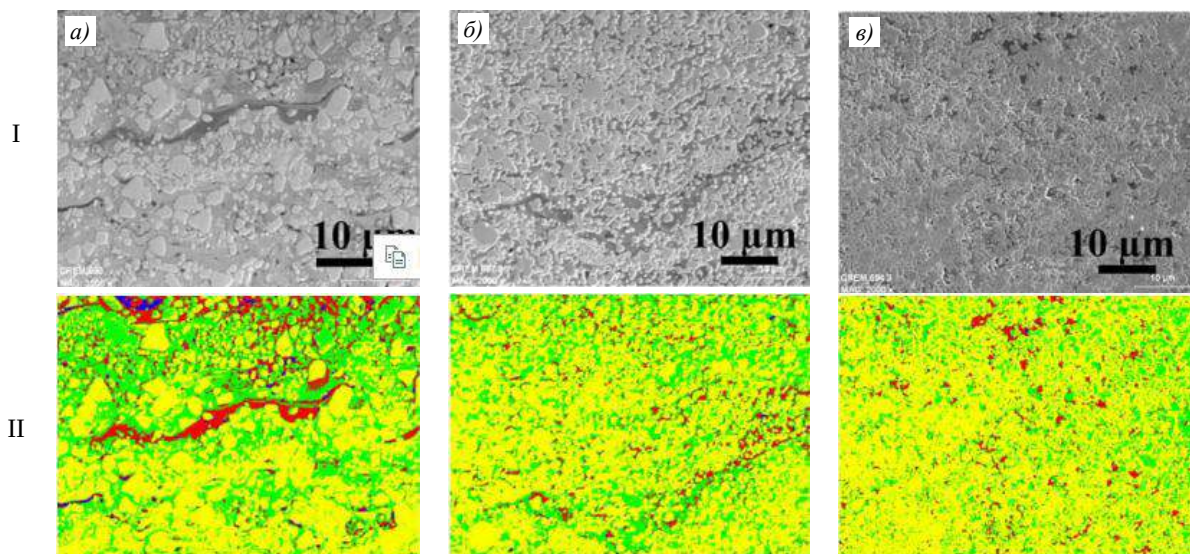


Рис. 15. Образцы, использованные для анализа фазового изображения покрытий системы WC-Co-Cr, нанесенных методом высокоскоростного напыления: а – покрытие, полученное из порошка осколочной формы по режиму, обеспечивающему высокоэнтальпийное пламя; б – покрытие, полученное из порошка сферической формы по режиму, обеспечивающему высокоэнтальпийное пламя; в – покрытие, полученное из порошка сферической формы по режиму, обеспечивающему низкоэнтальпийное пламя

На рис. 15 различимы четыре типа фаз:

- 1 – на I – в виде светлых частиц карбида вольфрама с угловатыми краями и, следовательно, не расплавленных во время нанесения; на II – желтый цвет;
- 2 – на I – серая зона в виде твердого раствора Cr, W и C в Co; на II – зеленый цвет;
- 3 – на I – темные крупные «агломераты» также внутри матрицы, твердый раствор C в Cr; на II – красный цвет;
- 4 – на I, а – черные поры; на II, а – синий цвет.

В результате энергодисперсионного анализа обнаружено значительное количество углерода, в связи с чем можно утверждать, что в результате напыления не произошло диссоциации карбида вольфрама с образованием летучих соединений углерода. Пористость покрытий во всех случаях незначительна, однако наименьшими значениями пористости обладают покрытия, полученных из порошка сферической формы с более мелкими частицами исходных карбидов. Относительное содержание карбида вольфрама в покрытии соответствует ряду: осколочная форма < сферическая форма/высокоэнтальпийное пламя < сферическая форма/низкоэнтальпийное пламя, несмотря на идентичное содержание до процесса напыления.

На рис. 16 для сравнения показана микроструктура гальванического хромового покрытия, используемого в качестве эталона. Наблюдается сетка мелких трещин (в ряде случаев сквозных), степень пористости составляет 0,6 %.

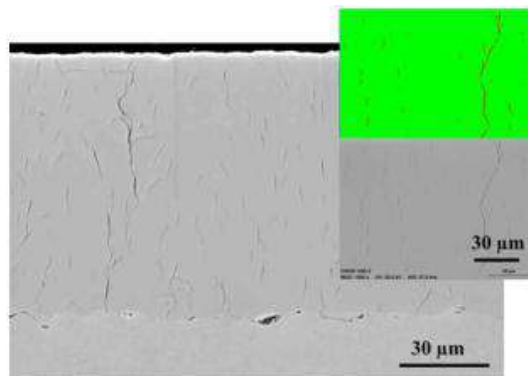


Рис. 16. СЭМ-изображения поперечного сечения образца с гальваническим хромовым покрытием

Поверхности материалов с покрытиями на основе карбидов вольфрама и хрома, полученными методом высокоскоростного напыления, обладают высокими твердостью (>70 HRC) и адгезией (>80 МПа). Эти покрытия могут быть получены толщиной до 1000 мкм, не приводят к наводороживанию металла и образованию флокенов в сталях, обладают химической стойкостью во многих агрессивных средах.

Высокоскоростное напыление обеспечивает также возможность нанесения защитных покрытий на титан и металлокерамические материалы. Однако к недостаткам данного метода следует отнести невозможность нанесения покрытия на внутреннюю поверхность деталей с диаметром отверстия <100 мм. Важно отметить, что любое газотермическое покрытие после нанесения требует финишной механической обработки (шлифовки) для обеспечения заданного параметра шероховатости поверхности. Сравнительные характеристики газотермического износостойкого покрытия на основе карбида вольфрама и гальванического хромового покрытия представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства	Характеристики покрытий	
	Значения свойств для	
	газотермического покрытия на основе карбида вольфрама	гальванического хромового покрытия
Твердость HRC	≥ 70	60–70
Прочность сцепления, МПа	≥ 80	41
Пористость, %	≤ 1	–
Толщина покрытия, мм	$\geq 0,08$	$\leq 0,13$
Шероховатость R_a	≤ 4	≤ 4
Коррозионная стойкость, ч	720	55
Жаростойкость, °C	500	400

Как видно из данных табл. 3, значение твердости покрытия на основе карбида вольфрама превышает твердость гальванического хромового покрытия (≥ 70 и 60–70 HRC соответственно). Значения микротвердости по Виккерсу газотермических покрытий на основе карбидов вольфрама и хрома составляют 1050 и 750–850 соответственно.

Заключения

В настоящее время наблюдается тенденция по применению альтернативных гальваническому хромированию технологий нанесения защитных и упрочняющих покрытий. Ведущие производители авиационной техники применяют методы газотермического напыления для обеспечения требуемых характеристик износо- и коррозионной стойкости поверхности защищаемых деталей. Основными материалами для нанесения износо-коррозионностойких покрытий являются композиционные металлокерамические порошковые материалы систем WC–Co, WC–Co–Cr и Cr₃C₂–NiCr. Из всего разнообразия методов газотермического напыления наиболее распространенным является метод высокоскоростного напыления, так как по совокупности характеристик производительности и свойств получаемых покрытий превосходит покрытия, получаемые методами газопламенного, плазменного и детонационного напыления.

В обзоре рассмотрены основные методы получения композиционных порошковых материалов для нанесения покрытий. Выявлены основные характеристики порошковых материалов, влияющие на качество получаемых покрытий: форма частиц и равномерность распределения карбидов в частице. Наиболее распространенным способом получения композиционных металлокерамических порошков для промышленного применения является распылительная сушка – за счет сферичности получаемых частиц, равномерности распределения карбидов внутри одной частицы и высокой производительности.

Рассмотрены также покрытия, полученные методом высокоскоростного напыления из частиц осколочной и сферической формы при высоко- и низкоэнтальпийном тепловом потоке. В результате показано, что наилучшими характеристиками обладает покрытие, полученное из сферического порошка при нанесении в низкоэнтальпийном тепловом потоке.

В целом, несмотря на некоторые технологические недостатки, методы газотермического напыления (особенно высокоскоростного напыления) покрытий на основе систем WC–Co, WC–Co–Cr и Cr₃C₂–NiCr в настоящее время широко применяются при нанесении износо-коррозионностойких покрытий взамен гальванического хромирования и обладают более высокими эксплуатационными свойствами.

Дальнейшее развитие метода газотермического напыления связано с совершенствованием способов изготовления материалов для нанесения покрытий (композиционных металлокерамических порошков) и применением плазменной сфероидизации для порошков осколочной формы, полученных механическим легированием (механоактивацией).

Список источников

1. Батиенков Р.В., Бурковская Н.П., Большакова А.Н., Худнев А.А. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
2. Matthews S., James B., Hyland M. High temperature erosion–oxidation of Cr₃C₂–NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions // Corrosion Science. 2013. No. 70. P. 203–211.
3. Kaur M., Singh H., Prakash S. Surface engineering analysis of detonation-gun sprayed Cr₃C₂–NiCr coating under high-temperature oxidation and oxidation–erosion environments // Thermal Spray Technology. 2008. No. 18 (4). P. 619–631.
4. Barbezat G., Nicoll A.R., Sickinger A. Erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coatings for different applications // Wear. 1993. No. 162–164. P. 529–537.
5. Thakur L., Arora N., Jayaganthan R., Sood R. An investigation on erosion behavior of HVOF sprayed WC–CoCr coatings // Applied Surface Science. 2011. No. 258. P. 1225–1234.
6. Kamal S., Jayaganthan R., Prakash S. Evaluation of cyclic hot corrosion behaviour of detonation gun sprayed Cr₃C₂–25 % NiCr coatings on nickel- and iron-base superalloys // Surface and Coatings Technology. 2009. No. 203. P. 1004–1013.
7. Matthews S., James B., Hyland M. The role of microstructure in the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂–NiCr composite coatings // Corrosion Science. 2009. No. 51. P. 1172–1180.

8. Wirojanupatump S., Shipway P.H., McCartney D.G. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of $\text{Cr}_x\text{C}_y\text{-NiCr}$ coatings // *Wear*. 2001. No. 249. P. 829–837.
9. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Hot corrosion studies of HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ and Ni-20Cr coatings on nickel-based superalloy at 900 °C // *Surface and Coatings Technology*. 2006. No. 201. P. 792–800.
10. Murthy J.K.N., Venkataraman B. Abrasive wear behavior of WC-CoCr and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-20(NiCr)}$ deposited by HVOF and detonation spray processes // *Surface and Coatings Technology*. 2006. No. 200. P. 2642–2652.
11. He J.H., Ice M., Schoenung M. et al. Thermal stability of nanostructured $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings // *Thermal Spray Technology*. 2001. No. 10. P. 293–300.
12. Stein K.J., Schorr B.S., Marder A.R. Erosion of thermal spray $\text{MCr-Cr}_3\text{C}_2$ cermet coatings // *Wear*. 1999. No. 224. P. 153–159.
13. Li C.J., Wang Y.Y., Ohmori G.J.A., Khor K.A. Effect of solid carbide particle size on deposition behavior, microstructure and wear performance of HVOF cermet coatings // *Materials Science and Technology* 2004. No. 20. P.1087–1096.
14. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Characterizations and Hot corrosion resistance of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings on nickel-based superalloy in aggressive environment // *Thermal Spray Technology*. 2006. No. 15 (4). P. 811–816.
15. Guilemany J.M., Fernandez J., Delgado J. et al. Effects of thickness coatings on the electrochemical behavior of thermal spray $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2002. No. 153. P. 107–113.
16. Chatha S.S., Sidhu H.S., Sidhu B.S. High temperature hot corrosion behavior of NiCr and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750 °C // *Surface and Coatings Technology*. 2012. No. 206. P. 3839–3850.
17. Kamal S., Jayaganthan R., Prakash S. High temperature oxidation studies of detonation-gun-sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating on Fe- and Ni-based superalloys in air under cyclic condition at 900 °C // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. No. 472. P. 378–389.
18. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Studies of the metallurgical and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed satellite-6 coating on Ni and Fe based superalloys // *Surface and Coatings Technology*. 2006. No. 201. P. 273–281.
19. Shuklaa V.N., Jayaganthanb R., Tewarib V.K. Degradation Behavior of HVOF-Sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25 % NiCr}$ Cermet Coatings Exposed to High Temperature // *Materials Today: Proceedings*. 2015. Vol. 2. Issue 4. P. 1805–1813.
20. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Заводов А.В., Ефимочкин И.Ю. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC-Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок // *Труды ВИАМ*. 2020. № 4–5 (88). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
21. Козлов И.А., Лещев К.А., Никифоров А.А., Демин С.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93.
22. Яцюк И.В., Доронин О.Н., Куко И.С. Вторичная переработка литых трубных катодов при получении металлопорошковой композиции для газотермического напыления покрытий // *Труды ВИАМ*. 2021. № 2 (96). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-81-87.
23. Чесноков А.Е. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру СВС металлокерамических порошков и газотермических покрытий «карбид титана–нихром»: дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: Сибир. федер. ун-т, 2016. 118 с.
24. Picas J.A., Xiong Y., Punset M. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques // *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. No. 27. P. 344–349.
25. Rakesh B. Development of erosion corrosion resistant HVOF Sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings for boiler tube steels operating at elevated temperatures. Punjabi University, 2013. 252 p.
26. Toma D., Brandl W., Marginean G. Wear and corrosion behaviors of thermally sprayed cermet coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 138. No. 2–3. P. 149–158.
27. Zimakov S., Kulu P., Goljandin D. et al. Microstructured cermet powders for HVOF spraying // *Welding & Powder Metallurgy*. 2005. Vol. 1. P. 1–8.

28. Żórawski W., Skrzypek S., Trpčevska J. Tribological Properties of Hypersonically Sprayed Carbide Coatings // Faculty of Mechanical Engineering, FME Transactions. 2008. Vol. 36. P. 81–86.
29. Jia K., Fisher T.E. Abrasion Resistance of Nanostructured and Conventional Cemented Carbides // Wear. 1996. No. 200. P. 206–214.
30. Jia K., Fisher T.E. Sliding Wear of Conventional and Nanostructured Cemented Carbides // Wear. 1997. No. 203–204. P. 310–318.
31. Cho T.Y., Yoon J.H., Kim K.S. et al. A Study on HVOF Coatings of Micron and Nano WC–Co Powders // Surface and Coatings Technology. 2008. No. 202. P. 5556–5559.
32. Guilemany J.M., Dosta S., Miguel J.R. The Enhancement on the Properties of WC–Co HVOF Coatings Through the Use of Nanostructured and Microstructured Feedstock Powders // Surface and Coatings Technology. 2006. No. 201. P. 1180–1190.
33. Agüero A., Camo'n F., Garcí'a de Blas J. et al. HVOF-Deposited WCCoCr as Replacement for Hard Cr in Landing Gear Actuators // Thermal Spray Technology. 2011. Vol. 20 (6). P. 1292–1309.

References

1. Batienkov R.V., Burkovskaya N.P., Bolshakova A.N., Khudnev A.A. High temperature metal matrix composite materials (review). Trudy VIAM, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
2. Matthews S., James B., Hyland M. High temperature erosion–oxidation of Cr₃C₂–NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions. Corrosion Science, 2013, no. 70, pp. 203–211.
3. Kaur M., Singh H., Prakash S. Surface engineering analysis of detonation-gun sprayed Cr₃C₂–NiCr coating under high-temperature oxidation and oxidation–erosion environments. Thermal Spray Technology, 2008, no. 18 (4), pp. 619–631.
4. Barbezat G., Nicoll A.R., Sickinger A. Erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coatings for different applications. Wear, 1993, no. 162–164, pp. 529–537.
5. Thakur L., Arora N., Jayaganthan R., Sood R. An investigation on erosion behavior of HVOF sprayed WC–CoCr coatings. Applied Surface Science, 2011, no. 258, pp. 1225–1234.
6. Kamal S., Jayaganthan R., Prakash S. Evaluation of cyclic hot corrosion behaviour of detonation gun sprayed Cr₃C₂–25 % NiCr coatings on nickel- and iron-base superalloys. Surface and Coatings Technology, 2009, no. 203, pp. 1004–1013.
7. Matthews S., James B., Hyland M. The role of microstructure in the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂–NiCr composite coatings. Corrosion Science, 2009, no. 51, pp. 1172–1180.
8. Wirojanupatump S., Shipway P.H., McCartney D.G. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of Cr_xC_y–NiCr coatings. Wear, 2001, no. 249, pp. 829–837.
9. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Hot corrosion studies of HVOF sprayed Cr₃C₂–NiCr and Ni–20Cr coatings on nickel-based superalloy at 900 °C. Surface and Coatings Technology, 2006, no. 201, pp. 792–800.
10. Murthy J.K.N., Venkataraman B. Abrasive wear behavior of WC–CoCr and Cr₃C₂–20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes. Surface and Coatings Technology, 2006, no. 200, pp. 2642–2652.
11. He J.H., Ice M., Schoenung M. et al. Thermal stability of nanostructured Cr₃C₂–NiCr coatings. Thermal Spray Technology, 2001, no. 10, pp. 293–300.
12. Stein K.J., Schorr B.S., Marder A.R. Erosion of thermal spray MCr–Cr₃C₂ cermet coatings. Wear, 1999, no. 224, pp. 153–159.
13. Li C.J., Wang Y.Y., Ohmori G.J.A., Khor K.A. Effect of solid carbide particle size on deposition behavior, microstructure and wear performance of HVOF cermet coatings. Materials Science and Technology, 2004, no. 20, pp. 1087–1096.
14. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Characterizations and Hot corrosion resistance of Cr₃C₂–NiCr coatings on nickel-based superalloy in aggressive environment. Thermal Spray Technology, 2006, no. 15 (4), pp. 811–816.
15. Guilemany J.M., Fernandez J., Delgado J. et al. Effects of thickness coatings on the electrochemical behavior of thermal spray Cr₃C₂–NiCr coatings. Surface and Coatings Technology, 2002, no. 153, pp. 107–113.
16. Chatha S.S., Sidhu H.S., Sidhu B.S. High temperature hot corrosion behavior of NiCr and Cr₃C₂–NiCr coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750 °C. Surface and Coatings Technology, 2012, no. 206, pp. 3839–3850.

17. Kamal S., Jayaganthan R., Prakash S. High temperature oxidation studies of detonation-gun-sprayed Cr_3C_2 -NiCr coating on Fe- and Ni-based superalloys in air under cyclic condition at 900 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, no. 472, pp. 378–389.
18. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Studies of the metallurgical and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed satellite-6 coating on Ni and Fe based superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 2006, no. 201, pp. 273–281.
19. Shuklaa V.N., Jayaganthanb R., Tewarib V.K. Degradation Behavior of HVOF-Sprayed Cr_3C_2 -25 % NiCr Cermet Coatings Exposed to High Temperature. *Materials Today: Proceedings*, 2015, vol. 2, is. 4, pp. 1805–1813.
20. Kablov E.N., Lukina E.A., Zavodov A.V., Efimochkin I.Yu. The formation of structure in ultrafine WC-Co carbide material in the presence of inhibitory additives. *Trudy VIAM*, 2020, no. 4–5 (88), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
21. Kozlov I.A., Leshchev K.A., Nikiforov A.A., Demin S.A. Cold spray coatings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93.
22. Iatsyuk I.V., Doronin O.N., Kuko I.S. Secondary processing of cast tube cathodes when obtaining a metal powder composition for the gas-thermal spray of coatings. *Trudy VIAM*, 2021, no. 2 (96), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-81-87.
23. Chesnokov A.E. Influence of high-energy impacts on the microstructure of SHS metal-ceramic powders and gas-thermal coatings "titanium carbide-nichrome": thesis, Cand. Sc. (Tech.). Novosibirsk: Siberian Federal University, 2016, 118 p.
24. Picas J.A., Xiong Y., Punset M. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, no. 27, pp. 344–349.
25. Rakesh B. Development of erosion corrosion resistant HVOF Sprayed Cr_3C_2 -NiCr coatings for boiler tube steels operating at elevated temperatures. Punjabi University, 2013, 252 p.
26. Toma D., Brandl W., Marginean G. Wear and corrosion behaviors of thermally sprayed cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 138, no. 2–3, pp. 149–158.
27. Zimakov S., Kulu P., Goljandin D. et al. Microstructured cermet powders for HVOF spraying. *Welding & Powder Metallurgy*, 2005, vol. 1, pp. 1–8.
28. Żórawski W., Skrzypek S., Trpčevska J. Tribological Properties of Hypersonically Sprayed Carbide Coatings. *Faculty of Mechanical Engineering, FME Transactions*, 2008, vol. 36, pp. 81–86.
29. Jia K., Fisher T.E. Abrasion Resistance of Nanostructured and Conventional Cemented Carbides. *Wear*, 1996, no. 200, pp. 206–214.
30. Jia K., Fisher T.E. Sliding Wear of Conventional and Nanostructured Cemented Carbides. *Wear*, 1997, no. 203–204, pp. 310–318.
31. Cho T.Y., Yoon J.H., Kim K.S. et al. A Study on HVOF Coatings of Micron and Nano WC-Co Powders. *Surface and Coatings Technology*, 2008, no. 202, pp. 5556–5559.
32. Guilemany J.M., Dosta S., Miguel J.R. The Enhancement on the Properties of WC-Co HVOF Coatings Through the Use of Nanostructured and Microstructured Feedstock Powders. *Surface and Coatings Technology*, 2006, no. 201, pp. 1180–1190.
33. Agüero A., Camo'n F., Garcí'a de Blas J. et al. HVOF-Deposited WCCoCr as Replacement for Hard Cr in Landing Gear Actuators. *Thermal Spray Technology*, 2011, vol. 20 (6), pp. 1292–1309.

Информация об авторах

Дружнова Яна Сергеевна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yana S. Druzhnova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.07.2022.
The article was submitted 18.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 20.07.2022.

Научная статья

УДК 675.043.42

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-116-127

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ПРОЯВИТЕЛЕЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КАПИЛЛЯРНОГО КОНТРОЛЯ

С.И. Куличкова¹, А.Н. Головков¹, И.И. Кудинов¹, Д.С. Скоробогатко¹

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

Аннотация. Приведен анализ эффективности различных способов нанесения порошкового проявителя, входящего в состав набора дефектоскопических материалов с I классом чувствительности, для автоматизированного капиллярного контроля. Описаны технологии контроля с нанесением проявителя при помощи установки электростатического распыления и автоматической установки – шторм-камеры. Приведены результаты сравнительных испытаний двух технологий на образцах с трещинами малоциклового усталости различного размера, а также график зависимости вероятности обнаружения дефекта от его размера, характеризующий конкретную технологию.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, капиллярный контроль, чувствительность, контрольные образцы, порошковый проявитель, электростатическое распыление, вихревой метод нанесения

Для цитирования: Куличкова С.И., Головков А.Н., Кудинов И.И., Скоробогатко Д.С. Оценка эффективности различных способов нанесения порошковых проявителей при проведении капиллярного контроля // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-116-127.

Scientific article

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF VARIOUS METHODS OF APPLYING POWDER DEVELOPERS DURING CAPILLARY CONTROL

S.I. Kulichkova¹, A.N. Golovkov¹, I.I. Kudinov¹, D.S. Skorobogatko¹

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

Abstract. Analyzes the effectiveness of various methods of applying a powder developer included in a penetrant materials with level I sensitivity for automated penetrant testing. The technologies of penetrant testing with the application of a powder developer using the electrostatic spraying unit and the automatic storm-camera. The results of comparative tests of two technologies on samples with low-cycle fatigue cracks of various sizes are presented, as well as a graph of the probability of detecting a defect characterizing a specific control technology.

Keywords: non-destructive testing, fluorescent penetrant testing, sensitivity, control samples, powder developer, electrostatic spray, vortex application method

For citation: Kulichkova S.I., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Skorobogatko D.S. Evaluation of the effectiveness of various methods of applying powder developers during capillary control. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-116-127.

Введение

Одной из задач стратегического развития авиационной отрасли является существенное улучшение качества промышленной продукции. Данная задача может быть успешно решена при условии совершенствования производства и инновационной модернизации диагностики авиационных изделий [1, 2].

В современных условиях на машиностроительных и ремонтных предприятиях для обнаружения нарушения сплошности материала широко применяется дефектоскопия, позволяющая провести оценку целостности изделия и его пригодности к использованию по назначению. Для диагностики поверхностных несплошностей наиболее востребован контроль проникающими веществами.

Несплошности материала выявляют, обнаруживая проникающую жидкость, оставшуюся в его полости после удаления избытка с контролируемой поверхности, при помощи нанесенного проявителя, облегчающего обнаружение местоположения и визуальное восприятие изображения по четкому индикаторному рисунку и созданному фону.

Для гарантированного образования индикации, аналогичной форме несплошности, необходимо извлечь из ее полости жидкость в количестве, достаточном для пропитки всей толщины слоя проявителя. Индикаторные рисунки, образующиеся при контроле, обладают способностью люминесцировать в ультрафиолетовых лучах за счет флуоресцирующих красителей, входящих в состав многокомпонентной проникающей системы, поэтому рисунок обнаружить легче за счет обеспечения его высокой контрастности по отношению к фону.

На процесс извлечения проникающей жидкости из полости несплошности существенное влияние оказывают сорбционные и капиллярные явления, процессы диффузии и растворения. В дефектоскопии с использованием проникающих веществ в качестве проявителей широко применяются сухой порошок, суспензия и проявитель типа краски.

Порошковые проявители представляют собой мелкодисперсный сорбент. Через капиллярные зазоры между частицами порошка проникающая жидкость за счет сорбционных и адсорбционных сил извлекается из полости несплошности, образуя индикаторный рисунок.

Суспензии также являются сорбентами, диспергированными в летучих растворителях либо воде. Возможность их нанесения методом распыления при помощи пульверизатора или аэрозольных баллонов, которые позволяют достичь равномерности нанесения слоя, является преимуществом суспензионного проявителя.

Проявляющие краски представляют собой пигментированный быстросохнущий раствор связующего или пленкообразователя. Формирование индикаторного рисунка происходит за счет процессов диффузии и растворения. Нанесение краски на контролируемую поверхность осуществляется вручную при помощи кисти либо распылением при помощи пульверизатора и аэрозольных баллонов. Наряду с преимуществами, суспензии и проявители типа краски имеют и существенный недостаток – невозможность полностью покрыть детали со сложной геометрической формой, имеющие пазы и отверстия.

В настоящее время в авиационной промышленности предъявляются более высокие требования к прочностным испытаниям и исследованиям авиационных материалов, поэтому значительно увеличилась номенклатура деталей, подвергающихся 100%-ному контролю [3–5].

За рубежом в двигателестроительной области для контроля деталей, имеющих труднодоступные зоны, широко применяются автоматизированные технологии с использованием порошковых проявителей [6–9].

В данной статье приведен анализ эффективности нанесения порошкового проявителя в электрическом поле высокого напряжения (электростатический метод) и метода воздушной взвеси (вихревой) при проведении автоматизированного капиллярного контроля.

Материалы и методы

Важной характеристикой порошков для использования их в капиллярной дефектоскопии являются адсорбционные свойства, которые определяются природой твердого тела, химическим составом и геометрической формой частиц, а также величиной удельной поверхности. Процесс извлечения проникающей жидкости из полости несплошности происходит благодаря ее капиллярному впитыванию, диффузии и растворению газа. Первоначально основной движущей силой процесса является капиллярное давление в пористом слое проявителя $P_{пр}$, которому препятствует капиллярное давление в канале дефекта P_k . Извлечение происходит также за счет давления сжатого воздуха в канале $P_{сж}$. После нанесения проявителя проникающая жидкость соприкасается с частицами порошка (рис. 1), смачивает и окрашивает их, извлекается из несплошности порами проявителя, продвигаясь к внешней поверхности слоя до тех пор, пока не достигнет ее.

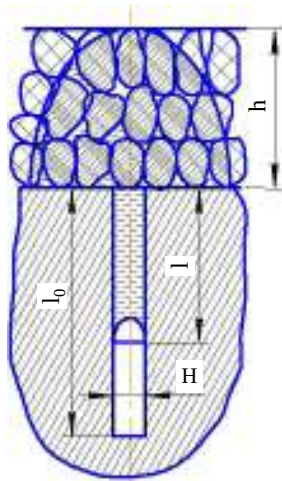


Рис. 1. Начальная стадия извлечения проникающей жидкости слоем порошкового проявителя толщиной h из плоскопараллельной несплошности глубиной l_0 и шириной H ; l — глубина заполнения несплошности проникающей жидкостью (сечение изделия перпендикулярно стенкам плоскопараллельной трещины)

Далее проникающая жидкость распространяется вдоль поверхности пока полностью или частично не перейдет из несплошности в проявитель и не окрасит его, образуя след несплошности шириной W (рис. 2).

При последующем извлечении проникающей жидкости из несплошности давление газа может быть ниже атмосферного давления P_a . В результате возникает разрежение, препятствующее извлечению проникающей жидкости из несплошности. Тогда возникает процесс диффузионного извлечения. Он характеризуется растворением в проникающей жидкости уже не запертого в канале несплошности воздуха, а атмосферного воздуха. Это способствует извлечению проявителем большего объема проникающей жидкости. Растворение и диффузия воздуха в проникающей жидкости на стадии проявления, соответствующей условию $P_{сж} < P_a$, протекает с меньшей скоростью, чем скорость капиллярной пропитки.

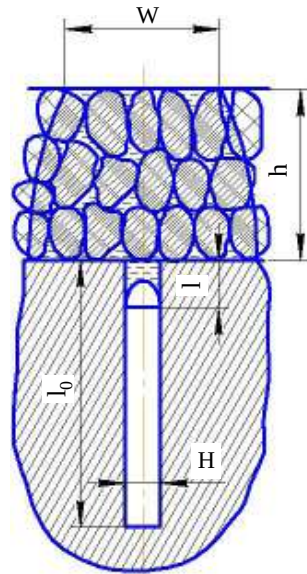


Рис. 2. Проявление плоскопараллельной несплошности глубиной l_0 и шириной N слоем порошкового проявителя толщиной h при распространении фронта пропитки вдоль контролируемой поверхности; W – ширина следа (окрашенной части проявителя)

Окончательная стадия проявления наступает тогда, когда проникающая жидкость почти вся извлечена порошком из несплошности и окрасила ее, образовав след шириной W , хорошо видимый на контролируемой поверхности (рис. 3).

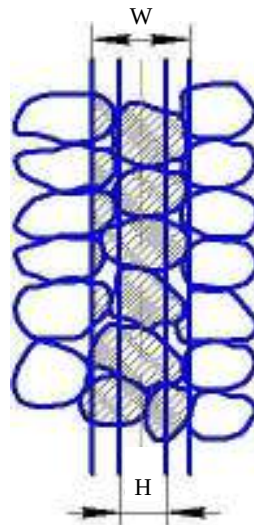


Рис. 3. Вид сверху на след шириной W плоскопараллельной несплошности раскрытием (шириной) N

В научно-техническом литературном источнике описываются процессы образования индикаторного рисунка с использованием порошковых проявителей для цилиндрического тупикового капилляра [10].

Условие для полного извлечения проникающей жидкости порошковым проявителем имеет следующий вид:

$$P_k + P_a \leq P_k^{np} + P_{сж}, \quad (1)$$

где P_k – капиллярное давление; P_a – атмосферное давление; $P_{сж}$ – давление сжатого в полости капилляра воздуха на стадии капиллярной пропитки; P_k^{np} – капиллярное давление в проявителе (усредненная величина сил поверхностного натяжения в порошковом проявителе, приходящаяся на единицу площади фронта пропитки), равное

$$P_k^{np} = \frac{2\sigma}{R_s}, R_s = \frac{R_{cp}}{\cos\theta_{np}}, \quad (2)$$

где R_s – эффективный радиус пор проявителя; R_{cp} – средний радиус пор проявителя; θ_{np} – краевой угол смачивания проникающей жидкостью частиц проявителя.

С учетом выражения (2) неравенство (1) примет следующий вид:

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{R} + P_a \leq \frac{2\sigma}{R_s} + P_{сж}, \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение проникающей жидкости; θ – краевой угол смачивания стенки капилляра; R – радиус капилляра.

Из представленной зависимости (3) видно, что на процесс выявления дефектов порошковым проявителем оказывают влияние его пористость и способность смачиваться проникающей жидкостью.

В отраслевом стандарте ОСТ1 90243–83 [11], устанавливающем общие требования к дефектоскопическим материалам, приводятся целевые наборы, в составе которых в качестве проявителей используются различные мелкодисперсные порошки из таких материалов, как оксид магния, тальк, Аэросил марки А-300, обладающих необходимой адсорбционной способностью, позволяющей формировать яркий и контрастный индикаторный рисунок над поверхностью дефекта. В большинстве случаев нанесение порошковых проявителей осуществляется вручную методом погружения контролируемой детали в толщу проявителя либо методом посыпания, при этом качество нанесения во многом зависит от субъективных факторов. При массовом контроле из-за повышенной запыленности вредными химическими веществами воздуха рабочей зоны создаются неудовлетворительные условия труда для дефектоскопистов.

Для устранения перечисленных недостатков, а также повышения качества и технического уровня контроля изделий необходимо применение современного оборудования и технологий, обеспечивающих повышение производительности и чувствительности капиллярного контроля [12–14].

В настоящее время на предприятиях авиационной отрасли внедряется относительно новый, прогрессивный и эффективный метод нанесения дефектоскопических материалов в электрическом поле высокого напряжения, при котором заряженные частицы материала перемещаются и осаждаются на контролируемой поверхности. Попадая на поверхность контролируемого объекта, частицы материала передают ему свой заряд и образуют равномерное покрытие на его поверхности (рис. 4, а). При применении данного метода значительно уменьшается туманообразование, что способствует улучшению санитарно-гигиенических условий труда. При электростатическом способе распыления отсутствует необходимость периодического контроля чистоты порошкового проявителя (в отличие от погружного метода). Одновременно следует отметить, что при нанесении проявителя на детали сложной геометрической формы невозможно полностью покрыть всю поверхность, так как силовые линии быстрее концентрируются по краям выемок и выступающих участков и не проникают дальше внутрь (рис. 4, б). Это результат воздействия электростатических и аэродинамических сил (эффект контура Фарадея).

Для устранения этого эффекта предусматривается нанесение проявителя в труднодоступные места вручную методом воздушного распыления.

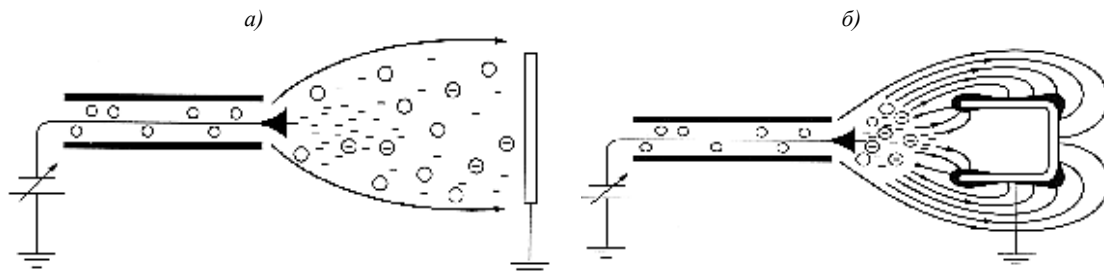


Рис. 4. Электростатическое напыление (зарядка коронным разрядом)

Наряду с электростатическим методом нанесения применяется и трибостатический. В данном методе при распылении отсутствует ток высокого напряжения. Порошок заряжается в процессе трения, при этом не создается сильного электростатического поля, поэтому отсутствует эффект контура Фарадея (рис. 5, а). Заряженные частицы могут проникать в глубокие выемки и равномерно прокрашивать изделия сложной конфигурации (рис. 5, б).

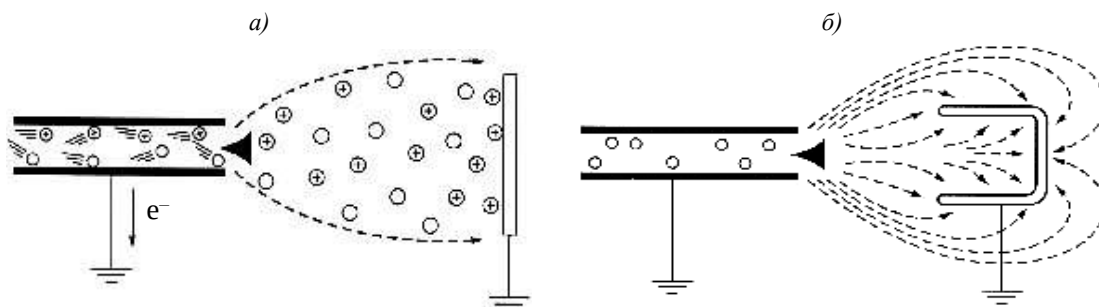


Рис. 5. Трибостатическое напыление (зарядка трением)

На предприятиях также внедряется установка (шторм-камера), в которой формируется воздушный вихрь внутри камеры, способствующий созданию взвеси порошкового проявителя. После отключения установки происходит оседание порошка на поверхность детали, находящейся в камере. Данный способ нанесения позволяет обеспечить на поверхности детали тонкий равномерный слой, с помощью которого уверенно вытягивается индикаторная жидкость (пенетрант) из дефектов и образуется индикаторный рисунок дефекта.

Для экспериментальных исследований с целью определения эффективности электростатического и вихревого методов нанесения порошковых проявителей при проведении автоматизированного капиллярного контроля, в качестве образца выбран Аэросил марки А-300 (высокодисперсный, высокоактивный аморфный, пирогенный диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм), входящий в состав люминесцентного набора дефектоскопических материалов с I классом чувствительности (особо высоким) по ГОСТ 18442–80 [15].

Чувствительность набора подтверждалась на контрольном образце № 1 по ГОСТ Р ИСО 3452-3–2009, представляющем собой металлическую пластину с заданной шероховатостью поверхности и нанесенным на нее искусственным дефектом глубиной 10 мкм и шириной раскрытия 0,5 мкм [16].

Эффективность различных способов нанесения порошковых проявителей оценивали по результатам сравнительных испытаний. Экспериментальные исследования проводили на образцах из жаропрочного сплава с трещинами малоциклового усталости (МЦУ) различного размера в два этапа: нанесение порошкового проявителя Аэросил марки А-300 при помощи электростатического распыления и нанесение методом создания воздушной взвеси (вихревой метод). Данный тип дефектов является наиболее трудно выявляемым при проведении капиллярного контроля и поэтому выбран для экспериментальных исследований. Испытания проводили при одинаковых условиях и в соответствии с требованиями ОСТ1 90282–79 [17, 18]. Работа также выполнялась с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Технологическую операцию подготовки образцов к контролю (обезжиривание) проводили в 4%-ном водном моющем растворе Неонола АФ 9-12 с интенсификацией процесса в ультразвуковой ванне, с последующей промывкой и прогревом в печи.

Проникающую жидкость наносили на образцы, охлажденные до температуры окружающей среды, иммерсионным методом. Избыток проникающей жидкости удаляли промывкой образцов проточной водой, затем проводили эмульгирование при помощи поверхностно-активных веществ, входящих в состав очищающей жидкости. Следы эмульгатора также удаляли промывкой образцов проточной водой. Полноту удаления индикаторной жидкости определяли визуально – путем осмотра мокрых объектов контроля в ультрафиолетовом свете. Преимущество такого вида очистки заключается в обеспечении наивысшей чувствительности к мелким несплошностям. Далее образцы просушивали в конвективном потоке воздуха.

Для исключения подсыхания проникающей жидкости, оставшейся в полости несплошности, нанесение Аэросила марки А-300 производили в кратчайший срок после окончания сушки.

На первом этапе испытаний Аэросил марки А-300 наносили на контролируемую поверхность при помощи установки электростатического распыления. Для создания электростатического поля на распылитель подавали высоковольтный потенциал относительно покрываемой поверхности. Распыляемый порошковый проявитель по системе трубопроводов под минимальным давлением поступал в распылитель, имеющий специальную форму для обеспечения контактной зарядки подаваемого порошка, который под действием электростатического поля высокого напряжения транспортировался к покрываемой поверхности, находящейся под нулевым потенциалом. При регулировании на пульте управления количества подаваемого порошка и его электростатического заряда проявитель ложился тонким равномерным слоем и выполнялось необходимое условие процесса проявления. Толстый слой может маскировать дефект, так как проникающей жидкости может быть не достаточно, чтобы окрасить толстый слой проявителя, достигнуть поверхностного слоя и окрасить его с образованием следа. Осмотр контролируемой поверхности осуществляли под ультрафиолетовым светом при интенсивности излучения 2900 мкВт/см^2 через 10 мин после нанесения проявителя, определяя характер первого рисунка и через 60 мин наблюдая его динамику. Обнаруженные следы дефектов регистрировали путем фотографирования под ультрафиолетовым светом при интенсивности излучения 2900 мкВт/см^2 .

На втором этапе испытаний нанесение порошкового проявителя Аэросил марки А-300 осуществляли в автоматической установке (шторм-камере) с формированием воздушного вихря и одновременным распылением порошкового проявителя с дальнейшим оседанием взвеси на объекте контроля. Осмотр контролируемой

поверхности осуществляли под ультрафиолетовым светом при интенсивности излучения 2900 мкВт/см² через 10 и 60 мин после нанесения проявителя, а по истечении полного времени проявления производили фотографирование контролируемой поверхности.

Результаты и обсуждение

Эффективность автоматизированных способов нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300 методом электростатического распыления и с помощью воздушной взвеси в шторм-камере определяли по качеству полученного индикаторного рисунка, выраженного полнотой выявления и контрастностью.

В табл. 1 показаны результаты сравнительных испытаний образцов из жаропрочного сплава с трещинами МЦУ различного размера с помощью капиллярного контроля при использовании люминесцентного набора дефектоскопических материалов с I классом чувствительности по ГОСТ 18442–80 [15] с применением различных способов нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300:

- испытание № 1 – стандартная технология с использованием метода электростатического нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300;
- испытание № 2 – стандартная технология с использованием метода нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300 воздушной взвесью в автоматической установке (шторм-камере).

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний с помощью капиллярного контроля

Условный номер образца	Испытание № 1	Испытание № 2
1		
2		

Из представленных результатов видно, что при проведении капиллярного контроля с использованием метода электростатического нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300 при помощи установки на образцах 1 и 2 выявлены все три дефекта в полном объеме. Индикаторные рисунки над дефектами выражены ярким, контрастным свечением. Полученные результаты свидетельствуют о наилучших показателях адсорбционных свойств проявителя.

При проведении капиллярного контроля с использованием метода нанесения порошкового проявителя Аэросил марки А-300 воздушной взвесью в автоматической установке (шторм-камере) на контрольных образцах выявилось только два дефекта. Индикаторные следы от дефектов выражены с меньшим контрастом.

Для сравнения методов также использовали статистический подход вероятностной оценки обнаружения дефектов. Данную оценку для капиллярного контроля проводят по результатам экспериментальных исследований с использованием в том числе образцов с искусственными дефектами определенных типа и размера. Результатами оценки являются график зависимости вероятности обнаружения дефекта (P) от его размера, характеризующий конкретную технологию контроля, и полученные из зависимостей параметры вероятности обнаружения дефектов с заданной доверительной вероятностью $a_{50/50}$, $a_{90/50}$, $a_{90/95}$ (рис. 6) [18–20].

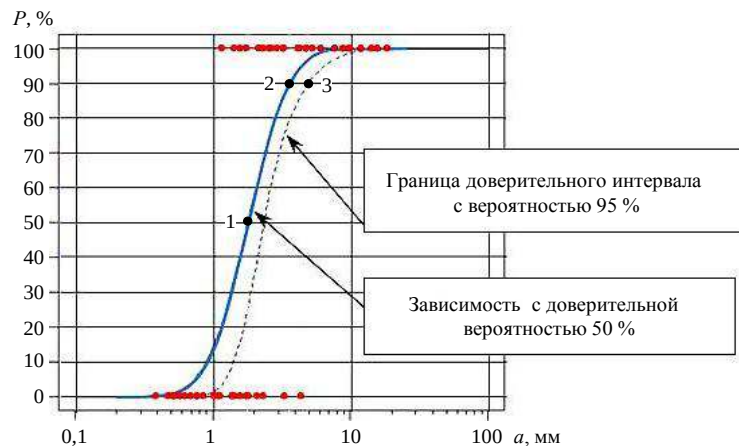


Рис. 6. Пример зависимости вероятности обнаружения дефекта (P) от его размера (a)

По результатам контроля образцов (в соответствии с ОСТ1 90282–79) по двум технологиям проведены расчеты, построены зависимости вероятности обнаружения трещин МЦУ от их размера. Из данных зависимостей получены параметры вероятности обнаружения трещин МЦУ с вероятностью 50 и 90 % при доверительной вероятности 50 % и с вероятностью 90 % при доверительной вероятности 95%, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Параметры вероятности обнаружения трещин,
возникающих при малоцикловой усталости**

Вероятность обнаружения трещины (%) / при доверительной вероятности (%)	Условный номер точки на рис. 6	Длина трещины, мм, при испытании	
		№ 1	№ 2
50/50	1	1,43	1,61
90/50	2	2,63	3,29
90/95	3	3,54	4,68

По результатам количественной оценки видно, что технология капиллярного люминесцентного контроля с использованием электростатического способа нанесения порошкового типа проявителя позволяет гарантированно выявлять дефекты с меньшим размером, чем при использовании технологии с вихревой камерой.

Заключения

В результате проведенной работы экспериментально подтверждено, что внедрение в автоматизированный процесс капиллярного контроля технологий с использованием способа нанесения порошкового проявителя в электрическом поле высокого напряжения (электростатический метод) и воздушной взвесью в шторм-камере (вихревой метод) позволит повысить не только чувствительность контроля за счет усиления яркости, контрастности и полноты выявления индикаторного рисунка, но и вероятность обнаружения дефектов, не выявляемых при использовании стандартной технологии (нанесение порошкового проявителя методом посыпания).

На основании проведенного сравнительного анализа и расчетов по вероятностной оценке обнаружения дефектов сделаны выводы, что наиболее эффективным является электростатический метод нанесения порошкового проявителя для обнаружения как производственных, так и эксплуатационных дефектов.

За счет получаемого высоковольтного отрицательного заряда и направленного движения по силовым полям электрического поля частиц порошкового проявителя происходит равномерное распределение проявителя по всей контролируемой поверхности, при этом повышаются адсорбционные и адгезионные взаимодействия на межфазных границах «пенетрант–проявитель» и «проявитель–контролируемая поверхность». Проявитель прочно удерживается на поверхности с образованием валика над местом расположения дефектов, показывая высокие дефектоскопические свойства яркостью и контрастностью индикаторных рисунков. Преимуществами данного способа также являются быстрота, экономное расходование дефектоскопического материала и возможность регулирования толщины покрытия.

Отдельно следует отметить, что в замкнутом токопроводящем контуре напряженность электростатического поля равна нулю, поэтому если контролируемое изделие имеет углубления в виде карманов, глубокие впадины и т. д., то частицы проявителя не смогут попасть внутрь, поскольку там электрическое поле не существует, и будут оседать на других частях этого изделия. Для того чтобы порошковый проявитель покрывал подобные труднодоступные места (именуемые также контуром Фарадея), рекомендуется отключить подачу электрического тока, тем самым на время превратив электростатический краскораспылитель в традиционный пневматический или безвоздушный.

Таким образом, по результатам проведенных комплексных исследований установлено, что выбранный метод имеет перспективу использования при проведении автоматизированного капиллярного контроля как в условиях массового и серийного производства, так и при мелкосерийном и единичном изготовлении изделий. Уменьшить габариты применяемых линий контроля, снизить расход используемого материала и, следовательно, стоимость контроля, а также повысить его производительность позволяет применение электростатического способа нанесения (распыление в электрическом поле).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. № 3. С. 10–15.
3. Подживотов Н.Ю. Минимальные объемы выборок для оценки начальных моментов распределения предела прочности при растяжении образцов металлических конструкционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-103-114.
4. Ключев В.В., Евлампиев А.И., Попов Е.Д. и др. *Неразрушающий контроль и диагностика: справочник*. М.: Машиностроение, 2003. 656 с.
5. Беда П.И., Выборнов Б.И., Глазков Ю.Н. и др. *Неразрушающий контроль металлов и изделий*. М.: Машиностроение, 1976. 456 с.
6. Caturano G., Cavaccini G., Ciliberto A., Pianese V. Probability of Detection for Penetrant Testing in Industrial Environment // *Applied and Industrial Mathematics*. 2010. Vol. 3. No. 3. P. 186–195.
7. Lively J.A. Fluorescent penetrant inspection probability of detection demonstrations performed for space propulsion // *Review of Quantitative Nondestructive Evaluation*. 2003. Vol. 22. P. 1891–1898.
8. Rummel W.D., Matzkanin G.A. *Nondestructive evaluation (NDE) capabilities data book*. Third ed. Austin: TRI Austin, 1997. 598 p.

9. Rental V.K., Mylavarapu Ph., Gautam J., Kumar V. NDE Reliability using Laboratory Induced Natural Fatigue Cracks // 7th European-American Workshop on Reliability of NDE. Potsdam, 2017. P. 1–8. URL: <https://www.ndt.net/search/docs.php3?showForm=off&id=21793> (дата обращения: 04.09.2022).
10. Мигун Н.П., Гнусин А.Б. Тепловые воздействия при капиллярном неразрушающем контроле. Минск: Беларус. навука, 2011. 131 с.
11. ОСТ1 90243–83. Капиллярные методы неразрушающего контроля. Маркировка. М.: ВИАМ, 1983. 38 с.
12. Куличкова С.И., Головков А.Н., Кудинов И.И., Лаптев А.С. Современные дефектоскопические материалы, оборудование и автоматизация процесса капиллярного неразрушающего контроля // Контроль. Диагностика. 2019. № 2. С. 52–57. DOI: 10.14489/td.2019.02.pp052-057.
13. Кудинов И.И., Головков А.Н., Куличкова С.И., Скоробогатько Д.С. Оценка эффективности применения различных способов интенсификации процесса капиллярного контроля с применением отечественного набора дефектоскопических материалов // Дефектоскопия. 2019. № 11. С. 59–66. DOI: 10.1134/S0130308219110071.
14. Мубаракшин Р.М. Оптимизация технологии и оборудования для производства дисков газотурбинных двигателей и установок // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 11–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-11-18.
15. ГОСТ 18442–80. Неразрушающий контроль. Капиллярные методы. М.: Изд-во стандартов, 1987. 24 с.
16. ГОСТ Р ИСО 3452-3–2009. Контроль неразрушающий. Проникающий контроль. Часть 3. Испытательные образцы. М.: Стандартинформ, 2011. 12 с.
17. ОСТ1 90282–79. Качество продукции. Неразрушающий контроль. Капиллярные методы. М.: ВИАМ, 1979. 50 с.
18. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Кудинов И.И., Головков А.Н., Генералов А.С., Князев А.В. Оценка вероятности выявления эксплуатационных дефектов в деталях авиационной техники из жаропрочных сплавов с использованием дефектоскопических жидкостей отечественного и зарубежного производства // Дефектоскопия. 2021. № 1. С. 64–71. DOI: 10.31857/SO130308221010073.
19. Чертищев В.Ю. Оценка вероятности обнаружения дефектов акустическими методами в зависимости от их размера в конструкциях из ПКМ для выходных данных контроля в виде бинарных величин // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 65–79. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-65-79.
20. Краснов И.С., Ложкова Д.С., Далин М.А. Оценка дефектности заготовок из титановых сплавов для вероятностного расчета риска разрушения дисков газотурбинных двигателей в эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. Metally Evrazii, 2012, no. 3, pp. 10–15.
3. Podzhivotov N.Yu. The minimum samples amounts for an assessment of the initial moments of distribution of tensile ultimate strength for the samples of structural metallic materials. Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 4, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-103-114.
4. Klyuev V.V., Evlampiev A.I., Popov E.D. at al. Non-destructive control and diagnostics: a reference book. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 656 p.
5. Beda P.I., Vybornov B.I., Glazkov Yu.N. at al. Non-destructive control of metals and products. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 456 p.
6. Caturano G., Cavaccini G., Ciliberto A., Pianese V. Probability of Detection for Penetrant Testing in Industrial Environment. Applied and Industrial Mathematics, 2010, vol. 3, no. 3, pp. 186–195.

7. Lively J.A. Fluorescent penetrant inspection probability of detection demonstrations performed for space propulsion. Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, 2003, vol. 22, pp. 1891–1898.
8. Rummel W.D., Matzkanin G.A. Nondestructive evaluation (NDE) capabilities data book. Third ed. Austin: TRI Austin, 1997, 598 p.
9. Rentala V.K., Mylavarapu Ph., Gautam J., Kumar V. NDE Reliability using Laboratory Induced Natural Fatigue Cracks. 7th European-American Workshop on Reliability of NDE. Potsdam, 2017, pp. 1–8. Available at: <https://www.ndt.net/search/docs.php3?showForm=off&id=21793> (accessed: September 4, 2022).
10. Migun N.P., Gnusin A.B. Thermal effects in capillary non-destructive testing. Minsk: Belarus Navuka, 2011, 131 p.
11. Industry Standard 1 90243–83. Capillary methods of non-destructive testing. Marking. Moscow: VIAM, 1983, 38 p.
12. Kulichkova S.I., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Laptev A.S. Modern flaw detection materials, equipment and automation of the process of capillary non-destructive testing. Kontrol. Diagnostika, 2019, no. 2, pp. 52–57. DOI: 10.14489/td.2019.02.pp052-057.
13. Kudinov I.I., Golovkov A.N., Kulichkova S.I., Skorobogatko D.S. Evaluation of the effectiveness of the application of various methods of intensifying the process of capillary control using a domestic set of flaw detection materials. Defektoskopiya, 2019, no. 11, pp. 59–66. DOI: 10.1134/S0130308219110071.
14. Mubarakshin R.M. Optimization of technology and equipment for producing disks of gas turbine engines and units. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 4 (53), pp. 11–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-11-18.
15. State Standard 18442–80. Unbrakable control. capillary methods. Moscow: Publishing house of standards, 1987, 24 p.
16. State Standard R ISO 3452-3-2009. The control is non-destructive. Penetrating control. Part 3: Test specimens. Moscow: Standartinform, 2011, 12 p.
17. IndustryStandard1 90282–79. Product quality. Unbrakable control. capillary methods. Moscow: VIAM, 1979, 50 p.
18. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kudinov I.I., Golovkov A.N., Generalov A.S., Knyazev A.V. Estimation of the probability of detecting operational defects in aircraft parts made of heat-resistant alloys using domestic and foreign flaw detection liquids. Defektoskopiya, 2021, no. 1, pp. 64–71. DOI: 10.31857/SO130308221010073.
19. Chertishchev V.Yu. The estimation of the probability of defects detection by the acoustic methods, depending on their size in constructions from PCM for output control data in the form of binary. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 3, pp. 65–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-65-79.
20. Krasnov I.S., Lozhkova D.S., Dalin M.A. Evaluation of deficiency of titanium alloy forgings for probabilistic calculation of gas turbine engine disks fracture risk. Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 12. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: July 4, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.

Информация об авторах

Куличкова Светлана Ивановна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Головков Алексей Николаевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Кудинов Илья Игоревич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Скоробогатко Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Svetlana I. Kulichkova, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexey N. Golovkov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Ilya I. Kudinov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Dmitry S. Skorobogatko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 14.07.2022.
 The article was submitted 11.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 14.07.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-128-139

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛОВОГО ФРОНТА ЧЕРЕЗ ОБРАЗЕЦ МНОГОСЛОЙНОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

В.В. Бутаков¹, А.А. Луговой¹, Н.М. Варрик¹, В.Г. Бабашов¹

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

Аннотация. Актуальной задачей для разработчиков теплозащитных материалов является создание методов всесторонней оценки комплекса ключевых свойств, надежно обеспечивающих их работу в условиях эксплуатации. Цель данного исследования – оценка свойств слоистого теплозащитного материала, достаточных для моделирования распространения теплового фронта через образец в условиях нестационарного теплового потока. Проведена работа по оценке теплофизических свойств материала, достаточных для построения модели распространения теплового фронта через образец при одностороннем нагреве. Создана модель прохождения теплового фронта через материал. Проведена работа по численной оценке коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи на лицевых сторонах многослойного образца.

Ключевые слова: теплоизоляционный материал, коэффициент теплопроводности, тепловой поток, многослойные многокомпонентные теплозащитные системы

Для цитирования: Бутаков В.В., Луговой А.А., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Моделирование распространения теплового фронта через образец многослойного теплоизоляционного материала в условиях нестационарного теплового потока // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-128-139.

Scientific article

SIMULATION OF THE PROPAGATION OF A HEAT FRONT THROUGH A SAMPLE OF A MULTILAYER THERMAL INSULATION MATERIAL UNDER CONDITIONS OF NON-STATIONARY HEAT FLOW

V.V. Butakov¹, A.A. Lugovoy¹, N.M. Varrik¹, V.G. Babashov¹

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

Abstract. An urgent task for developers of heat-protective materials is to create methods for a comprehensive assessment of the complex of their key properties that reliably ensure their operation under operating conditions. The purpose of this study is to evaluate the properties of a layered heat-shielding material sufficient to simulate the propagation of a heat front through a sample under conditions of non-stationary heat flow. Work has been carried out to evaluate a set of thermophysical properties of the material sufficient to construct a model of the propagation of a thermal front through a sample under unilateral heating. A model of the passage of the heat front through the material has been created. The work on the numerical evaluation of the thermal conductivity coefficient and the heat transfer coefficient on the front sides of the multilayer sample was carried out.

Keywords: thermal insulation material, thermal conductivity coefficient, heat flux, multilayer multicomponent heat protection systems

For citation: Butakov V.V., Lugovoy A.A., Varrik N.M., Babashov V.G. Simulation of the propagation of a heat front through a sample of a multilayer thermal insulation material under conditions of non-stationary heat flow. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-128-139.

Введение

Разработка и создание новых материалов – ключевые факторы научно-технического прогресса. Развитие высокоскоростных и высокоэнергетических объектов современной техники требует создания новых теплозащитных и теплоизоляционных материалов, способных работать в широком интервале температур – от отрицательных до очень высоких. Начало новой космической эры в середине прошлого века обусловило появление космического материаловедения и способствовало созданию новых материалов, необходимых для обеспечения работы космических аппаратов [1]. Настоящее время – период формирования нового мирового уклада, сопровождаемого трансформационными процессами, обусловленными истощением действующих моделей социально-экономического развития, интенсивным научно-технологическим прогрессом и переоценкой базовых ценностей [2]. При интенсивном научно-технологическом развитии требуется создание новых теплозащитных материалов и методов их исследования, в том числе математических методов прогнозирования поведения материалов при эксплуатации.

Важными факторами при оценке эксплуатационных свойств теплозащитных материалов, как существующих, так и вновь разработанных, являются их теплофизические характеристики, в частности теплопроводность теплозащитного материала.

Известно, что теплообмен представляет собой сложное явление, сочетающее несколько видов переноса теплоты: теплопроводность, конвекцию и теплообмен излучением.

Теплопроводность имеет место при перепадах температур и состоит в переносе теплоты микрочастицами вещества, механизм зависит от его агрегатного состояния. В газовой среде теплообмен происходит благодаря обмену кинетической энергией движущихся молекул газа. В твердых диэлектриках теплоперенос осуществляется в результате силового взаимодействия молекул в процессе столкновений колеблющихся частиц. В металлах дополнительный теплообмен происходит за счет столкновения свободных электронов. Конвекция обусловлена перемещением макрообъемов вещества и имеет место только в жидкостях и газах. При теплообмене излучением перенос теплоты осуществляется посредством электромагнитных волн. При этом происходит двойное превращение энергии: внутренняя энергия вещества превращается в энергию излучения (энергию электромагнитных волн), которая распространяется в пространстве и, попадая на тела, способные ее поглощать, снова превращается во внутреннюю энергию этих тел [3–6].

Актуальная задача для разработчиков теплозащитных материалов – разработка методов всесторонней оценки комплекса их ключевых свойств, надежно обеспечивающих работу при эксплуатации [7–11]. Одним из таких ключевых свойств теплозащитного материала является его теплопроводность.

Теплопроводность зависит от строения материала и кажущейся плотности, определяемой пористостью. Разработчики выбирают материалы, обладающие требуемым комплексом физико-механических свойств, и на их основе создают высокопористые структуры. Современные виды теплоизоляции в основном представляют собой пористые системы из термостойких материалов, содержащие различные виды связующих, наружные защитные покрытия и нередко вещества с фазовым переходом, т. е. представляют собой многопараметрическую систему, выполняющую определенные задачи [12–16]. В частности, теплозащитная система, как правило, содержит неорганическое волокно, которое обеспечивает хорошие теплоизоляционные свойства благодаря низкому

коэффициенту теплопроводности, и высокотермостойкое волокно, стойкое к прогоранию при воздействии пламени и температура плавления которого больше температуры пламени, а также облицовочное термостойкое покрытие, обеспечивающее сохранение свойств теплоизоляционного материала в процессе эксплуатации и его защиту от осыпания и загрязнения. Теплозащитная система может дополнительно содержать слои из прочных и гибких волокон (например, арамидных) с органическими пропитками, которые вводят для повышения коэффициента затухания звуковой волны, антипиреновые пропитки, способствующие повышению огнестойкости, а также жертвенные вещества с фазовым переходом, позволяющие увеличить время, в течение которого теплозащитный материал сохраняет свои свойства при воздействии экстремально высоких температур.

В качестве примера теплозащитных систем можно привести высокопористые материалы на основе аморфных наночастиц диоксида кремния для тепловой защиты электронных модулей памяти [12] и композиционные материалы с использованием полых микросфер [13]. Еще одним видом эффективной теплозащиты является гибкий теплоизоляционный волокнистый материал на основе минеральных волокон и волокон растительного происхождения, содержащий также органическое связующее [14]. Часто теплоизоляционные материалы содержат несколько видов волокон (например, слои базальтовых, кремнеземных и арамидных волокон), термостойкие связующие (такие как полисульфон или фенолформальдегидная смола) и облицовочную стеклоткань [15]. Некоторые виды теплозащитных систем, разработанные для контейнеров с жидким водородом, могут содержать слои пористой волокнистой теплоизоляции, разделенные газонепроницаемой пленкой, где поры каждого слоя заполнены различными видами газа [16].

Теплоперенос в указанных теплозащитных системах осуществляется как за счет теплопроводности элементов среды, так и за счет конвективного, молекулярного и радиационного переноса энергии, а также в процессе физико-химических превращений и гетерогенных химических реакций между компонентами материала. Определение теплофизических характеристик теплозащитного материала только экспериментальным путем затруднено, особенно в случае высоких и сверхвысоких температур. Большинство методов определения теплопроводности имеет ограниченную область применения либо они сложны для технической реализации. Это касается материалов со сложным структурным строением – именно такие композиционные материалы широко используют в современных аэрокосмических, энергетических и технологических конструкциях.

В этом случае на первый план выходит проблема достоверности данных по ключевым теплофизическим свойствам, которая осложняется несколькими обстоятельствами. Неточности эксперимента возникают из-за отсутствия испытательного оборудования, способного воспроизводить условия, близкие к условиям эксплуатации материала, что приводит к достаточно существенным отличиям между истинными и экспериментально вычисленными характеристиками материала.

Достоверность данных при определении теплофизических характеристик осложняется еще и тем, что свойства большой номенклатуры теплозащитных и теплоизоляционных материалов от разных разработчиков и производителей также могут отличаться. Следует также учитывать, что при использовании существующих методов математического моделирования показатели основных свойств теплозащитного материала имеют недостаточно высокое совпадение с экспериментальными данными из-за ряда упрощений и допущений при вычислениях, особенно в случае многослойного материала с большим количеством компонентов, в том числе разлагаемых при нагревах.

Неточности в определении важных теплофизических характеристик при проектировании новых теплозащитных материалов учитывают, закладывая проектные запасы – например, за счет введения дополнительных слоев теплоизоляции или увеличения толщины материала, что приводит к повышению его массы.

Одна из сложностей в решении комплекса теплофизических задач применительно к таким видам теплоизоляции заключается в том, что перенос энергии через объем образца при высоких температурах не может быть обусловлен в наибольшей степени каким-либо одним физическим механизмом в пределах одного образца. Тем не менее при проектировании теплозащитных систем, особенно многослойных и многокомпонентных, для надежной и объективной оценки их теплофизических характеристик во всем диапазоне температур необходимо совершенствовать расчетно-экспериментальную методологию на основе теории обратных задач теплообмена, определять реперные точки для создания математических моделей, что позволит создавать перспективные виды теплоизоляции с прогнозируемыми свойствами.

Стенд, представленный в работах [17, 18], позволяет осуществлять односторонний нагрев образцов и получать картину распространения теплового фронта по заранее определенным точкам образца. В статьях [19, 20] подробно описан способ оценки эффективной теплопроводности отдельного слоя многослойного теплозащитного материала в условиях одностороннего нагрева и показана принципиальная возможность оценки коэффициента теплоотдачи материала на горячей стороне образца.

Цель данной работы – оценка свойств материала, достаточных для моделирования распространения теплового фронта через образец в условиях нестационарного теплового потока. Проведенное исследование также позволяет уточнить параметры эксперимента для повышения достоверности оценки теплофизических свойств материала.

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

Материалы и методы

Теплофизическая задача

В работах [14, 15] подробно описано уравнение состояния теплового потока, проходящего через плоский образец.

На рис. 1 представлен пример распределения температуры по толщине прямоугольного образца размером $a \times b$ и толщиной l в случае стационарного или квазистационарного теплового потока ($T_{гор}$ и $T_{хол}$ – температура среды соответственно на горячей и холодной лицевой стороне образца).

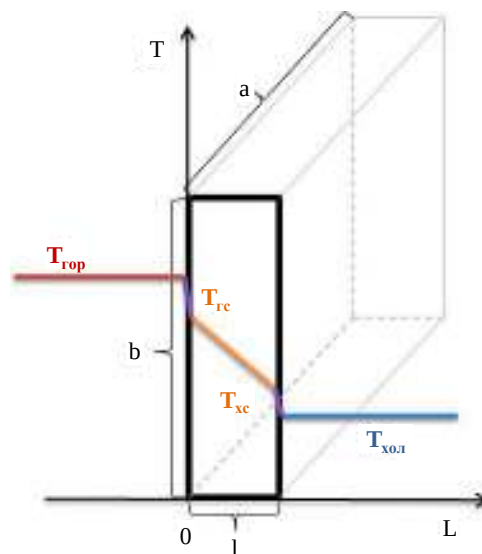


Рис. 1. Представление о распределении температуры по толщине плоской стенки образца при одностороннем нагреве

Рассмотрим многослойный образец теплоизоляционного материала. Если допустить, что время между измерениями температуры достаточно мало и рассматриваемый слой образца достаточно тонкий для того, чтобы в каждый момент времени можно было считать градиент температуры между лицевыми гранями слоя образца линейным, а температуру образца в течение шага постоянной, то для теплового потока, проходящего через слой образца, будет выполняться соотношение

$$\alpha_{\text{гор}} (T_{\text{гор}} - T_{\text{гс}}) \tau = \lambda \frac{(T_{\text{гс}} - T_{\text{хс}})}{l} \tau + \sigma U = \alpha_{\text{хол}} (T_{\text{хс}} - T_{\text{хол}}) \tau,$$

где $T_{\text{гс}}$ – температура лицевой горячей стороны образца; $T_{\text{хс}}$ – температура лицевой холодной стороны образца; τ – временной интервал между измерениями; α – коэффициент теплоотдачи; λ – коэффициент эффективной теплопроводности; l – толщина образца или слоя (между лицевыми сторонами); σU – изменение внутренней энергии образца (слоя образца) за время τ .

Данное соотношение позволяет оценивать коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности для образца теплоизоляционного материала.

Материалы

Исследовали многослойный образец теплоизоляционного материала, состоящий из четырех слоев: толщина слоев 1 см, плотность слоев 0,1 г/см³. Слои образца одинаковые (вырезаны из одного листа теплоизоляционного материала). Между слоями помещены термоэлектрические преобразователи (термопары типа хромель-алюмель).

Образец подвергали одностороннему нагреву (при помощи стенда, представленного в работе [18]), регистрировали показания термопар с интервалом в 1 с при помощи многоканального регистратора РМТ-59.

Обработку результатов измерений производили в электронных таблицах в Excel.

Результаты и обсуждение

В результате испытаний получено распределение температур по толщине образца во времени. На рис. 2 и 3 приведены графики с исходными данными для обработки (где С1–С5 – показания термопар, расположенных перед (ближе к горячей стороне) слоем с соответствующим номером – соответственно, С5 расположена выше четвертого слоя образца (перед отсутствующим пятым); ТП_{С1} и ТП_{С5} – показания дополнительных термопар, расположенных там же, где термопары С1 и С5; ТП_{упр} – показания управляющей термопары стенда; ТП_{печь} и ТП_{комн} – показания термопар, расположенных в объеме печи и в помещении вблизи горячей поверхности стенда; С12 – показания термопары, утопленной в глубину слоя 1).

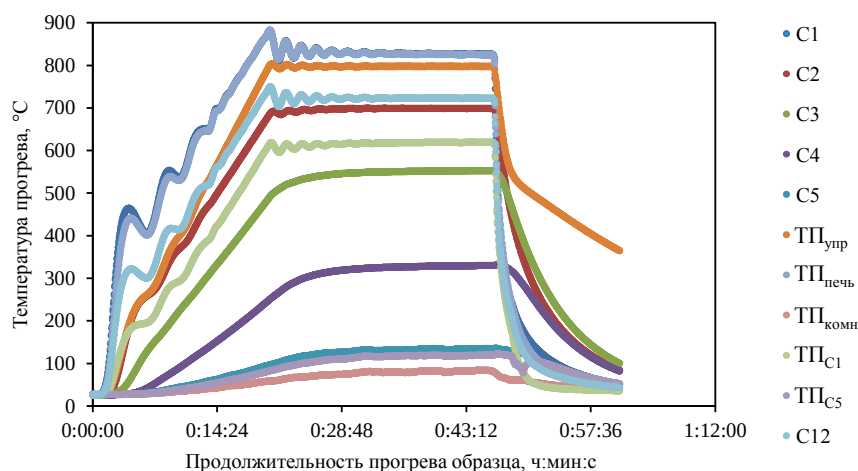


Рис. 2. Исходные данные эксперимента «Прогрев 1»

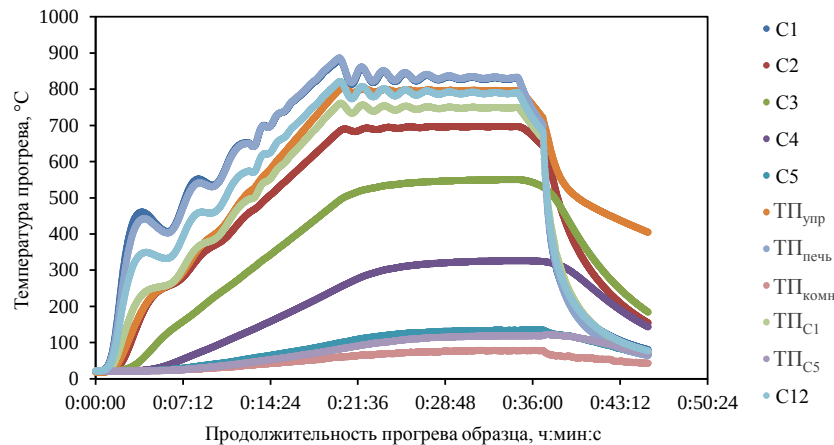


Рис. 3. Исходные данные эксперимента «Прогрев 2»

Первый участок испытания, представляющий интерес для данного исследования, – это участок, на котором происходит прогрев образца.

Участок испытаний, в пределах которого тепловой фронт не доходит до холодной лицевой стороны образца, выделялся как «Прогрев образца» и использован для оценки коэффициента теплопроводности слоев 1 и 2 образца, а также для оценки его коэффициента теплоотдачи на горячей лицевой стороне.

Для эксперимента «Прогрев 1» выбрана область от начала измерений до 00:07:53, для эксперимента «Прогрев 2» – от начала измерений до 00:07:22.

В этой области данных оценивали коэффициент теплопроводности слоев 1 и 2 образца. Теплопроводность слоя вычисляли по изменению внутренней энергии последующих слоев. Результаты оценки коэффициента теплопроводности приведены на рис. 4.

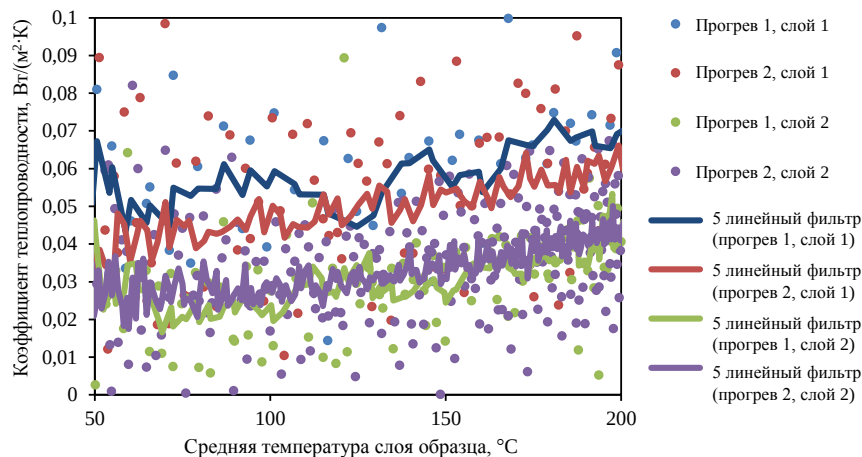


Рис. 4. Оценка коэффициента эффективной теплопроводности по участку «Прогрев образца»

Линейная фильтрация по пяти точкам достаточна для выявления зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. Хорошо видно, что оценка теплопроводности для слоя 1 (самого горячего) образца заметно отличается от оценки теплопроводности для слоя 2. Это связано с тем, что оценка основывается на показателях толщины слоя образца (в идеальном случае слой имеет бесконечно малую толщину, >0). В реальности, разумеется, слои образца обладают толщиной, достаточной, чтобы градиент температур внутри слоя не был линейным. Соответственно, больший градиент температур на исследуемом слое вызывает большее искажение. Экспериментально

обнаружено, что увеличение градиента температур на слое повышает оценку коэффициента теплопроводности.

На рис. 5 представлена оценка коэффициента теплоотдачи (теплопоглощения) на горячей лицевой стороне образца по суммарному изменению его внутренней энергии по мере прохождения теплового фронта через образец.

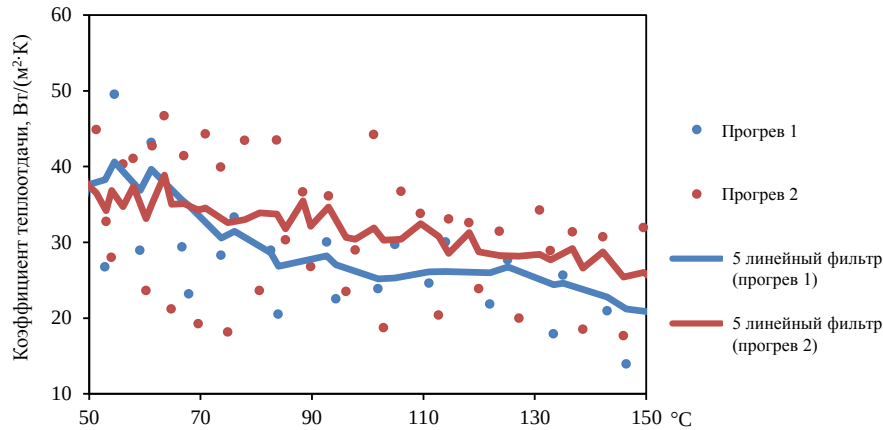


Рис. 5. Оценка коэффициента теплопоглощения (теплоотдачи) на горячей лицевой стороне образца

Небольшая тенденция к снижению коэффициента теплоотдачи связана с отсутствием учета тепловых потерь через боковые грани образца, которые увеличиваются по мере его прогрева. Учет тепловых потерь через боковые грани является одним из направлений продолжения работы.

Второй участок испытания, представляющий интерес для данной работы, — это участок свободного охлаждения образца. После выключения нагревателя печи образец снимали со стенда и регистрировали показания термопар при остывании образца без его подогрева с какой-либо из сторон.

На этом участке оценивали теплопроводность слоев 1 и 4 (крайних слоев) по изменению внутренней энергии центральных (нагретых) слоев. На этом же участке оценивали теплоотдачу на холодной стороне образца.

На рис. 6 представлена оценка теплоотдачи на холодной стороне образца на заключительном этапе остывания. Оценки на более высоких температурах являются недостоверными ввиду отсутствия в исследовании учета тепловых потерь через боковые стороны образца.

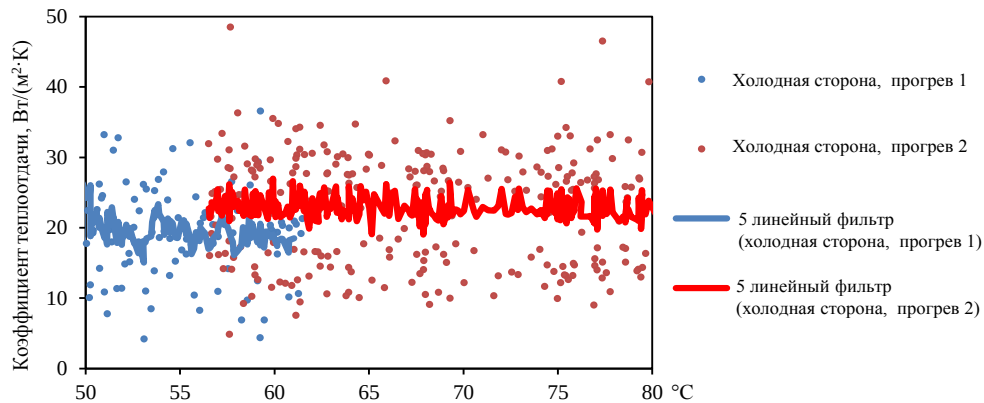


Рис. 6. Оценка коэффициента теплоотдачи на холодной лицевой стороне образца

На рис. 7 показана оценка коэффициента теплопроводности слоев 1 и 4 образца на этапе охлаждения ($\Pi1_{\text{охл}}$ – при охлаждении, прогрев 1; $\Pi2_{\text{охл}}$ – при охлаждении, прогрев 2). Представлены также результаты линейной фильтрации по 5 точкам.

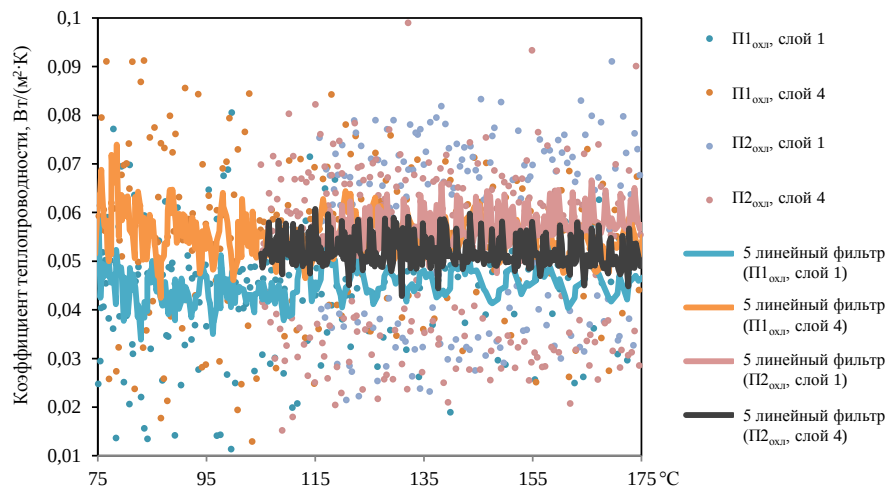


Рис. 7. Оценка коэффициента теплопроводности на этапе охлаждения

Оценки коэффициента теплопроводности при более высоких температурах являются недостоверными ввиду отсутствия учета тепловых потерь через боковые грани образца. Несмотря на большой разброс значений оценки коэффициента теплопроводности в конкретной точке, линейная фильтрация показателей позволяет получить достоверное значение.

На рис. 8 представлен сводный график оценок коэффициентов теплопроводности при различных режимах нагрева/охлаждения образцов. Коэффициент теплопроводности определен на слое в определенной ситуации ($\Pi1_{\text{н}}$ – при нагреве, прогрев 1; $\Pi2_{\text{н}}$ – при нагреве, прогрев 2; $\Pi1_{\text{охл}}$ – при охлаждении, прогрев 1; $\Pi2_{\text{охл}}$ – при охлаждении, прогрев 2). Представлена также линейная фильтрация по 5 точкам.

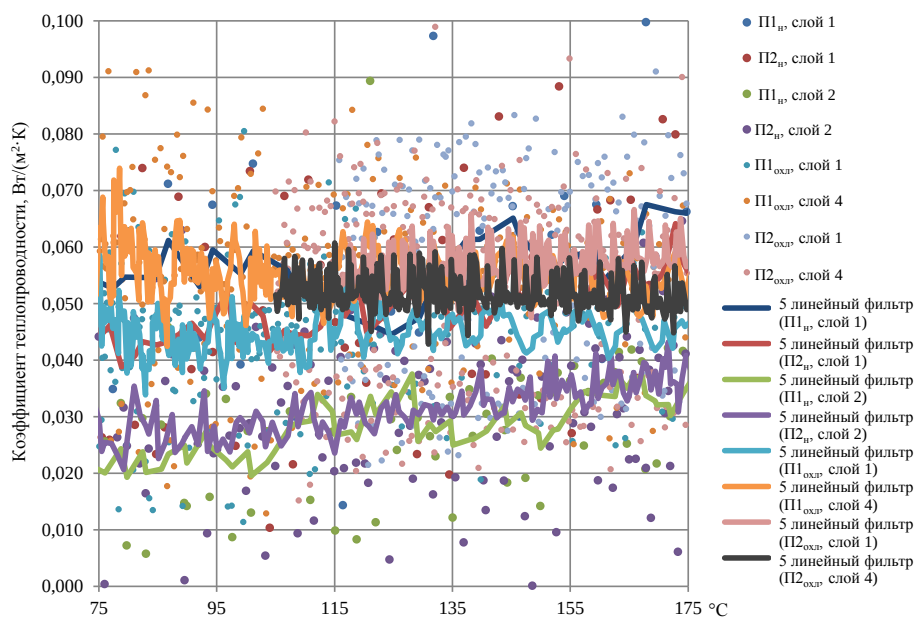


Рис. 8. Оценка коэффициента теплопроводности при различных режимах нагрева/охлаждения образцов (сводный график)

Большая часть оценок коэффициента теплопроводности при умеренных температурах (75–175 °С) находится в пределах 0,04–0,06 Вт/(м·К).

Для проверки достоверности оценки теплофизических свойств образца в электронных таблицах в Excel произведен расчет распространения теплового фронта через слоистый образец методом конечных элементов. В качестве заданных (граничных) условий приняты температура стенда и начальное состояние теплового фронта, а в качестве теплофизических характеристик материала – оценки, полученные при помощи стенда одностороннего нагрева. Геометрическая форма слоев в модели принята идентичной прогреваемым образцам.

В модели использованы следующие значения:

- коэффициент теплоотдачи на лицевых гранях образца: 28 Вт/(м²·К). Его считали одинаковым для горячей и холодной лицевых граней;
- коэффициент теплопроводности образца при температуре 120 °С: 0,05 Вт/(м·К). Его принимали одинаковым для всех слоев;
- за удельную теплоемкость взяли табличную величину 1200 Дж/(кг·К); плотность образцов принимали равной 100 кг/м³, толщину слоев образца – равной 0,01 м.

На рис. 9 приводятся графики распространения теплового фронта через образец, полученные на стенде и при подстановке в модель теплофизических характеристик, установленных при анализе распространения теплового фронта (ТП_{печь} – температура в объеме печи; C1–C5 – показания термопар в случае реального эксперимента (прогрев 1; аналогичные показания представлены на рис. 2 и 3); C1_р–C5_р – расчетные значения температур в соответствующих точках образца, полученные с помощью модели.

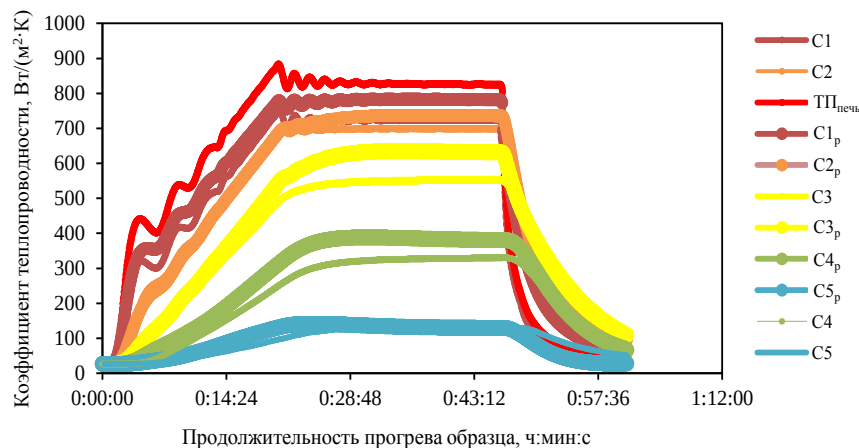


Рис. 9. Сравнительный анализ графиков распространения теплового фронта, полученных экспериментально и при помощи модели

Видно, что способ подстановки в модель теплофизических характеристик дает представление о распространении теплового фронта, близкое к реальному его распределению при одностороннем нагреве.

Совпадение поведения модели и реального объекта свидетельствует о правильности допущений, сделанных при построении теплофизической модели и ее применимости.

Заключения

Проведена работа по оценке комплекса теплофизических свойств материала, достаточных для построения модели распространения теплового фронта через образец при его одностороннем нагреве.

Создана модель прохождения теплового фронта через материал. В качестве исходных данных использованы коэффициент теплопроводности материала, толщина слоев, плотность и теплоемкость материала, а также коэффициент теплоотдачи на поверхности образца.

Проведена работа по численной оценке коэффициента теплопроводности и коэффициента теплоотдачи на лицевых сторонах многослойного образца.

Подстановка полученных характеристик материала в модель позволила смоделировать прохождение теплового фронта и установление стационарного теплового потока через образец, а также остывание образца с приемлемой точностью.

Оценка теплофизических свойств материала признана достоверной.

Работа может быть продолжена в направлении повышения степени автоматизации оценки теплофизических характеристик образцов теплоизоляционных материалов, точности и расширения температурного диапазона оценок.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
2. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
3. Крайнов А.Ю. Основы теплопередачи. Теплопередача через слой вещества : учеб. пособие. Томск: STT, 2016. 48 с.
4. Байков В.И., Павлюкевич Н.В. Теплофизика: в 2 т. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. Т. 1: Термодинамика, статистическая физика, физическая кинетика. 400 с.
5. Коротких А.Г. Теплопроводность материалов: учеб. пособие. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2011. 97 с.
6. Томак В.И., Бурков А.С., Рыцарев А.М., Товстоног В.А. Экспериментальная оценка теплофизических характеристик высокотемпературных теплоизоляционных материалов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Естественные науки. 2020. № 2. С. 99–116. DOI: 10.18698/1812-3368-2020-2-99-116.
7. Баринов Д.Я., Мараховский П.С., Зуев А.В. Математическое моделирование деструкции теплозащитного материала на основе стеклопластика // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 71–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-71-78.
8. 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.
9. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
10. Воробьев Н.Н., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Пахомкин С.И. Расчетно-экспериментальное исследование эффективной теплопроводности волокнистых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-95-102.
11. Баринов Д.Я., Просунцов П.В. Моделирование теплопереноса в слое разлагающегося материала теплозащитного покрытия спускаемого аппарата // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2016. № 6. С. 22–32. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-6-22-32.
12. Бельских Г.Н., Майоров А.В. Разработка высокоэффективных композиционных теплозащитных материалов // Инновации. 2014. № 9 (191). С. 118–120.
13. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.

14. Гибкий теплозвукоизоляционный волокнистый материал низкой плотности: пат. 2641495 Рос. Федерация. № 2016142842; заявл. 01.11.16; опубл. 17.01.18.
15. Огнестойкий слоистый звуко теплоизолирующий материал: пат. 2465145 Рос. Федерация. № 2011118705/05; заявл. 11.05.11; опубл. 27.10.12.
16. Heat Insulation System: pat. 5246759 USA. No. 702269; filed 17.05.91; publ. 21.09.93.
17. Луговой А.А., Бабашов В.Г., Карпов Ю.В. Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала // Труды ВИАМ. 2014. № 2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-02-02.
18. Стенд для качественной оценки теплоизоляционных материалов: пат. 156904 Рос. Федерация. № 2014138916; заявл. 25.09.14; опубл. 20.11.15.
19. Бутаков В.В., Луговой А.А., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Оценка теплопроводности слоистого высокопористого теплоизоляционного материала // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 11. URL: <http://www.jornal.viam.ru> (дата обращения 01.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-120-129.
20. Бутаков В.В., Шавнев А.А., Луговой А.А., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Подход к построению математической модели прохождения теплового фронта через образец теплозащитного материала в условиях нестационарного теплового потока // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2002-0-6-127-137.

References

1. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. Vestnik RFFI, 2017, no. 3, pp. 97–105.
2. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. Innovatsii, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
3. Krainov A.Yu. Fundamentals of heat transfer. Heat transfer through a layer of matter: textbook. Tomsk: STT, 2016, 48 p.
4. Baikov V.I., Pavlyukevich N.V. Thermophysics: in 2 vols. Minsk: Institute of Heat and Mass Transfer named after A.V. Lykov NAS of Belarus, 2013. Vol. 1: Thermodynamics, statistical physics, physical kinetics, 400 p.
5. Korotkikh A.G. Thermal conductivity of materials: textbook. Tomsk: Tomsk Polytech. University, 2011, 97 p.
6. Tomak V.I., Burkov A.S., Rytsarev A.M., Tovstonog V.A. Experimental assessment of the thermophysical characteristics of high-temperature heat-insulating materials. Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Natural sciences, 2020, no. 2, pp. 99–116. DOI: 10.18698/1812-3368-2020-2-99-116.
7. Barinov D.Ya., Marakhovskij P.S., Zuev A.V. Mathematical modeling of destruction of fiberglass-based thermal-protection material. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2020, no. 4 (61), pp. 71–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-71-78.
8. Barbotko S.L., Volny O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N. Evaluation of fire safety of polymeric materials for aviation purposes. Ed. E.N. Kablov. M.: VIAM, 2018, 408 p.
9. Barbotko S.L., Volnyy O.S., Kiriyenko O.A., Shurkova E.N. Creation of the mathematical model and calculation of sample temperatures at tests on fire resistance. Trudy VIAM, 2017, no. 7 (55), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 7, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
10. Vorobev N.N., Barinov D.Ya., Zuev A.V., Pakhomkin S.I. Computational and experimental study of the effective thermal conductivity of fibrous materials. Trudy VIAM, 2021, no. 7 (101), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 07, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-95-102.
11. Barinov D.Ya., Prosuntsov P.V. Modeling of heat transfer in the layer of decomposing material of the heat-shielding coating of the descent vehicle. Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mechanical engineering, 2016, no. 6, pp. 22–32. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-6-22-32.

12. Belskikh G.N., Maierov A.V. Development of highly efficient composite heat-shielding materials. *Innovatsii*, 2014, no. 9 (191), pp. 118–120.
13. Aristova E.Yu., Denisova V.A., Drozhzhin V.S. et al. Composite materials using hollow microspheres. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
14. Flexible heat and sound insulating fibrous material of low density: pat. 2641495 Rus. Federation, no. 2016142842; filed 01.11.16; publ. 17.01.18.
15. Fire-resistant layered sound and heat insulating material: pat. 2465145 Rus. Federation, no. 2011118705/05; filed 11.05.11; publ. 27.10.12.
16. Heat Insulation System: pat. 5246759 USA, no. 702269; filed 17.05.91; publ. 21.09.93.
17. Lugovoy A.A., Babashov V.G., Karpov Yu.V. The thermal diffusivity of the gradient thermal insulation material. *Trudy VIAM*, 2014, no. 2, paper no. 02. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: March 2, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-2-2.
18. Stand for the qualitative assessment of heat-insulating materials: pat. 156904 Rus. Federation, no. 2014138916; заявл. 25.09.14; опубл. 20.11.15.
19. Butakov V.V., Lugovoy A.A., Varrik N.M., Babashov V.G. Assessment of thermal conductivity of a layered highly porous thermal insulation material. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 1, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
20. Butakov V.V., Shavnev A.A., Lugovoy A.A., Varrik N.M., Babashov V.G. An approach to the construction of a mathematical model of the passage of a heat front through a sample of a heat-shielding material under conditions of an unsteady heat flow. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 1, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2002-0-6-127-137.

Информация об авторах

Бутаков Вячеслав Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Луговой Алексей Алексеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Бабашов Владимир Георгиевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vyacheslav V. Butakov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey A. Lugovoy, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia M. Varrik, Lead Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir G. Babashov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.06.2022.

The article was submitted 20.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 23.06.2022.

Научная статья

УДК 543.51; 669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-140-148

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА СПЛАВОВ В НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

Ф.Н. Карачевцев¹, С.Г. Ерошкин¹, М.А. Горбовец¹

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

Аннотация. Приведены результаты производства стандартных образцов состава сплавов на различных основах для спектрального анализа, а также перечень стандартных образцов, разработанных за последние 10 лет. Показаны технологии изготовления однородных по химическому составу стандартных образцов, обеспечивающие требования, предъявляемые к материалу стандартных образцов. Представлены возможности НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по разработке и изготовлению стандартных образцов, обозначены направления развития их производства.

Ключевые слова: стандартный образец, алюминиевый сплав, никелевый сплав, титановый сплав, магниевый сплав, спектроскопия, технология изготовления, утверждение типа, неопределенность

Для цитирования: Карачевцев Ф.Н., Ерошкин С.Г., Горбовец М.А. Развитие производства стандартных образцов состава сплавов в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-140-148.

Scientific article

DEVELOPMENT OF THE PRODUCTION OF STANDARD SAMPLES OF THE COMPOSITION OF ALLOYS AT THE NATIONAL RESEARCH CENTER «KURCHATOV INSTITUTE» – VIAM

F.N. Karachevtsev¹, S.G. Eroshkin¹, M.A. Gorbovets¹

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 results of the production of standard samples of the composition of alloys on various bases for spectral analysis are given, as well as a list of standard samples developed over the past 10 years. The technologies for manufacturing standard samples homogeneous in chemical composition are shown, which provide the requirements for the material of standard samples. The capabilities of the National Research Center "Kurchatov Institute" - VIAM for the development and production of reference materials are presented, directions for the development of the production of reference materials are indicated.

Keywords: reference material, aluminum alloy, nickel alloy, titanium alloy, magnesium alloy, spectroscopy, manufacturing technology, type approval, uncertainty

For citation: Karachevtsev F.N., Eroshkin S.G., Gorbovets M.A. Development of the production of standard samples of the composition of alloys at the National Research Center «Kurchatov Institute» – VIAM. Trudy VIAM, 2022, no. 10 (116), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-140-148.

Введение

Стандартные образцы (СО) состава металлов и сплавов активно используются при метрологическом обеспечении измерений. Они предназначены для воспроизведения, хранения и передачи значений величин, характеризующих состав и свойства веществ (материалов). На металлургических предприятиях СО применяются для градуировки оптико-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров при проведении экспресс-анализа сплавов в ходе плавки для своевременной корректировки состава [1–4].

Государственные стандартные образцы (ГСО) утвержденного типа – СО, тип которых утверждает в установленном порядке Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.

Стандартные образцы предприятий (СОП) – СО, утверждаемые на уровне организаций, корпораций, юридических лиц.

Отраслевые стандартные образцы (ОСО) – СО, утверждаемые уполномоченными в данной отрасли организациями.

В сферу государственного регулирования (законодательной метрологии) входят:

- измерения параметров материалов и веществ, поставляемых в вооруженные силы РФ и создаваемых по их требованиям;
- осуществление деятельности в области обороны и безопасности государства и др.

Измерения, находящиеся в сфере государственного регулирования, должны проводиться с использованием СО утвержденного типа и на поверенном оборудовании [5].

Таким образом, весьма актуальной является задача разработки и производства СО состава сплавов для обеспечения контроля их химического состава.

Материалы и методы

Объектом исследования в данной работе являлись материалы СО для спектрального анализа сплавов на никелевой, алюминиевой, титановой, магниевой и железной основах.

Результаты и обсуждение

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) еще в 1940-х гг. активно проводилась разработка СО для спектрального анализа. До 1991 г. было выпущено более 300 типов СО, многие из которых успешно применяются на предприятиях отрасли и в настоящее время [6].

При установлении метрологических характеристик проводили межлабораторные испытания с привлечением научно-исследовательских институтов и химико-аналитических лабораторий, которые обладали большим опытом проведения таких работ. При этом период времени с момента изготовления материала СО до получения паспорта могло составлять от 1,5 до 2 лет.

С 1991 г. разработка новых СО и их производство в РФ и странах СНГ были существенно сокращены, а также утрачены технологии их производства [7]. После 2002 г. в ВИАМ началось восстановление разработки СО для спектрального анализа состава авиационных сплавов.

В период с 2008 по 2021 г. в ВИАМ были разработаны и выпущены 36 комплектов СО утвержденного типа сплавов на различных основах, а также 9 комплектов СО категории ОСО и более 70 комплектов СО жаропрочных никелевых сплавов категории СОП (рис. 1). Перечень разработанных за последние 8 лет ГСО приведен в таблице.

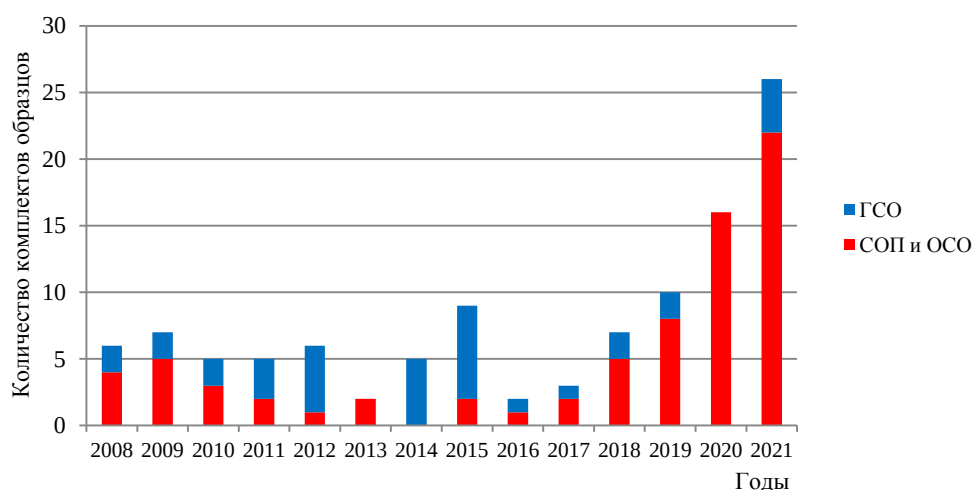


Рис. 1. Динамика выпуска стандартных образцов с 2008 по 2021 г.

**Перечень государственных стандартных образцов (ГСО),
выпущенных в ВИАМ с 2013 по 2021 г.**

Сплав	Номер ГСО	Основа	Аттестованные элементы
ЖС6У, ЖС6К	10474–2014	Ni	Al, Cr, Co, W, Mo, Nb, Ti, C, Si, Mn, Fe, P, B, Zr, S, Hf, V
Типа ВЖМ (примеси)	10492–2014	Ni	P, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Zr, Nb, Ru, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hf, Tl, Pb, Bi, In, S, Si, B, Mg, Ca, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Gd, Ho, Er, Si, B
ВЖМ7	10624–2015	Ni	Al, Cr, Co, W, Mo, Ta, Re, Ti, Si, Mn, Fe, P, B, Ce, La
ВЖМ8	10625–2015	Ni	Al, Cr, Mo, W, Ta, Co, Re, Ru, Si, Mn, Fe, P, B
ВЖЛ21	10626–2015	Ni	Al, Cr, Co, W, Mo, Ta, Ti, La, Si, Mn, Fe, P, Zr, B
ВИН3	10627–2015	Ni	Al, Cr, Mo, W, Ta, Co, Re, La, Si, Mn, Fe, P, Ce
В-1167	10489–2014	Al	Cu, Mg, Mn, Zr, Sc, Ag, Ca, Ti, Ni, Fe, Si
В-1461	10490–2014	Al	Li, Mg, Cu, Mn, Zn, Zr, Be, Sc, Ni, Cr, Fe, Ca, Si, Ti, Ce, Na
В-1469	10491–2014	Al	Li, Mg, Cu, Mn, Zr, Sc, Ag, Fe, Si
В-1480	10594–2015	Al	Li, Mg, Cu, Ag, Zn, Ca, Mn, Zr, Sc, Ti, Ce, Fe, Si
В-1481	10595–2015	Al	Li, Mg, Cu, Ag, Zr, Zn, Ti, Mn, Sc, Fe, Si
В-1977	10596–2015	Al	Zn, Mg, Cu, Zr, Mn, Fe, Si, Cr, Be, Ti, B
Д16	10875–2017	Al	Cu, Mg, Mn, Ga, Zn, Fe, Si, Ti, Cr, Ni, Zr
Д1, Д16	11024–2018	Al	Fe, Si, Mn, Ni, Ti, Cu, Mg, Zn, Zr, Cr, Be
ВСДП-16	11696–2021	Al	Ni, Y, Fe
ВМЛ20	11137–2018	Mg	Zn, Zr, Cd, Bi, Nb, Ti, Al, Ni, Cu, Fe, Si
ВМД16	11422–2019	Mg	Y, Zr, Nd, La, Zn, Cd, Ca, Ni, Cu, Fe, Si
МЛ19	11695–2021	Mg	Y, Nd, Zn, Zr, Al, Be, Cu, Fe, Ni, Si
ВТ46	11421–2019	Ti	Al, Sn, Zr, Mo, V, Nb, Fe, Si, C

В ВИАМ имеется собственная современная высокотехнологическая производственная база, с использованием которой разработаны технологии изготовления материалов СО [8]. Например, при изготовлении СО из жаропрочных никелевых сплавов выплавку материала СО производили в вакуумных индукционных печах. Для получения плотного материала СО без пор, раковин и трещин, проводили переплав по технологии высокоградиентной направленной кристаллизации на установках типа УВНК-9 [9, 10]. Данная технология обеспечила высокую степень однородности материала СО – не более 1 % (по массе) для легирующих элементов.

Отдельной задачей, которую удалось успешно решить, стала разработка и изготовление СО состава жаропрочного никелевого сплава для контроля массовой доли вредных примесей легкоплавких и редкоземельных элементов (РЗЭ), а также прочих примесей [11, 12]. Примеси легкоплавких элементов Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi с содержанием от 0,0001 до 0,005 % (по массе) вводили в никелевый сплав через предварительно изготовленную многокомпонентную лигатуру на основе алюминия с содержанием элементов от 0,05 до 0,1 % (по массе). Элементы As, Se, Te вводили через ферросплавы с содержанием 10 % (по массе), которые готовили отдельно путем спекания с карбонильным железом.

В вакуумной индукционной печи типа ВИАМ-2002 выплавляли материал СО – в тигель закладывали шихту из легирующих элементов Ni, Cr, Co, W, Nb, Ta, Re, Al. После ее расплавления вводили в чистом виде элементы Mn, Cu, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, а затем алюминиевую лигатуру с примесями, ферросплавы с P, As, Se, Te, а также В и Ru в виде лигатур на основе никеля. Для того чтобы избежать рафинирования вредных примесей, РЗЭ, а также Ca, Mg вводили в отдельные экземпляры в виде лигатур на основе никеля с учетом потерь по причине испарения при выплавке и отливке. После расплавления и перемешивания расплав выливали в стальные трубы диаметром 70 мм. Применение такой технологии выплавки позволило ввести в никелевый жаропрочный сплав практически все примесные элементы (за исключением кальция и магния), которые хорошо усвоились, что свидетельствует о правильности выбранной технологии.

После переплава на установке направленной кристаллизации УВНК-9 с заливкой в керамические формы на основе электрокорунда с этилсиликатным связующим установлено, что легкоплавкие элементы угорели на 1–2 порядка. Поэтому для изготовления СО на легкоплавкие примеси использовали технологию вакуумно-индукционной плавки без последующего переплава. В образцах с РЗЭ после направленной кристаллизации установлено увеличение содержания кремния у краев полученных образцов. Это связано с восстановлением кремния из материала формы РЗЭ. Среднее квадратическое отклонение результатов измерений РЗЭ также превышает 20 %, что указывает на их неравномерное распределение в объеме материала СО. Как показали результаты исследования микроструктуры СО и микрорентгеноспектрального анализа вблизи эвтектической фазы Ni_3Al образовались интерметаллидная фаза на основе никеля и РЗЭ с содержанием РЗЭ до 25 % (по массе) и размерами до 30 мкм, что не позволяет использовать эти материалы в качестве СО.

Для обеспечения однородности по РЗЭ материала СО применяли порошковую технологию с горячим прессованием. Получение порошка материала СО с РЗЭ проводили на установке HERMIGA [13], затем рассеивали порошок на ситах, отделяя скраб, чешуйки и крупные зерна. После удаления скраба и крупных зерен порошок прессовали при температуре выше солидус на прессе типа HP W 400/500-2200-2500-PS/БК в графитовых пресс-формах, покрытых нитридом бора [14]. Как показали результаты исследования микроструктуры СО и микрорентгеноспектрального анализа в материале СО отсутствуют фазы типа $Ni_3PZЭ$. Среднее квадратическое отклонение результатов

измерений РЗЭ не превышало 5 % (по массе), что указывает на однородность данного материала. По данной технологии изготовлены комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра, в который примеси не вводили.

Порошковая технология с горячим прессованием также эффективно применяется при разработке и изготовлении материала СО состава катодного сплава на алюминиевой основе [15]. Из-за того, что в состав СО сплава ВСДП-16 входит от 13 до 17 % (по массе) никеля, слитки материала СО, выплавленные в вакуумных индукционных печах с заливкой в чугунные изложницы или с применением кристаллизатора скольжения, имеют неравномерное распределение никеля и иттрия по сечению слитка: до 30 отн. % по никелю и 15–20 отн. % по иттрию. Такая ликвация связана с большой разницей температур плавления никеля и алюминия, а также превышением предела растворимости никеля в алюминии. Поэтому для получения однородного материала СО применяли порошковую технологию с последующим компактированием. Порошок сплава ВСДП-16 получали на установке HERMIGA.

Для компактирования порошка использовали высокотемпературную газостатическую обработку, которую проводили в газостате Quintus-16 с молибденовым двухзонным нагревателем, в капсулах из стали 12X18H10T при температуре солидус. Однако исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что полученный таким методом материал имеет существенную пористость. На изображении отчетливо видны контуры исходных гранул (рис. 2, а). При проведении измерений на оптико-эмиссионном спектрометре получают прожоги нехарактерного для сплавов на алюминиевой основе вида, что свидетельствует о неправильном процессе возбуждения, поэтому данный материал невозможно использовать в качестве СО.

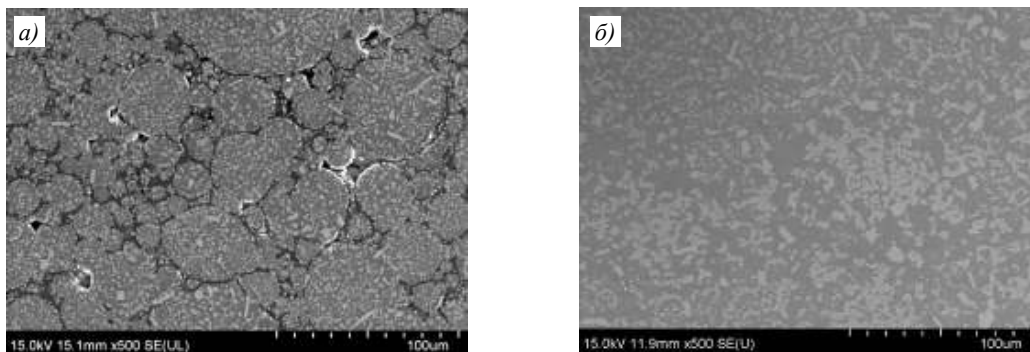


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) материала стандартного образца из сплава ВСДП-16 после высокотемпературной газостатической обработки (а) и горячего прессования (б)

С применением горячего прессования в графитовой пресс-форме на установке FCT HPW 100/150-2200-50-LA при температуре спекания 600 °С и давлении 20 МПа (62 кН) получен материал СО, структура которого практически не имеет пор (рис. 2, б). При исследовании на оптико-эмиссионном спектрометре данного материала получают прожоги характерного для сплавов на алюминиевой основе вида. При этом характеристика однородности для легирующих элементов составила $<0,2$ %, что свидетельствует о равномерном распределении элементов в объеме материала и возможности его использования в качестве СО. Данная технология перспективна для изготовления лигатур алюминиевых сплавов с высокой степенью однородности.

Исследования химического состава материала СО и их однородности проводились методами атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, масс-спектрометрического и рентгенофлуоресцентного анализов в ВИАМ [16, 17].

Испытания СО для утверждения типа образца проводятся во ФГУП «ВНИИОФИ» с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2015 [18]. Такая схема разработки и определения химического состава комплектов СО в целях утверждения типа образца позволила сократить сроки разработки СО с 1,5–2 лет до 8 мес.

На рис. 3 представлен внешний вид утвержденного типа СО состава сплава ЖС6К для спектрального анализа, который состоит из пяти экземпляров различного химического состава. Размеры образцов: диаметр 40 мм, высота 30 мм.



Рис. 3. Внешний вид стандартного образца состава сплава ЖС6К

Разработанные комплекты ГСО (ОСО) успешно применяются в ВИАМ и на других предприятиях авиационной отрасли для градуировки оптико-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров при проведении экспресс-анализа сплавов в ходе плавки для своевременной корректировки состава.

В настоящее время в ВИАМ проводятся работы по реализации ранее выпущенных СО, аттестации материала Заказчика с проведением метрологического обеспечения работ и оформлением документации на СО, а также выпуску СО по полному циклу производства, включая разработку технического задания, выплавку материала и организацию испытаний в целях утверждения типа СО.

В ВИАМ производят СО состава сплавов на различных основах, включая:

- СО в форме монолитов и стружки для сплавов АК5М (АЛ5), АК12, АК9ч., АК7ч., Д16, ВТИ-4, ВТ5-1, ВТ6, ВТ3-1, ВТ4, ВТ5, ВТ14, ОТ4, ОТ4-1, ВТ20, ВТ21Л, ВТ22, ВТ18У, МЛ10, МЛ5, МЛ5п.ч., ВНЛ3, ВНЛ9, СДП-6, СДП-2, ЖС6У, ЖС6К, АЖ-8, ВЖМ5У, ВЖМ8, ВЖМ7, ВЖЛ21, ВИН3;

- СО в форме порошка для сплавов ВПр24, ВПр50, ВПр27, ВПр36, ВПр37, ВПр44, ВКНА-25, ВЖ171, ВЖ159, ВКНА-1В, ВКНА-4У, ЭП648, ВЖ175-ИД, ВЖЛ21-ВИ, ВЖЛ738, ЭК61, IN939, ЖС6К, ВИН6, ВНЛ14, ВКС210, ЭП533, ЭП288, 12Х18Н10Т, ЭП517, ЭП509, ЭП56, ВТ6, ВИТ7Л, ВТ20, ВАС1, АК9ч., В95, Д16, ВЛК-1;

- СО массовой доли водорода в титановых сплавах (комплект монолитных образцов).

В ВИАМ планируется развивать производство СО – в первую очередь СО утвержденного типа. С этой целью планируется проведение первичной аттестации вторичного эталона массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов и получение в дальнейшем права на проведение в ВИАМ испытаний СО для утверждения типа образца методом измерения на вторичном эталоне. Данные

мероприятия позволят сократить сроки проведения испытаний в целях утверждения типа СО на 4–6 мес.

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

Заключения

За последние 10 лет в ВИАМ разработаны СО состава материалов на различных основах, в том числе категории ГСО состава сплавов ЖС6У, ЖС6К, ВЖМ7, ВЖМ8, ВЖЛ21, ВИНЗ, ВКС17, ВКС18, В-1167, В-1461, В-1469, В-1480, В-1481, В-1977, Д16, Д1, ВСДП-16, ВМЛ20, ВМД16, МЛ19, ВТ46, а также сплава типа ВЖМ на примеси.

Современная высокотехнологическая производственная база позволяет изготавливать в ВИАМ материалы, обеспечивающие требования, предъявляемые к СО, а именно – низкую пористость, отсутствие трещин и рыхлот при высокой степени однородности распределения элементов по объему образца. Приведен обзор технологий, применяемых при изготовлении материалов СО. Показано, что применение порошковой технологии в сочетании с горячим прессованием позволяет получать однородный материал СО, который невозможно получить по литейной технологии.

В ВИАМ проводится полный цикл производства по выпуску СО, включая разработку технического задания, выплавку материала и организацию испытаний в целях утверждения типа СО из никелевых, титановых, магниевых, алюминиевых, кобальтовых, медных сплавов и сталей, в виде монолитных образцов, стружки и порошка. В данной работе приведен перечень СО состава сплавов на различных основах, которые производятся в настоящее время.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ планируется создать на базе современного аналитического оборудования вторичного эталона массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов, а также получить аккредитацию на проведение испытаний СО для утверждения типа образца методом измерения на вторичном эталоне.

Список источников

1. ГОСТ 8.315–2019. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения М.: Стандартинформ, 2019. 33 с.
2. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-I. С. 5–12.
3. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
5. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон № 102-ФЗ от 26.06.2008 // Российская газета. 2010. № 112 (5191). 26 мая.
6. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка и применение стандартных образцов перспективных сплавов авиационного назначения // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (46). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-8-8.
7. Осинцева Е.В. Задачи и функции Научного методического центра государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов // Стандартные образцы. 2012. № 3. С. 15–40.
8. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.07.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.

9. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-S-24-38.
10. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
11. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
12. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 11.07.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.
13. Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий // *Труды ВИАМ*. 2017. № 11 (59). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
14. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
15. Карачевцев Ф.Н., Ерошкин С.Г., Мосолов А.Н. Стандартный образец для спектрального анализа сплава алюминиевого ВСДП-16 // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2022. Т. 18. № 1. С. 39–58. DOI: 10.20915/2077-1177-2022-18-1-39-58.
16. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение примесей в магниевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Измерительная техника*. 2019. № 8. С. 68–72.
17. Алексеев А.В., Якимович П.В., Проскурнина Е.В. Определение Si, В, Са, Mg, Ва и Zr в сложнелегированных никелевых сплавах методом ИСП-МС // *Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия*. 2020. Т. 61. № 1. С. 27–33.
18. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. № 2. С. 40–46.

References

1. State Standard 8.315–2019. Standard samples of the composition and properties of substances and materials. Basic provisions. Moscow: Standartinform, 2019, 33 p.
2. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control is an integral part of material diagnostics. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1-I, pp. 5–12.
3. Karpov Yu.A. Analytical control of metallurgical production. Moscow: Metallurgiya, 1995, pp. 97–107.
4. Otto M. Modern methods of analytical chemistry: in 2 vols. Moscow: Technosfera, 2003, vol. I, 416 p.
5. On ensuring the uniformity of measurements: Feder. Law No. 102-FZ of June 26, 2008. *Rossiyskaya Gazeta*, 2010, no. 112 (5191), May 26.
6. Karachevtsev F.N., Letov A.F., Protsenko O.M., Yakimova M.S. Development and application of certified reference materials of airborne advanced alloys. *Trudy VIAM*, 2016, no. 10, paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 21, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-8-8.
7. Osintseva E.V. Tasks and functions of the Scientific Methodological Center of the State Service of Reference Materials of the Composition and Properties of Substances and Materials. *Standartnye obraztsy*, 2012, no. 3, pp. 15–40.

8. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 12, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
9. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Echin A.B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
10. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
11. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Min P.G. The metallurgical fundamentals for high quality maintenance of single crystal heat-resistant nickel alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
12. Min P.G., Vadeev V.E., Kramer V.V. The development of the new VZhM200 superalloy and the technology of its production for casting of the advanced engines' blades by the directional crystallization. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 11, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.
13. Alishin M.I., Knyazev A.E. Production of metal-powder high-purity titanium alloy compositions by induction gas atomization for application in additive manufacturing. *Trudy VIAM*, 2017, no. 11 (59), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 21, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
14. Kuznetsov B.Yu., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Osin I.V. Synthesis of model high-temperature ceramic matrices by the method of spark plasma sintering and the study of their properties for the production of composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
15. Karachevtsev F.N., Eroshkin S.G., Mosolov A.N. Standard sample for spectral analysis of aluminum alloy VSDP-16 // Etalony. *Standartnyye obraztsy*, 2022, vol. 18, no. 1, pp. 39–58. DOI: 10.20915/2077-1177-2022-18-1-39-58.
16. Yakimovich P.V., Alekseev A.V. Determination of impurities in magnesium alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Izmeritelnaya tekhnika*, 2019, no. 8, pp. 68–72.
17. Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Proskurnina E.V. Determination of Si, B, Ca, Mg, Ba, and Zr in complex nickel alloys by ICP-MS. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2: Chemistry*, 2020, vol. 61, no. 1, pp. 27–33.
18. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Conformity assessment of new materials using high-level RM and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.

Информация об авторах

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

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

Горбовец Михаил Александрович, начальник Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Mikhail A. Gorbovets, Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.07.2022.
The article was submitted 18.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.07.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ –

ВЕДУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

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

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

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стандовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Российским морским регистром судоходства, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC, Европейскую федерацию по коррозии (European Federation Of Corrosion – EFC).
- Сотрудничает с компанией Q-Lab.



УНТЦ ВИАМ –

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова –

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

ВЭТЦ ВИАМ –

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безжелезных клеев.

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

информация открытая

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



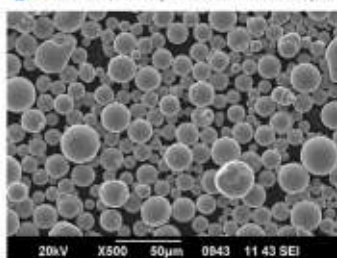
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



**РАЗРАБОТКА ПРИПОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.**

НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.



- сферическая форма гранул;
- низкое содержание кислорода (менее 0,010%).



Припои на органическом связующем

в виде самоклеящихся лент:

- срок хранения 12 месяцев;
- толщина – от 0,5 до 5 мм;
- надежная фиксация на изделии.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений в 1,5–2,5 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями;
- коррозионная стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

СЕРИЙНО ПРОИЗВОДЯТСЯ И ПОСТАВЛЯЮТСЯ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр26;
- никелевые – ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40.

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

на правах рекламы

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



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

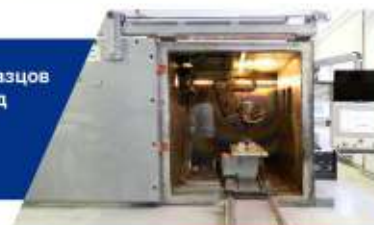


ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРИВАЕМОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ, НИКЕЛЕВЫХ,
ТИТАНОВЫХ, МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СТАЛЕЙ, РАЗРАБОТКА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СВАРКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ.



Комплекс электронно-лучевой
сварки на базе установки
АЭЛТК-11-486

до 1 500 образцов
в год
до 1 000 валов
в год

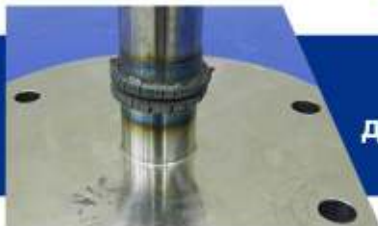


до 5 000
типовых образцов
в год

Роботизированный технологический
комплекс лазерной гибридной
сварки Laser Weld 8R60

Комплекс дуговой сварки
на базе EWM415

до 2 000 образцов
в год



до 1 500 образцов
в год

Ротационная сварка
трением

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий сварки плавлением (автоматическая аргоно-дуговая сварка (ААрдЭС), лазерная сварка (ЛС), электронно-лучевая сварка (ЭЛС), гибридная сварка (ГС) и др.) современных конструкционных материалов;
- разработку технологий сварки в твердой фазе: сварка трением с перемещиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей.

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

на правах рекламы

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



ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАНЕРА И ДВИГАТЕЛЯ САМОЛЕТА



РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ
ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
ЖАРОПРОЧНЫХ, ЛИТЕЙНЫХ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Производственные
мощности

до **150** шт. фасонных отливок
в год

до **500** шт. штамповок
в год

Рентгенодифракционный анализ титановых сплавов

до **200** шт. образцов
в год

Термическая обработка малогабаритных
полуфабрикатов и деталей из титановых сплавов

до **3000** кг в год

Металлографический анализ структуры титановых сплавов.
Определение твердости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу

до **1000** шт. образцов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

■ отливки из литейных титановых сплавов;

■ штамповки дисков и лопаток из жаропрочных титановых сплавов.

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

ООО «ВИАИ»

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



УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД



РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД – ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАТОРНЫХ ДЕТАЛЕЙ КОМПРЕССОРА И ТУРБИНЫ, АБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОРЦОВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ.



- разработка и исследование эксплуатационных свойств уплотнительных материалов проточной части ГТД – истираемых материалов для статорных деталей компрессора и турбины, абразивно-износостойких материалов для торцов рабочих лопаток;
- разработка уплотнительных материалов и технологий их нанесения на детали ГТД;
- изготовление опытных партий истираемых уплотнительных элементов на основе металлических волокон;
- исследование эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов проточной части (проведение комплекса исследований и испытаний, позволяющих дать оценку эффективности применения истираемых и абразивно-износостойких материалов турбины и компрессора ГТД).



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку уплотнительных материалов по техническому заданию;
- проведение исследований эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов с выдачей заключения;
- совместные работы по опробованию новых уплотнительных материалов в изделиях заказчика.

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

на правах рекламы

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



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные
мощности:

20 000

листов стекло- и
органопластиков
в год

33 000

пог.м препрегов и
семипрепегов
в год

3500

кг полимерных
связующих
в год

50

м² композитной
оснастки
в год

238

единиц технологического
и исследовательского
оборудования

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих (эпоксидных, фенольных и др.);
- заготовки листового конструкционного стеклопластика ВПС-53К;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерное связующее (ЭДТ-69Н, ВФТ, УП-2227Н и др.);
- листовой органопластик ВКО-19;
- формообразующая оснастка из ПКМ (с рабочей температурой до 180°C);
- листовой органопластик Органит 11ТЛ;
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком.

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

на сайте компании: www.viam.rf; www.viam.ru; untc.viam.ru



ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ. С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные
мощности:

29 тонн/год бериллийсодержащие стали и сплавы

209 единиц технологического и исследовательского оборудования

10 тонн/год препреги ПКМ

7700 м²

площадь производственных помещений

13 производственных участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовления пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной, радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НП-ВИ, алюминий-бериллиевой легировки АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой легировки МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НП-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЗ-1212, ВСР-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЗ-34, ВСЗ-37, ВСЗ-33, ВПБ-45, ВСЗ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 мм и 1000 мм: ПУ-43-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-3, ВТКУ-2.200Т;
- изготовление катонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением катонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и катонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

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.viam.prf; www.viam.ru; vetc.viam.ru



**ГЦКИ ВИАМ
ИМ. Г.В. АКИМОВА –
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**



ЕДИНСТВЕННЫЙ В РОССИИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ПОЗВОЛЯЮЩИЙ
В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО КЛИМАТА ПРОВОДИТЬ
КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ,
ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗДЕЛИЙ,
А ТАКЖЕ ОТРАБОТКУ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ
ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ
И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ.



**Основные
показатели:**

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц высокоточного
измерительного и испыта-
тельного оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площади
силового пола

По климатическим признакам центр расположен в зоне умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039, С3 по ISO 9223).

Лабораторные исследования:



Прочностные
испытания



Методы
неразрушающего
контроля



Металлография



Электрохимия
и исследование
покрытий



Искусственный
климат



Испытание при экстре-
мальных температурах
и тепловом ударе



Температурные
испытания



Аналитический
лаборатория



Атмосферный испытательный полигон:



Скелетная нагрузка –
до **10000**
образцов одновременно



Площадь под навесом –
до **1000**
образцов одновременно



Силовой пол с нагрузкой
до **500** МПа



Площадь для испытаний
устройств и конструкций –
288 м²



Испытание при одновременном воздействии
экологических факторов и статических,
динамических, в том числе циклических, нагрузок



Мы оснащены СКМБ.1.2,
радиацией и электромагнитным
влиянием режимом



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- комплексные испытания на коррозию, старение и биоповреждения металлических и полимерных материалов и конструкций в условиях атмосферы приморского климата, в том числе при воздействии статических и динамических нагрузок, а также в морской среде;
- изучение, отработку способов и средств защиты от коррозии и старения, определение стойкости конструкций и изделий из металлических и неметаллических материалов к воздействию коррозии, старения – для обоснования возможности использования их в изделиях перспективной техники;
- исследования по установлению обоснованных сроков службы с учетом климатических районов эксплуатации изделий.

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.viam.prf; www.viam.ru; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

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

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

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

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

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

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

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

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

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

9. Основные технические параметры рукописи:

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

10. Форма подачи рукописи:

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

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

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

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

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

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

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

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

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



ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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