

№9

(127)

2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ
ДЛЯ СТРАНЫ
И МИРА

ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 9 (127) сентябрь 2023

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)
Кондрашов С.В.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	академик РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)
Тимофеев А.Н.	докт. техн. наук (ОАО «Композит»)
Аграфенина Е.А.	ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Н.В. Ананьева;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-82678 от 27.01.2022

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент предоставления рукописи в редакцию.

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

Жаропрочные сплавы и стали

Висик Е.М., Колядов Е.В., Кузьмина Н.А. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру интерметаллического никелевого сплава ВИН4М-ВИ при литье монокристаллических заготовок сопловых лопаток

Легкие сплавы

Фомина М.А., Кутырев А.Е., Ямщиков Е.И., Вдовин А.И. Опыт исследований влияния коррозионных повреждений на прочностные характеристики алюминиевых сплавов, применяемых в авиационной промышленности

Полимерные материалы

Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Грунин А.А., Шавнев А.А. Структурная изомеризация системы «метилсилилен–силаэтилен–силлилкарбен»

Гавриш А.В., Ахмадиева К.Р., Шошева А.Л., Лаврин М.А. Термореактивные ароматические олигоимиды с фенилэтильными реакционноспособными группами

Композиционные материалы

Вешкин Е.А., Баранников А.А., Макрушин К.В., Железина Г.Ф. Особенности изготовления криволинейных деталей сложного контура из полимерных композиционных материалов

Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Турченко М.В., Волобуева Т.М. Влияние модифицирующих добавок на свойства материалов системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Visik E.M., Kolyadov E.V., Kuzmina N.A. Influence of directional crystallization parameters on the structure of the intermetallic nickel alloy VIN4M-VI when casting single-crystal blanks of nozzle blades

Light-metal alloys

Fomina M.A., Kutyrev A.E., Yamschikov E.I., Vdovin A.I. Experience in impact research of corrosion damage on strength characteristics aluminum alloys used in the aviation industry

Polymer materials

Sidorov D.V., Kirilin A.D., Grunin A.A., Schavnev A.A. Structure isomerization of system «methylsilylene–silaethylene–silylcarbene»

Gavrish A.V., Akhmadieva K.R., Shosheva A.L., Lavrin M.A. Thermosetting oligoimides with phenylethynyl reactive groups

Composite materials

Veshkin E.A., Barannikov A.A., Makrushin K.V., Zhelezina G.F. Features of the manufacturing of curved parts of a complex contour made of polymer composite materials

Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Turchenko M.V., Volobueva T.M. Modifying additives influence on the properties of $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ system materials produced by sol-gel method

Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии

79 Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method

Защитные и функциональные покрытия

Protective and functional coatings

Александров Д.А., Доронин О.Н., Журавлева П.Л., Бенклян А.С. Исследование эрозионно-коррозионностойких покрытий для защиты титановых моноколес вертолетных газотурбинных двигателей

90 Aleksandrov D.A., Doronin O.N., Zhuravleva P.L., Benklyan A.S. The research of erosion-corrosion-resistant coatings for protection of titanium impellers for helicopter gas-turbine engine

Кондрашов Э.К., Козлова А.А. Лакокрасочные покрытия со специальными оптическими свойствами

101 Kondrashov E.K., Kozlova A.A. Paint coatings with special optical properties

Кузнецова В.А., Пономаренко С.А., Железняк В.Г., Тимошина Е.А. Влияние растворителей в составе лакокрасочного материала на внешний вид и свойства лакокрасочных покрытий

110 Kuznetsova V.A., Ponomarenko S.A., Zheleznyak V.G., Timoshina E.A. Influence of solvents in the composition of the paint and varnish material on the appearance and properties of paint and varnish coatings

Испытания материалов

Material tests

Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ никеля высокой чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом

122 Alekseev A.V., Yakimovich P.V. Analysis of high purity nickel by glow discharge high resolution mass spectrometry

Леднев И.С., Ходакова Е.А. Перспективы развития магнитопорошкового контроля деталей авиационной техники

132 Lednev I.S., Khodakova E.A. Prospects for the development of magnetic particle inspection of aircraft parts

Научная статья

УДК 669.017.165

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-3-15

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВИН4М-ВИ ПРИ ЛИТЬЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК СОПЛОВЫХ ЛОПАТОК

Е.М. Висик¹, Е.В. Колядов¹, Н.А. Кузьмина¹

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

Аннотация. Рассмотрены направления разработки литейных блоков заготовок малоразмерных сопловых лопаток для литья на установке УВНК-9А и влияние условий технологического процесса направленной кристаллизации на формирование монокристаллической структуры интерметаллидного никелевого сплава ВИН4М-ВИ с кристаллографической ориентацией (КГО) [001]. Приведены результаты рентгеноструктурных и металлографических исследований заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ, подтверждающие возможность получения в них монокристаллической структуры КГО [001] и результаты опробования этого сплава в опытном и серийном производстве.

Ключевые слова: интерметаллидные никелевые сплавы, направленная кристаллизация, установки для монокристаллического литья, монокристаллические сопловые лопатки, микроструктура

Для цитирования: Висик Е.М., Колядов Е.В., Кузьмина Н.А. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру интерметаллидного никелевого сплава ВИН4М-ВИ при литье монокристаллических заготовок сопловых лопаток // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-3-15.

Scientific article

INFLUENCE OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION PARAMETERS ON THE STRUCTURE OF THE INTERMETALLIC NICKEL ALLOY VIN4M-VI WHEN CASTING SINGLE-CRYSTAL BLANKS OF NOZZLE BLADES

E.M. Visik¹, E.V. Kolyadov¹, N.A. Kuzmina¹

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 directions of the development of casting blocks for casting small-sized blanks of nozzle blades at the UVNK-9A installation and the influence of the conditions of the technological process of directed crystallization on the formation of the single-crystal structure of the intermetallic alloy VIN4M-VI of KGO [001] are considered. The results of X-ray diffraction and metallographic studies of blanks of nozzle blades made of nickel alloy VIN4M-VI are presented, confirming the possibility of obtaining a single-crystal structure in them KGO [001], and the results of testing this alloy in pilot and serial production.

Keywords: intermetallic nickel alloys, directional crystallization, installations for single-crystal casting, single-crystal nozzle blades, microstructure

For citation: Visik E.M., Kolyadov E.V., Kuzmina N.A. Influence of directional crystallization parameters on the structure of the intermetallic nickel alloy VIN4M-VI when casting single-crystal blanks of nozzle blades. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-3-15.

Введение

Научные проблемы, изложенные в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», предполагают создание как новых перспективных материалов, так и новых высокотехнологичных процессов с использованием инновационных концепций для их реализации [1].

Интерметаллидные никелевые сплавы (ИНС) типа ВКНА на основе интерметаллида Ni_3Al в отличие от жаропрочных никелевых сплавов экономнолегированы, имеют меньшую плотность, содержат до 90 % (объемн.) γ' -фазы и ~10 % (объемн.) γ -фазы с гранцентрированной кубической решеткой. Такие сплавы разработаны для литья сопловых и рабочих лопаток турбин, створок, проставок, элементов камеры сгорания, длительно эксплуатируемых при температурах 900–1200 °С. Кроме того, литейные ИНС обладают высокой пластичностью (30–50 %) и термостабильностью фазового состава почти до температур плавления [2–5].

Монокристаллические отливки из сплавов типа ВКНА имеют более высокие уровни сопротивления температурной усталости и жаропрочности при литье с аксиальной кристаллографической ориентацией (КГО) [111], поэтому рекомендованы для литья неохлаждаемых рабочих и сопловых лопаток и других деталей газотурбинных двигателей [6].

Новое поколение ИНС серии ВИН (ВИН2, ВИН3, ВИН4), разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ), содержит тугоплавкие элементы: Та – до 6,0 % и Ре – от 0,5 до 2,5 %; имеет более высокую жаропрочность при литье с монокристаллической структурой КГО [001] при температуре испытаний 1100 °С на базе 1000 ч [6].

Ранее разработаны технологии литья на установках типа УВНК с температурным градиентом на фронте кристаллизации 60–80 °С/см монокристаллических мало-размерных заготовок рабочих лопаток вертолетного двигателя из низкоплотного сплава ВЖМ7-ВИ с КГО [001], заготовок рабочих лопаток наземных установок из сплава ВКНА-4У с КГО [111], заготовок рабочих лопаток типа «блиск» перспективного вертолетного двигателя из сплава ВКНА-25 с КГО [111] и др., изготовление которых опробовано в серийном производстве [7–13].

Новый ИНС марки ВИН4М-ВИ плотностью 8,13 г/см³ благодаря сбалансированному составу системы легирования (Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Ta–Re) обладает улучшенными эксплуатационными характеристиками, в том числе высокой коррозионной стойкостью. Сплав рекомендован для отливок с монокристаллической структурой КГО [001] сопловых лопаток и других деталей газотурбинных двигателей, работающих при температурах до 1200 °С [14], но пока не опробован в опытно-промышленных условиях. Для освоения нового сплава в производстве наряду с требованиями к рабочим характеристикам ИНС предъявляют требования к технологичности, что требует дополнительных исследований технологических режимов литья и структуры получаемых отливок [14, 15].

В данной работе приведены результаты исследования отливок с монокристаллической структурой КГО [001] модельных сопловых лопаток малоразмерного двигателя из сплава ВИН4М-ВИ и опробования их получения в серийном производстве.

Материалы и методы

Технология заливки блоков сопловых лопаток малогабаритного двигателя сплавом ВИН4М-ВИ в опытном и серийном производстве реализована на литейных установках для направленной кристаллизации УВНК-9А с автоматизированной системой управления процессом (с жидкометаллическим охлаждением).

Для плавки использовали шихтовые заготовки сплава ВИН4М-ВИ паспортного состава, полученные в вакуумной индукционной печи. Содержание примесей в сплаве составляет, % (по массе):

[C]	[S]	[O]	[N]
0,003	0,0010	0,0010	0,0003

Микроструктуру ИНС исследовали методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max. Для получения информации об элементном составе и распределении фаз в материале использовали режим обратноотраженных электронов.

Расстояние между осями дендритов, объемную долю и размеры литейных пор, объемную долю эвтектики в отливках сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ, полученных в опытном и серийном производстве, определяли методами оптической количественной металлографии на протравленных шлифах с помощью стереомикроскопа фирмы Leica.

Кристаллографическую ориентацию отливок сопловых лопаток турбины изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 и методом Лауэ на рентгенодифракционной установке ПРДУ в автоматическом режиме.

Результаты и обсуждение

Геометрические размеры пера и полка сопловых лопаток могут соотноситься как 1:(4–5), поэтому для литья методом направленной кристаллизации важно оценивать возможность роста монокристаллической структуры сплава в поперечном направлении. Для оценки технологичности нового ИНС для заготовок сопловых лопаток, в частности величины прорастания монокристаллической структуры с КГО [001] в поперечном направлении, предварительно проведены плавки с использованием модельного блока простой формы, который имитирует блок лопаток в виде пластины – пера с несколькими выступами в радиальном направлении длиной 20 мм с каждой стороны, повторяющими расположение полков в многоярусном модельном блоке (рис. 1). Изготовленные керамические формы заливали сплавом ВИН4М-ВИ на литейной установке УВНК-9А и проводили направленную кристаллизацию для исследования вероятности формирования посторонних зерен на фронтальных выступах.

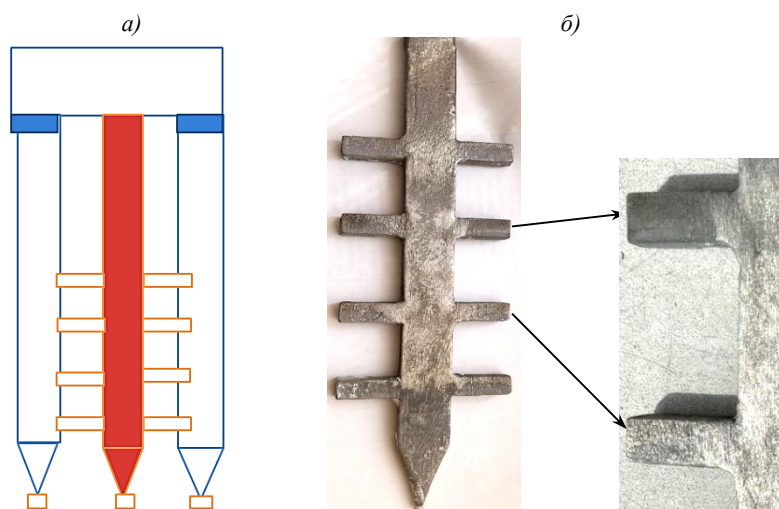


Рис. 1. Модельный блок образцов для оценки технологичности (а) и макроструктура сплава ВИН4М-ВИ в отливке с имитацией полков лопатки (б)

Как показало исследование макроструктуры после травления (рис. 1, б), отливка в виде пластины имеет монокристаллическую структуру от монокристаллической затравки в направлении [001]. Структура выступов в радиальном направлении формируется ветвями дендритов второго порядка в направлении [010], а от них – в направлении [001] ветвями дендритов третьего порядка. Лишь на одном поперечном выступе постороннее зерно проросло на $\sim 1/3$ длины со стороны стенки формы вследствие образования переохлажденной зоны в одном из выступов. Для зарождения постороннего зерна сплава необходима невысокая (обычно на 10–20 °С) степень переохлаждения расплава [15]. Снижению вероятности переохлаждения удаленных точек отливки при кристаллизации, связанной с кривизной линии изоликвидус сплава, обычно способствует улучшение теплоизоляции зон нагрева и охлаждения, а также установка кристаллопроводов, утеплителей и другие мероприятия. Проведенный эксперимент подтверждает технологичность сплава ВИН4М-ВИ на уровне серийных отечественных ИНС.

Для отработки технологии литья на установке УВНК-9А монокристаллических заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ использовали восковые модели сопловых лопаток малоразмерного двигателя перспективного многоцелевого вертолета. При небольших размерах (высота ≤ 40 мм) модели заготовок лопаток принято собирать в двух- и трехъярусные секции с общим стартовым основанием и затравкой [11, 16]. Когда основная ось лопаток Z совпадает с направлением кристаллизации, стартовая часть секции состоит из двух конусов на сторонах полки каждой нижней лопатки блока, соединяющихся под углом ~ 60 градусов в общий затравочный узел с затравкой. Монокристаллическая структура передается от нижней (малой) полки к верхней (большой). Аналогичным образом монокристаллическая структура передается к соосно расположенным лопаткам второго и третьего ярусов. По результатам оценки технологичности сплава во избежание переохлаждения на удаленных от оси лопатки точках полки в блоке предусмотрена установка кристаллопроводов в виде прутков малого диаметра в углах полки.

Опробован второй вариант сборки моделей сопловых лопаток с наклоном на 40–45 градусов относительно основной оси блока. Ось стартового основания с затравкой каждой секции также совпадала с главной осью сопловой лопатки Z . Однако такой вариант сборки был усложнен операциями сборки моделей и последующей резки блока отливок. Для промышленного опробования выбран первый вариант сборки блоков.

По полученным модельным блокам, содержащим 4 или 6 сопловых лопаток, изготовлены керамические формы на основе фракций электрокорунда с добавками АСД4 по серийной технологии для направленной кристаллизации, в которые перед плавкой устанавливали монокристаллические затравки из сплава Ni–W с отклонением их КГО от [001] не более 5 градусов (рис. 2, а, б).

Опробование технологии литья заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ с монокристаллической структурой КГО [001]

Экспериментальные плавки проводили на литейных установках УВНК-9А промышленного назначения с автоматизированной системой управления. Для выбора температурно-скоростных режимов использовали опыт получения малоразмерных монокристаллических рабочих и сопловых лопаток турбин из жаропрочных сплавов и ИНС [11, 14, 16, 17] на установках типа УВНК. По данным дифференциального термического анализа сплава ВИН4М-ВИ температура солидус составляет 1309 °С, температура ликвидус: 1384 °С. Керамические блоки форм заготовок сопловых лопаток заливали сплавом ВИН4М-ВИ при перегреве расплава на 200–250 °С выше температуры ликвидус, скорость кристаллизации сплава при литье заготовок сопловых лопаток снижали с 6 до 3–4 мм/мин.

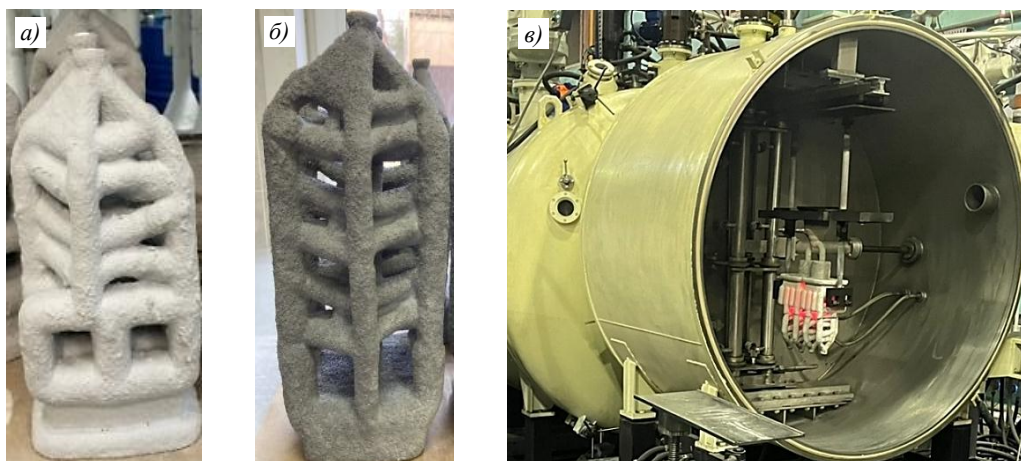


Рис. 2. Экспериментальные конструкции двух- и трехъярусного блоков форм (а, б) и технологическое опробование литья в серийном производстве заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ с монокристаллической структурой КГО [001] на установке УВНК-9А (в)

Основными требованиями к макроструктуре были отсутствие границ зерен на всей поверхности отливки сопловой лопатки и отклонение монокристаллической структуры от заданной КГО [001] не более 10 градусов.

Исследование макроструктуры партии отливок, полученных в ВИАМ, показало, что при скорости кристаллизации сплава 6 мм/мин монокристаллическую структуру заданной ориентации [001] имели ~50 % экспериментальных отливок сопловых лопаток. При скорости кристаллизации 4 мм/мин все полученные отливки визуально имели монокристаллическую структуру заданной ориентации [001], на ~25 % отливок наблюдали фрагментированную структуру. Изменение температуры заливки расплава в выбранном диапазоне существенно не влияло на структуру отливок. Отработанные режимы литья обеспечивают выход годных заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ, имеющих монокристаллическую структуру с отклонением не более 10 градусов от заданной КГО [001], на уровне 75 %. Режимы рекомендованы для серийного производства при отливке опытной партии заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ.

Исследование кристаллографической ориентации отливок сопловых лопаток

Исследование и контроль КГО отливок проводили сначала визуально по следам травления в растворе соляной кислоты и перекиси водорода.

Методом рентгеноструктурного анализа отклонение структуры сплава от КГО [001] определяли на стартовых конусах сопловых лопаток, отрезанных от отливок заготовок, визуально не имеющих границ зерен. Полученные результаты показали, что стартовые конусообразные основания, вертикальные цилиндрические кристалловоды и сами отливки сопловых лопаток, отлитые из сплава ВИН4М-ВИ при выбранных оптимальных технологических режимах, имеют монокристаллическую структуру с отклонением от КГО [001] не более 10 градусов.

Затем на выбранных отливках, имеющих монокристаллическую структуру (визуально и по результатам определения КГО на конусах), определяли отклонения структуры от заданной КГО [001] ($\alpha_{[001]}$) в разных точках поверхности отливки методом Лауэ. Метод позволяет исследовать изменение структурных характеристик в отливке в интересующих направлениях криволинейной поверхности полок (от центра к краю) и получить дифракционную картину – лауэграмму – для каждой точки [18–20].

При съемке методом Лауэ на рентгеновской установке ПРДУ неподвижный объект облучали полихроматическим пучком острофокусной рентгеновской трубки, площадь облучения составляла $0,4 \text{ мм}^2$.

На рис. 3 показана макроструктура полков отливок сопловых лопаток нижнего яруса (2Н и 5Н) из сплава ВИН4М-ВИ и точки определения аксиальной КГО, на рис. 4 – пример определения КГО методом Лауэ в одной из указанных точек поверхности полки.

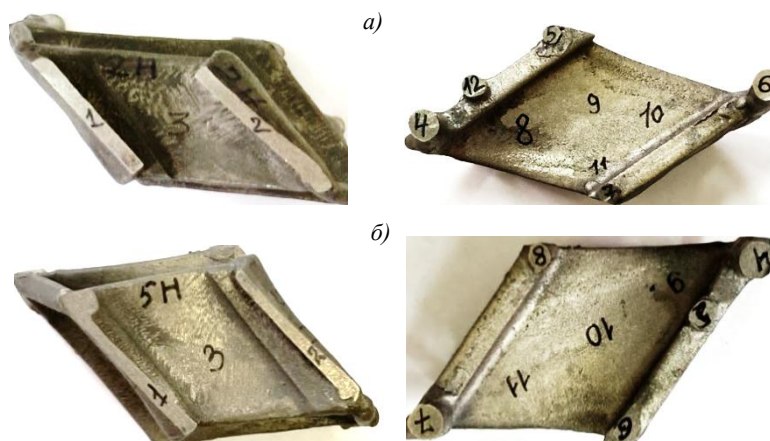


Рис. 3. Макроструктура полков отливок сопловых лопаток 2Н (а) и 5Н (б) и точки определения аксиальной КГО на поверхности полков отливок

Результаты определения отклонений КГО структуры сплава ВИН4М-ВИ от направления $[001]$ в разных точках поверхности полки, элементах литниковой системы блока лопаток (срезов стартовых конусов, цилиндрических кристаллопроводов) и отливок сопловых лопаток представлены в табл. 1. Выбранные заготовки лопаток не имели видимых границ.

Таблица 1

Отклонение КГО от направления $[001]$ структуры сплава ВИН4М-ВИ в разных точках отливки сопловых лопаток

Точка измерения	Отклонение направления роста от заданной КГО $[001]$, градусы, для лопатки		
	5Н*	2Н*	2В**
1 (срез стартового конуса)	5,4	2,1	—
2 (срез стартового конуса)	5,3	2,3	—
3 (центр малой полки)	5,2	2,0	—
4 (угол полки)	5,4	4,0	—
5 (кристалловод на полке)	5,6	3,9	—
6 (угол большой полки)	3,1	4,1	—
7 (угол большой полки)	3,2	—	—
8 (угол большой полки)	5,1	2,4	7,0
9 (верхняя полка)	5,6	3,4	6,0
10 (центр большой полки)	2,9	4,5	5,0
11 (угол большой полки)	3,4	45	—
12 (кристалловод на полке)	—	5,0	—

* Лопатка нижнего яруса в блоке форм.

** Лопатка верхнего яруса.

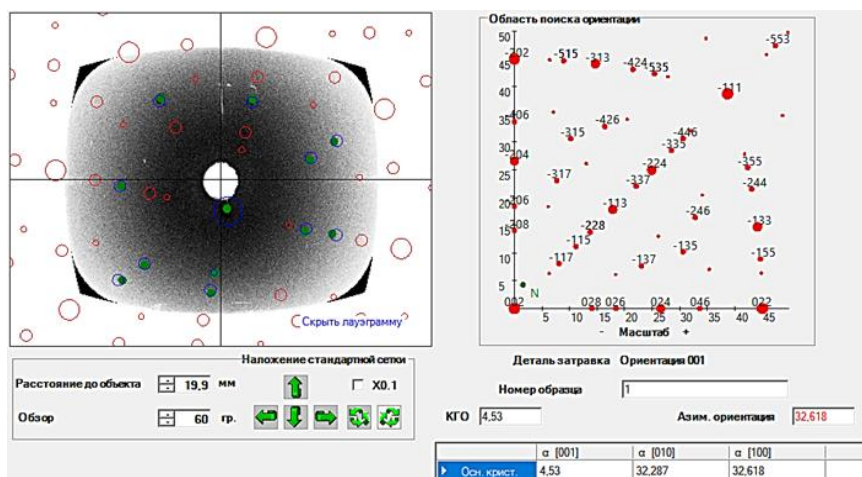


Рис. 4. Определение КГО в точке 10 на поверхности полки отливки лопатки 2Н

Исследования показали, что заготовки сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ имеют монокристаллическую структуру с заданной КГО [001]. Результаты измерений подтвердили формирование монокристаллической структуры КГО [001] во всех точках заготовок с разориентацией блоков структуры в направлении $\langle 001 \rangle$ на полке каждой лопатки не более 2,5–3,0 градусов, что входит в допуски отклонений КГО для сопловых лопаток. В точке 11 лопатки 2Н (рис. 3, а) кристалловод к углу одной из полок не предусмотрели, что привело к появлению постороннего кристалла с $\alpha_{[001]} = 45$ градусов (табл. 2).

Исследование микроструктуры сплава ВИН4М-ВИ в отливках сопловых лопаток

К размерам структурных составляющих ИНС в литом состоянии предъявляют повышенные требования, во многом определяющие его механические свойства [21]. Проведены металлографические исследования методом оптической металлографии отливок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ в литом состоянии из опытной и производственной партий, полученных при одинаковых температурно-скоростных режимах литья на установках УВНК-9А.

Результаты количественного анализа материала отливок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ в литом состоянии, полученных в опытном производстве ВИАМ, представлены в табл. 2, в условиях серийного производства – в табл. 3.

Таблица 2

Средние значения размеров структурных составляющих в материале отливок лопаток из сплава ВИН4М-ВИ (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Заготовка сопловой лопатки		Объемная доля пор, %	Диаметр пор на 25 полях зрения, мкм	Длина пор на 25 полях зрения, мкм	Расстояние между осями дендритов первого порядка(λ_1), мкм
Нижний ярус блока	Входная кромка	0,008	3,8±0,3	5,1±0,4	281
	Выходная кромка	0,002	3,6±0,5	4,2±0,6	316
Верхний ярус блока	Входная кромка	—	—	—	319
	Выходная кромка	—	—	—	349

Таблица 3

Средние значения размеров структурных составляющих в материале отливок лопаток из сплава ВИН4М-ВИ в литом состоянии (серийное производство)

Заготовка сопловой лопатки		Объемная доля пор, %	Диаметр пор на 25 полях зрения, мкм	Длина пор на 25 полях зрения, мкм	Объемная доля эвтектики на 5 полях зрения при $\times 100$, %	Расстояние между осями дендритов первого порядка (λ_1), мкм
Нижний ярус блока	Входная кромка	0,02	$6,9 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,6$	25,2	331
	Выходная кромка	0,01	$5,8 \pm 0,8$	$7,1 \pm 1,1$	26,8	312
Верхний ярус блока	Входная кромка	0,14	$10,8 \pm 0,8$	$13,6 \pm 1,1$	29,5	360
	Выходная кромка	0,06	$10,2 \pm 0,7$	$12,8 \pm 0,9$	27,3	370

Монокристаллическая структура сплава в пере отливки лопатки сформирована осями дендритов первого порядка КГО [001], а в полках – осями дендритов второго порядка (рис. 5). В материале отливок лопаток опытного производства ВИАМ расстояние между осями дендритов первого порядка равно 281–316 мкм в отливках сопловых лопаток нижнего яруса блока и 319–349 мкм – в отливках верхнего яруса блока; в материале, полученном в производственных условиях: 312–331 и 360–370 мкм соответственно. В отливке промышленного производства объемная доля пор изменяется от 0,01 до 0,14 %, а объемная доля эвтектики составляет 25–29 %. В отливке заготовки лопатки промышленного производства размеры пор были больше, чем в отливках опытного производства ВИАМ.

Таким образом, структура литых заготовок лопаток из ИНС марки ВИН4М-ВИ опытного производства была дисперснее, чем структура отливок, полученных в условиях промышленного производства. Однако количественные характеристики сплава, полученные как в опытно-промышленных, так и в производственных условиях, характерны для ИНС в литом состоянии.

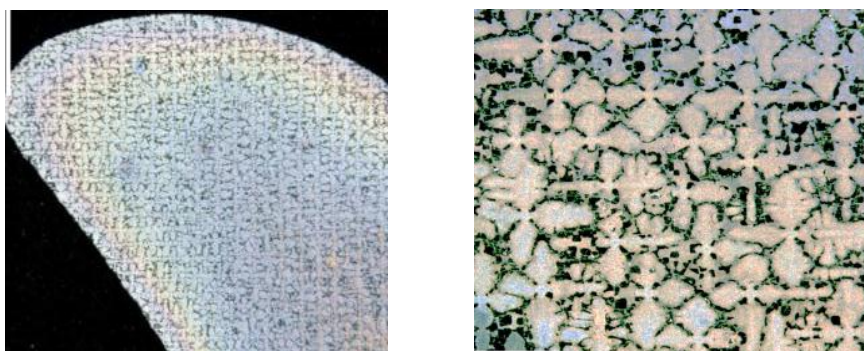


Рис. 5. Дендритная структура сплава ВИН4М-ВИ в пере отливки сопловой лопатки

Исследование микроструктуры сплава ВИН4М-ВИ методом растровой электронной микроскопии

Микроструктуру заготовок сопловых лопаток из сплава ВИН4М-ВИ исследовали на микрошлифах в поперечном сечении (рис. 6).

Микроструктура сплава ВИН4М-ВИ в отливках сопловых лопаток в литом состоянии имеет дендритно-ячеистое строение (рис. 6, а). В осях дендритов и в междендритных участках частицы γ' -фазы разделены тонкими прослойками γ -твердого раствора. В междендритных участках наряду с частицами γ' -фазы неправильной формы и разного размера расположены глобулы эвтектической γ' -фазы, выделения неравновесной эвтектики ($\gamma'+\beta$) и другие избыточные фазы разного химического состава, размера и морфологии (рис. 6, в, з). В образцах присутствуют поры. В осях дендритов частицы γ' -фазы более мелкие, чем в междендритных участках, и имеют огранку, близкую к кубоидной (рис. 6, д, е). Частицы интерметаллидной γ' -фазы окружены тонкими прослойками γ -твердого раствора.

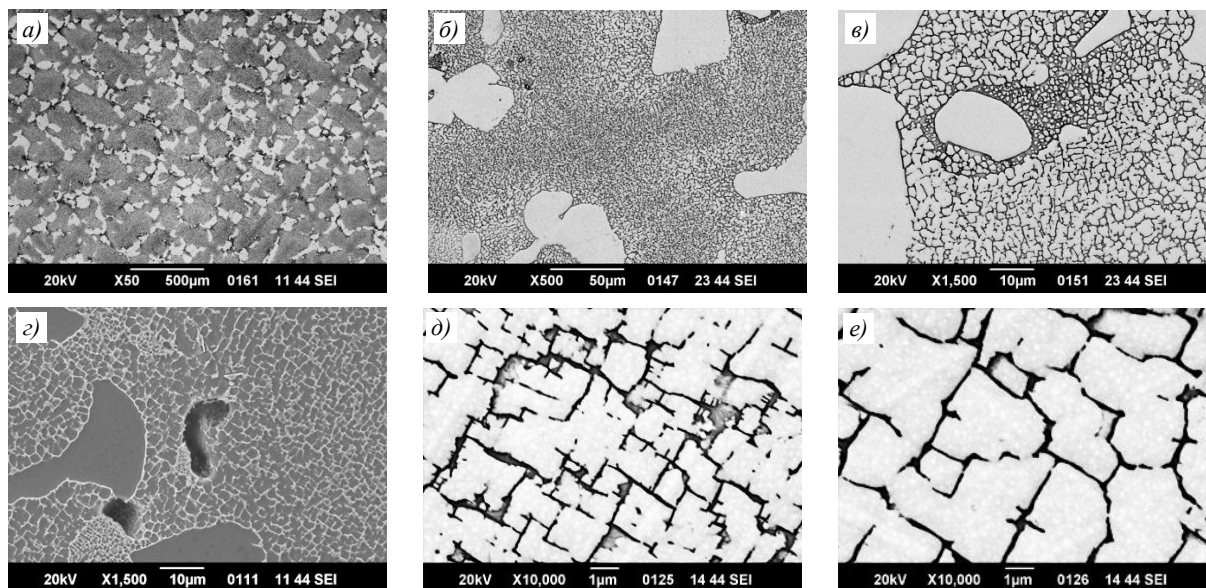


Рис. 6. Характерная микроструктура заготовки сопловой лопатки из сплава ВИН4М-ВИ в литом состоянии: а – дендритно-ячеистая структура; б – структура осей дендритов; в, з – эвтектическая (фаза $\gamma'+\beta$) структура в междендритных участках; д, е – морфология γ' -фазы в осях дендритов и междендритных участках

Методом растровой электронной микроскопии показано, что микроструктура сплава ВИН4М-ВИ в отливках сопловых лопаток характерна для ИНС с КГО [001] в литом состоянии.

Заключения

Получены опытные партии заготовок малоразмерных сопловых лопаток из ИНС марки ВИН4М-ВИ. Выход годных заготовок, имеющих монокристаллическую структуру с отклонением до 10 градусов от заданного направления [001], составил не менее 75 % в условиях опытно-промышленного производства (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) и на уровне 70 % – в производственных условиях машиностроительного предприятия. Первые результаты промышленного опробования технологии литья заготовок сопловых лопаток турбины из нового ИНС марки ВИН4М-ВИ с монокристаллической структурой КГО [001] показали, что разработанную технологию литья можно использовать для получения отливок деталей перспективного вертолетного двигателя многоцелевого назначения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.5. «Направленная кристаллизация (с переменным управляемым градиентом) высокотемпературных жаропрочных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность ведущему инженеру Н.А. Лонской и ведущему инженеру А.Н. Раевских за проведение металлографических исследований, заместителю директора по производству А.Б. Логачеву за организацию работ промышленного опробования.

Список литературы

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. Дроздов А.А., Поварова К.Б., Морозов А.Е., Антонова А.В., Булахтина М.А., Аладьев Н.А. Дендритная ликвация в монокристаллах интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al , легированных Cr, Mo, W, Ti, Co, Re // Металлы. 2015. № 4. С. 48–55.
3. Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Сплавы на основе алюминидов никеля $NiAl$, Ni_3Al для двигателестроения // Авиационная промышленность. 1999. № 2. С. 47–50.
4. Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Высокотемпературный литейный жаропрочный сплав на основе алюминидов Ni_3Al // Авиационные материалы и технологии. 2000. № 3. С. 20–24.
5. Каблов Е.Н., Поварова К.Б., Бунтушкин В.П., Казанская Н.К., Базылева О.А. Высокотемпературные сплавы на основе Ni_3Al для неохлаждаемых сопловых и рабочих лопаток ГТД // Тез. докл. Межотрасл. науч.-практич. конф. «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли». М.: ВИАМ, 2002. С. 33–34.
6. Герасимов В.В., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава // Труды ВИАМ. 2015. № 3 (36). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-1-1.
7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе γ' -фазы для лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
8. Поварова К.Б., Бунтушкин В.П., Казанская Н.К., Дроздов А.А. Сравнительный анализ принципов создания жаропрочных никелевых суперсплавов и сплавов на основе Ni_3Al (γ -фаза) // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 9–19.
9. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
10. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Королев А.В. Монокристаллические жаропрочные сплавы: состав, технологии, структура и свойства // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД». М.: ВИАМ, 2017. С. 271–303.
11. Висик Е.М., Тихомирова Е.А., Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Герасимов В.В., Живушкин А.А. Технологическое опробование нового жаропрочного сплава с низкой плотностью при литье турбинных рабочих монокристаллических лопаток // Металлург. 2017. № 2. С. 34–40.

12. Герасимов В.В. От монокристаллических неохлаждаемых лопаток к лопаткам турбин с проникающим (транспирационным) охлаждением, изготовленным по аддитивным технологиям (обзор по технологии литья монокристаллических лопаток ГТД) // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (40). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-1-1.
13. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия. М.: МИСиС, 2006. 632 с.
14. Колядов Е.В., Висик Е.М., Герасимов В.В., Аргинбаева Э.Г. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру и свойства интерметаллидных сплавов // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.
15. Ma D., Wang F., Wu Q., Bogner S., Bührig A.S. Innovations in Casting Techniques for Single Crystal Turbine Blades of Superalloys // Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys. Wiley, 2016. P. 237–246. DOI: 10.1002/9781119075646.ch26.
16. Elliot A.J., Karney G.B., Pollock T.M., Gigliotti M.F.X. Issue in Processing by the Liquid-Sn Assisted Directional Solidification Technique // Superalloys 2004. TMS Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 421–445.
17. Толорайя В.Н., Демонис И.М., Остроухова Г.А. Формирование монокристаллической структуры литых крупногабаритных турбинных лопаток ГТД и ГТУ на установках высокоградиентной направленной кристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 1. С. 25–33.
18. Кузьмина Н.А., Петрушин Н.В., Висик Е.М., Еремин Н.Н., Наприенко С.А. Применение метода Лауэ для исследования структуры образца никелевого жаропрочного сплава, разрушенного в процессе механической обработки // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-3-12.
19. Тихомирова Е.А., Сидохин Е.Ф. Определение методом Лауэ кристаллографической ориентировки и разориентировки блоков монокристаллических изделий при производстве турбинных лопаток // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2011. № 3 (27). С. 43–49.
20. Кузьмина Н.А., Пьянкова Л.А. Контроль кристаллографической ориентации монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов методом рентгеновской дифрактометрии // Труды ВИАМ. 2019. №12 (84). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
21. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 1 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.

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. Drozdov A.A., Povarova K.B., Morozov A.E., Antonova A.V., Bulakhina M.A., Aladieva N.A. Dendritic liquidation in single-zirconium of intermetallic alloys based on Ni₃Al, alloyed Cr, Mo, W, Ti, Co, Re. *Metally*, 2015, no. 4, pp. 48–55.
3. Buntushkin V.P., Bazileva O.A. Allocations based on nickel aluminides NiAl, Ni₃Al for engineering. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 1999, no. 2, pp. 47–50.
4. Buntushkin V.P., Bazileva O.A. High-temperature foundry of the Ni₃Al aluminum-resistant alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2000, no. 3, pp. 20–24.

5. Kablov E.N., Povarova K.B., Buntushkin V.P., Kazan N.K., Bazilyov O.A. High-temperature alloys based on Ni₃Al for neocladed nozzle and working blades of the gas turbine engine. *Report Intersectoral Scientific and practical. Conf. "Problems of creating new materials for the air-cosmic industry"*. Moscow: VIAM, 2002, pp. 33–34.
6. Gerasimov V.V., Petrushin N.V., Visik E.M. Improvement of casting technology and composition of single crystal blades made of heat-resistant intermetallic alloy. *Trudy VIAM*, 2015, no. 3, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-1-1.
7. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Petrushin N.V. New single crystal heat-resistant intermetallic γ' -based alloy for GTE blades. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
8. Povarova K.B., Buntushkin V.P., Kazan N.K., Drozdov A.A. A comparative analysis of the principles of the creation of heat-resistant nickel super-payments and alloys based on Ni₃Al (γ -phase). *Perspektivnye materialy*, 2005, no. 2, pp. 9–19.
9. Kablov E.N., Petrushin N.V. Computer method for constructing casting heat-resistant nickel alloys. *Foundry heat-resistant alloys. The effect of S.T. Kishkin*. Moscow: Nauka, 2006, pp. 56–78.
10. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Korolev A.V. Monocrystalline heat-resistant alloys: composition, technology, structure and properties. *Materials of All-Rus. Sci.-tech. Conf. "Fundamental and applied research in the field of creating cast-resistant nickel and intermetal alloys and highly effective technologies for the manufacture of GTD parts"*. Moscow: VIAM, 2017, pp. 271–303.
11. Visik E.M., Tikhomirova E.A., Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Gerasimov V.V., Zhihushkin A.A. Technological testing of a new heat-resistant alloy with low density when casting turbine workers of monocrystalline blades. *Metallurg*, 2017, no. 2, pp. 34–40.
12. Gerasimov V.V. From single-crystal uncooled blades to turbines blades with penetration (transpiration) cooling made by additive technologies (review on technology of single-crystal GTE bladescasting). *Trudy VIAM*, 2016, no. 10, paper no. 1. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-1-1.
13. Kablov E.N. Casting shoulder blades of gas turbine engines: alloys, technology, coating. Moscow: MISIS, 2006, 632 p.
14. Kolyadov EV, Visik EM, Gerasimov VV, Arginbaeva E.G. The influence of directional solidification parameters on the structure and properties of the intermetallic alloys. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.
15. Ma D., Wang F., Wu Q., Bogner S., Bührig A.S. Innovations in Casting Techniques for Single Crystal Turbine Blades of Superalloys. *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*. Wiley, 2016, pp. 237–246. DOI: 10.1002/9781119075646.ch26.
16. Elliot A.J., Karney G.B., Pollock T.M., Gigliotti M.F.X. Issue in Processing by the Liquid-Sn Assisted Directional Solidification Technique. *Superalloys 2004*. TMS Minerals, Metals & Materials Society, 2004, pp. 421–445.
17. Toloraya V.N., Demonis I.M., Ostroukhova G.A. The formation of a monocrystalline structure of alloy large-sized turbine blades of the GTD and GTU at the installations of high-gradient directed crystallization. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 2011, no. 1, pp. 25–33.
18. Kuzmina N.A., Petrushin N.V., Visik E.M., Eremin N.N., Naprienko S.A. Application of the Laue method to study the structure of a nickel heat-resistant alloy sample destroyed during mechanical processing. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-3-12.
19. Tikhomirova E.A., Sidokhin E.F. Determination by the method of LAUE crystallographic orientation and devastating of the blocks of monocrystal products in the production of turbine shovels. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta*, 2011, no. 3 (27), pp. 43–49.

20. Kuzmina N.A., Pyankova L.A. Control of crystallographic orientation of monocrystalline nickel castings heat-resistant alloys by x-ray diffractometry. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
21. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaev M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 22, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.

Информация об авторах

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

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

Кузьмина Наталья Александровна, старший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena M. Visik, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Natalya.A Kuzmina, Senior Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.06.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.07.2023.

The article was submitted 27.06.2023; approved and accepted for publication after reviewing 12.07.2023.

Научная статья

УДК 629.7.018.4

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-16-31

ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.А. Фомина¹, А.Е. Кутырев¹, Е.И. Ямщиков¹, А.И. Вдовин¹

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

Аннотация. Рассмотрено влияние степени коррозионных повреждений на прочностные характеристики. Представлены методы оценки коррозионных повреждений, включая питтинговую коррозию, а также математические модели для оценки долговечности алюминиевых сплавов. Показано, что применяемые методы имеют значительные погрешности. Предложено использовать подход, основанный на создании коррозионных повреждений, идентичных возникающим при натурных испытаниях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, коррозия, коррозионные повреждения, методы оценки коррозионных повреждений, коррозионные испытания, усталостная долговечность, математические модели

Для цитирования: Фомина М.А., Кутырев А.Е., Ямщиков Е.И., Вдовин А.И. Опыт исследований влияния коррозионных повреждений на прочностные характеристики алюминиевых сплавов, применяемых в авиационной промышленности // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-16-31.

Scientific article

EXPERIENCE IN IMPACT RESEARCH OF CORROSION DAMAGE ON STRENGTH CHARACTERISTICS ALUMINUM ALLOYS USED IN THE AVIATION INDUSTRY

M.A. Fomina¹, A.E. Kutyrev¹, E.I. Yamschikov¹, A.I. Vdovin¹

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 influence of the degree of corrosion damage on the strength characteristics of aluminum alloy are considered. Methods for assessing corrosion damage, including pitting corrosion, and mathematical models for assessing the durability of aluminum alloys are considered. The methods used for this assessment have high errors. It is proposed to use the approach based on the creation of corrosion damages identical to those that occur after full-scale tests.

Keywords: aluminum alloys, corrosion, corrosion damage, methods for assessing corrosion damage, corrosion testing, fatigue life, mathematical models

For citation: Fomina M.A., Kutyrev A.E., Yamschikov E.I., Vdovin A.I. Experience in impact research of corrosion damage on strength characteristics aluminum alloys used in the aviation industry. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-16-31.

Введение

Актуальность исследований влияния коррозионных повреждений на прочностные характеристики алюминиевых сплавов в авиации обоснована как в отечественной [1–44], так и зарубежной [45–68] научно-технической литературе. Это обусловлено тем, что на практике невозможно исключить коррозию на эксплуатируемых изделиях авиационной техники.

Согласно требованиям АП 25.571 «оценка прочности должна показывать, что аварийной или катастрофической ситуации из-за... коррозии... можно избежать в течение всего времени эксплуатации самолета». Однако научная база для оценки прочностных свойств в настоящее время отсутствует, что отмечают специалисты, отвечающие за целостность конструкции воздушных судов (ВС) [1, 2]. Согласно работе [3], для обеспечения методической документации, необходимой для эксплуатации ВС с коррозионными повреждениями, важно решить две научные задачи:

- разработка моделей прогнозирования роста коррозионных повреждений на алюминиевых сплавах в зависимости от коррозионной агрессивности атмосферы, в которой эксплуатируется ВС;
- разработка моделей влияния коррозионных повреждений на прочностные свойства алюминиевых сплавов.

При этом заметим, что вторая задача, которой посвящена данная статья, является наиболее важной в рамках эксплуатации ВС. Такой подход к обеспечению безопасности авиационной техники связан со сложностью прогнозирования скорости и глубины коррозионных повреждений пассивирующихся сплавов, применяемых в авиации (алюминиевых, титановых, никелевых сплавов и высоколегированных сталей) [4–6]. Для данных сплавов характерны локальные виды коррозии, изображенные на рис. 1.

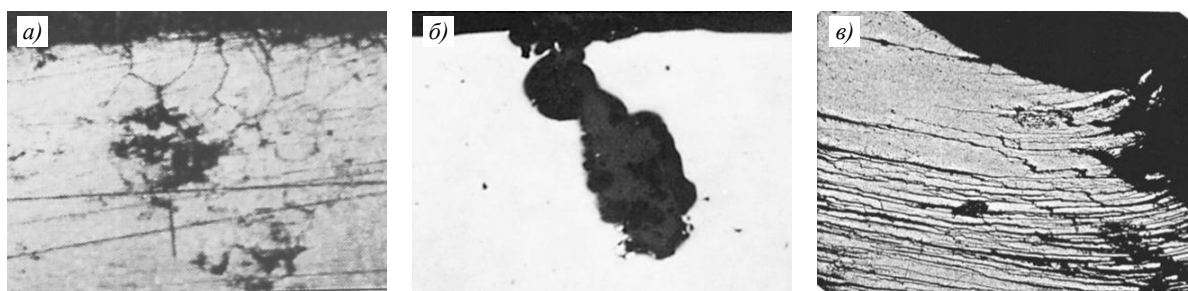


Рис. 1. Типовые коррозионные повреждения: а – межкристаллитная коррозия; б – питтинговая коррозия; в – расслаивающая коррозия

При локальной коррозии из-за большого разнообразия структур и фаз в сплавах, наличии примесей и включений в настоящее время невозможно количественно оценить, а тем более спрогнозировать геометрические параметры повреждений.

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

Зависимость количества летных происшествий от интенсивности коррозии

Практический опыт показывает, что полное исключение коррозии даже при наличии качественных металлических и лакокрасочных покрытий в конструкциях невозможно. Уже после 5 лет эксплуатации на деталях ВС образуются коррозионные повреждения, особенно в местах механического воздействия на покрытия, деформаций детали и/или некачественного нанесения покрытий [7–10]. Согласно работе [3], доля различных дефектов конструкций ВС составляет, %:

Усталостные трещины	3–5
Коррозионные повреждения	70–80
Случайные механические повреждения	10–15
Прочие	10–15

Аналогичная картина выявлена не только в отечественной, но и в зарубежной авиации. Так, в ВВС Австралии в качестве основных проблем при эксплуатации авиационной техники называют увеличение количества коррозионных повреждений и времени внепланового технического обслуживания [47, 48].

С увеличением срока эксплуатации самолета растет и количество коррозионных дефектов. Так, согласно отчету компании Boeing [11–13], средний срок эксплуатации гражданских самолетов составляет, лет:

1971	1986	1990	2000
5	10	12	15

По мнению авторов работ [14, 15], коррозия относится к медленным процессам. Соответственно, коррозионный дефект не представляет такой опасности, как, например, усталостный. Это согласуется с исследованиями, проведенными авторами работ [16, 17, 49, 50], но заметим, что коррозионный дефект в конструкции ВС под возможным воздействием знакопеременных нагрузок будет концентратором напряжения, что может привести к быстрораствующему дефекту – усталостной трещине.

Поскольку изменения прочностных характеристик в результате коррозионных повреждений не оценивают, процент летных происшествий, связанных с коррозией, составляет значительную долю: 40 % [18]. При этом доля авиационных происшествий вследствие коррозии и усталости конструкций в 1971–1979 гг. составляла 21,4 %, в 1979–1983 гг.: 38,7 %, т. е. имеет тенденцию к росту.

Требования к увеличению срока эксплуатации ВС до 30 лет обуславливают новый подход к изучению коррозионных повреждений. Противокоррозионные мероприятия в процессе эксплуатации вносят существенный вклад в общие эксплуатационные затраты. Поэтому введен принцип допустимой повреждаемости, позволяющий использовать самолеты с повреждениями, в том числе коррозионными [19–24, 51]. Этот принцип актуализирует разработку методов оценки сохраняемости механических характеристик в зависимости от степени коррозионного повреждения деталей ВС.

Зависимость долговечности деталей и конструкций воздушных судов из алюминиевых сплавов от коррозионных повреждений

Исследования, проведенные в работе [52], показали, что глубина расслаивающей коррозии (рис. 2) не эквивалентна механическому утонению. Уменьшение долговечности в результате расслаивающей коррозии значительно больше вследствие:

- большего наводороживания поверхности алюминиевого сплава при межкристаллитной коррозии. Это приводит к образованию микротрещин и дефектов на поверхности, что ухудшает прочность и стойкость материала;
- снижения пластичности алюминиевого сплава. Расслаивающая коррозия вызывает изменения в микроструктуре материала, что приводит к уменьшению его пластичности и способности к деформации без разрушения.

Эти выводы также подтверждены в работах ученых из Китая, России и США [25, 26, 53, 54].



Рис. 2. Расслаивающая коррозия алюминиевого сплава в конструкции воздушного судна

В работе [26] показано, что усталостная долговечность при межкристаллитной коррозии в 8 раз меньше, чем при питтинговой коррозии. Вариативность коррозионных повреждений у разных сплавов и различная кинетика протекания процесса не позволяют построить зависимости для нескольких сплавов.

Методы коррозионного мониторинга на воздушных судах

На практике применяют подход, согласно которому необходимость ремонта или замены детали определяется в зависимости от уменьшения ее толщины. Если толщина уменьшилась менее чем на 10 %, то деталь ремонтируют, более 10 % – заменяют [27]. Пример зачистки поврежденного слоя металла поверхности фюзеляжа представлен на рис. 3.



Рис. 3. Подвергнутая зачистке поверхность обшивки воздушного судна, на которой наблюдаются питтинги

В настоящее время широко распространены датчики коррозии, которые можно установить на всех деталях ВС. Такие датчики измеряют влажность и температуру с помощью оптоволоконных линий, связанных с процессором, и в режиме онлайн могут определять наличие и скорость развития коррозионного повреждения деталей. Датчики влажности и температуры предоставляют только опосредованную информацию о возможности возникновения коррозии и скорости протекания процесса [28–31].

Созданы алгоритмы «доза–ответ», при которых скорость коррозии для алюминиевых сплавов однозначно рассчитывают по величинам времени увлажнения поверхности, температуры воздуха и образца, содержанию в атмосфере хлорид-ионов и диоксида серы [30–32].

Опыт исследований и определения зависимости между степенью коррозионных повреждений и прочностными характеристиками алюминиевых сплавов в основном базируется на проверенном подходе – натуральных и ускоренных испытаниях образцов алюминиевых сплавов в условиях коррозионной атмосферы, последующих испытаниях механических характеристик, составлении эмпирических зависимостей «условия экспозиции – интенсивность коррозии – механические свойства» [33].

Расчетные прочностные характеристики, используемые для оценки воздействия коррозии

Для исследования влияния коррозионных повреждений на прочность необходимо определить прочностные характеристики. Расчетные характеристики прочности материалов при воздействии коррозионной среды изменяются в зависимости от типа нагрузки (статическая короткодействующая, статическая долговременная, динамическая) и наличия трещин в твердом материале [20].

Многообразие расчетных характеристик делает задачу адекватной оценки воздействия коррозии практически невыполнимой. Специалисты Сибирского научно-исследовательского института авиации им. С.А. Чаплыгина (СибНИА) изучили методы оценки допустимости коррозионных повреждений и выявили, что для оценки остаточной работоспособности при воздействии коррозии основными характеристиками являются прочность и усталостная долговечность [33].

Влияние коррозионных повреждений на усталостные характеристики

Изменения статических характеристик при коррозионных повреждениях обычно незначительны, за исключением случаев, когда появляется расслаивающая или межкристаллитная коррозия. В связи с этим для оценки остаточной работоспособности материалов следует уделить внимание более чувствительному показателю – усталостной долговечности, которая подвержена существенным изменениям. Это подтверждает экспоненциальная зависимость усталостной долговечности от глубины питтинга (рис. 4), полученная авторами работы [55].

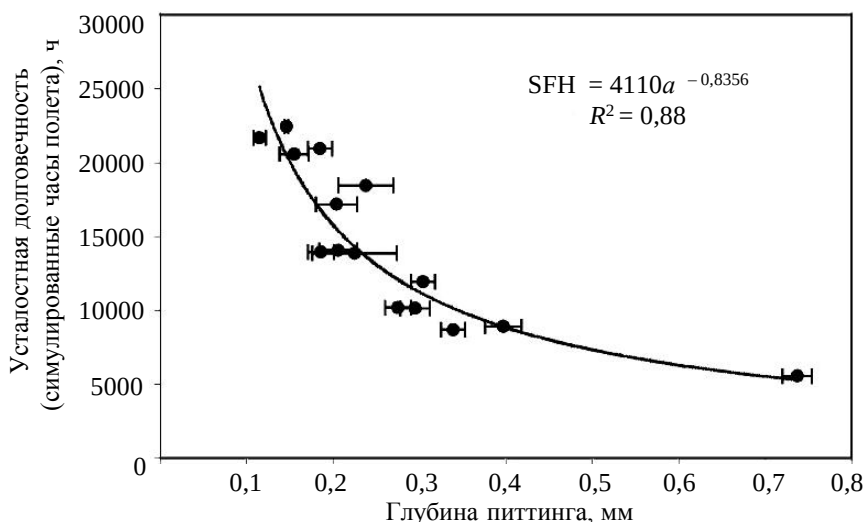


Рис. 4. Влияние глубины питтинга на усталостную долговечность по данным работы [55]

На рис. 5 представлена аналогичная зависимость согласно данным работы [69]. На графике проведена аппроксимационная прямая, которая позволяет продемонстрировать резкое снижение усталостной долговечности при появлении коррозионного повреждения, что требует особого внимания [56–58].

Исходя из вышеописанных работ, в которых выявлена основная характеристика для описания влияния коррозионных повреждений – усталостная долговечность (количество циклов до разрушения), проанализируем методы оценки показателя, описанные в научно-технической литературе.

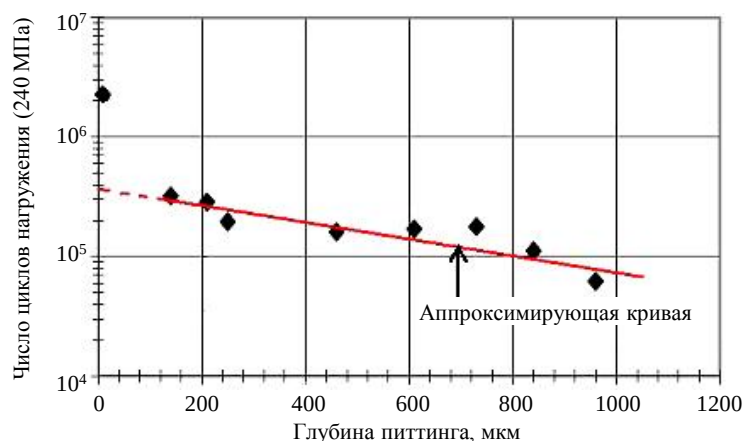


Рис. 5. Влияние глубины питтинга на усталостную долговечность по данным работы [69]

Оценка коррозионных повреждений статистическим методом

Статистический метод оценки коррозионных повреждений на изделиях авиационной техники заключается в статистическом анализе данных, полученных в результате измерения толщины металла на разных участках поверхности изделия. Метод разработан специалистами Московского государственного технического университета гражданской авиации (МГТУГА). На основе результатов их работы создан «Паспорт коррозионного состояния воздушного судна», в котором отражают количество и качество коррозионных дефектов [34, 35].

Для реализации этого метода сначала измеряют толщину металла в местах коррозионных повреждений, расположенных по всей поверхности изделия. Затем вычисляют статистические показатели, такие как среднее значение, стандартное отклонение и коэффициент вариации, отражающие характер изменения толщины металла на поверхности изделия. Далее, исходя из полученных статистических данных, анализируют степень развития коррозионных повреждений. Для этого используют различные математические модели, такие как распределение Гаусса и распределение Пуассона [36, 37].

Несмотря на наличие объективных преимуществ, таких как оценка степени коррозионных повреждений детали без разборки или демонтажа изделия, статистический метод имеет явные недостатки:

- невозможность применения для новых разработанных изделий авиационной техники;
- результатом может стать постановка самолета на особый контроль по коррозионному состоянию, что значительно увеличит затраты;
- отсутствие возможности разделения ВС в зависимости от места их базирования.

В научных работах, опубликованных зарубежными авторами, также активно применяют статистический метод. В одной из таких работ сравнили полученные результаты с прогнозом, вычисленным на основе справочных данных статистического метода. Обнаружены значительные расхождения между экспериментальными и прогнозными значениями [58].

Моделирование коррозионного повреждения

Моделирование коррозионного повреждения (Equivalent Crack Size – ECS) используют для оценки влияния коррозии на долговечность и надежность материалов и конструкций в разных условиях эксплуатации [13, 60–64]. Кроме того, его используют для определения эффективности защитных покрытий и методов защиты от коррозии, а также для прогнозирования оставшегося ресурса конструкции и принятия решений по ее замене или ремонту. Метод ECS реализуют с помощью компьютерных программ,

которые моделируют процессы коррозии и прогнозируют возможные повреждения [60, 61]. При моделировании коррозионного повреждения используют геометрическое представление в виде полусферы; пример такого усреднения представлен на рис. 6 [62].

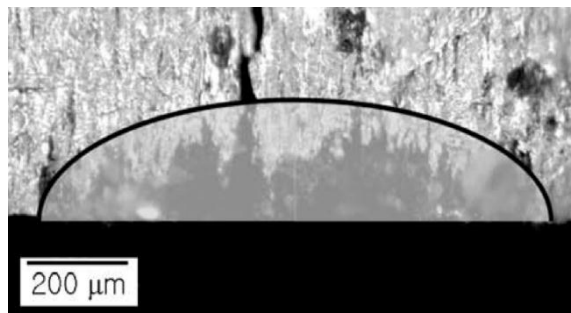


Рис. 6. Снимок, выполненный на дифференциальном интерференционно-контрастном микроскопе, с большим увеличением мест зарождения трещин (темная линия представляет собой среднюю эллиптическую кривую, проведенную через точки наибольшей глубины коррозии) [62]

Как и любое другое моделирование, метод ECS позволяет сократить время на проведение испытаний материала на коррозионную стойкость, а также уменьшить затраты на эксплуатацию изделий, связанные с реализацией регулярных контрольных мероприятий [65, 66]. Применение метода ECS ограничено исключительностью учета характеристик повреждений, таких как глубина или диаметр язвенной коррозии, в зависимости от выбранной модели. Кроме того, при рассмотрении коррозионного повреждения как концентратора напряжений не учитывают кинетику коррозионного процесса. Расчетные значения, получаемые по данной модели, демонстрируют высокую чувствительность к изменениям размеров повреждений, условий среды и материала, что проявляется в значительных погрешностях и полном отказе функционирования модели [47, 67].

В работе [47] обнаружены значительные расхождения между модельными и экспериментальными данными. Показано, что при нанесении механических дефектов на поверхность образцов погрешность модели составляет <1 %. Однако при моделировании реальных коррозионных повреждений, которые имеют более сложную поверхность, погрешность значительно возрастает и модель становится неадекватной. Зависимость между смоделированной и реальной глубиной питтинга для сплава марки 7075 представлена на рис. 7 [47].

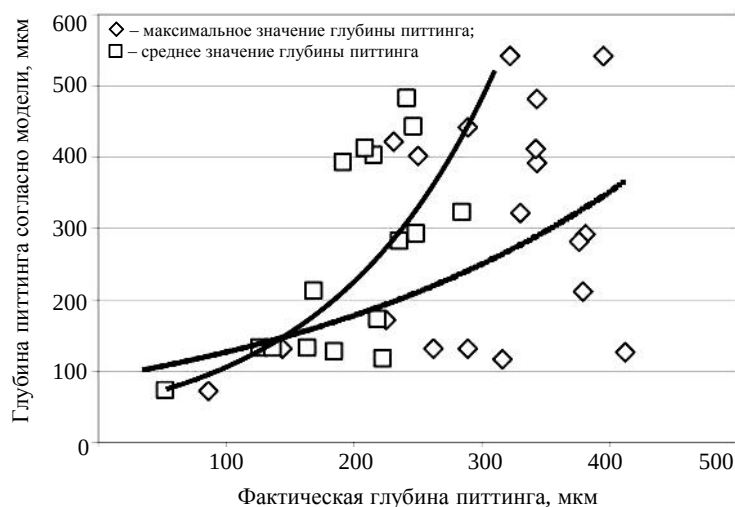


Рис. 7. Зависимость смоделированной и реальной глубины питтинга для сплава марки 7075 [47]

Другими словами, как утверждают специалисты СибНИА, моделирование конкретного типа повреждения показывает точность только для этого типа, но не распространяется на другие [38, 39]. В связи с этим необходимо разработать новый подход для моделирования коррозионных повреждений, учитывающий более широкий спектр характеристик повреждений, кинетику процессов коррозии и нацеленный на применение в реальных условиях.

Ускоренный метод оценки коррозионных повреждений

Процесс натуральных испытаний достаточно длительный и не отвечает современным требованиям рыночной экономики, так как быстрое внедрение новых материалов обеспечивает конкурентное преимущество производителю. В работе [40] предложено наносить ускоренным методом коррозионные повреждения, идентичные повреждениям при натуральных испытаниях. Для этого необходимо выработать некий критерий, который позволял бы соотносить коррозионные повреждения, полученные натурным и ускоренным методами.

Авторы работы [41] провели опыты с использованием сплава марки 1163-АТВ с низкой склонностью к межкристаллитной коррозии при разных соотношениях силы тока анодного растворения и длительности его протекания. Предложено в качестве критерия коррозионной повреждаемости использовать удельную величину количества электричества при анодном растворении алюминиевого сплава, которая по закону Фарадея соответствует потерям массы образца при натуральных испытаниях.

Для проверки применимости данного подхода к алюминиевым сплавам с более высокой склонностью к межкристаллитной коррозии в работе [42] подобный эксперимент проведен на листах из сплава марки Д16-Т до (малая склонность) и после (высокая склонность) провоцирующей термообработки. Показано, что значения усталостной долговечности, как и глубины межкристаллитной коррозии, при одинаковом значении удельной величины количества электричества Q/S , но при разных значениях плотности токов анодного растворения различаются. Это свидетельствует о том, что удельную величину количества электричества нельзя использовать в качестве критерия.

Авторами данной статьи рекомендуется отойти от поиска критерия коррозионной повреждаемости и сосредоточиться на разработке методики, основанной на сопоставлении нанесения коррозионных повреждений ускоренным методом с натурными испытаниями. Работы в данном направлении обеспечили возможность нанесения питтинговых коррозионных повреждений, обладающих таким же фактором питтинговой коррозии [68], как и при натуральных испытаниях [43], и моделирования оценки потери предела прочности алюминиевых сплавов с различной склонностью к межкристаллитной коррозии с учетом результатов анализа коррозионных повреждений. Однако зависимости, полученные авторами работ [33, 44], определены экспериментально для сплава системы Al–Cu–Li и сплава марки 1370-T1 и не могут распространяться на остальные марки алюминиевых сплавов.

Заключения

Проведенный анализ научно-технической литературы позволяет определить следующие пути развития данного направления:

- дальнейшие работы в области нанесения коррозионных повреждений с использованием различных электрохимических режимов анодного растворения, обеспечивающих идентичность с коррозионными повреждениями, полученными при натуральных испытаниях;

– расширение подхода, принятого авторами работ [33, 44], на другие марки алюминиевых сплавов.

Первый путь представляется более эффективным, поскольку требует меньшего количества материальных и временных затрат.

Список источников

1. Смирнов Н.П. Формирование программы сохранения целостности конструкции планера воздушного судна по условиям прочности // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2008. № 127. С. 44–49.
2. Бутушин С.В., Семин А.В. Целостность элементов конструкции планера при длительной эксплуатации гражданских воздушных судов // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2009. № 141. С. 30–37.
3. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2013. № 1 (187). С. 83–91.
4. Лапаев А.В., Шапкин В.С. К вопросу оценки влияния коррозионных поражений планера на летную годность воздушных судов по условиям усталостной прочности // Научный вестник ГосНИИ ГА. 2014. № 4. С. 17–21.
5. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В. Анализ данных по натурным испытаниям алюминиевых сплавов и разработка их комплексных коррозионных испытаний // Материалы III Междунар. науч.-техн. конф. «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате». М.: ВИАМ, 2018. С. 80.
6. Гриневиц А.В., Луценко А.Н., Каримова С.А. Долговечность изделий и коррозионная усталость конструкционных материалов // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 1. № 73. С. 220.
7. Герасименко А.А., Ямпольская Т.Е. Расслаивающая коррозия алюминиевых сплавов. I. Причины возникновения и особенности развития процесса. Диагностика, моделирование, прогнозирование // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 2. С. 195–202.
8. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 1–7.
9. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Чесноков Д.В., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 1. С. 110–116.
10. Игнатович С.Р., Карускевич М.В., Юцкевич С.С., Масляк Т.П. Ресурс и долговечность авиационной техники: учеб. пособие. Киев: НАУ, 2015. 18 с.
11. Тимофеев А.Н. Критерии коррозионного состояния авиационных конструкций // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2008. № 4. С. 141–154.
12. Зубарев А.П., Лапаев А.В., Лапаев В.П. Использование обобщенного параметра коррозионного поражения для оценки долговечности элементов конструкций с коррозионными поражениями // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2007. № 119. С. 30–32.
13. Тимофеев А.Н. Обзор методов оценки допустимости коррозионных повреждений авиационных конструкций // Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. № 4. Ст. 04. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 07.02.2023).
14. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость и свойства алюминиевых сплавов авиационного назначения в условиях морского субтропического климата: дис. ... канд. тех. наук. М.: ВИАМ, 2006. 125 с.
15. Рудзей Г.Ф., Беженарь А.Н. Оценка надежности авиационной техники с эксплуатационными повреждениями с использованием методов статистического анализа // Политранспортные системы. 2020. № 11. С. 519–525.
16. Асадулина Е.Ю. К вопросу усталостного разрушения деталей авиационной техники // Избранные вопросы науки XXI века. 2021. № 6. С. 82–86.

17. Кадирбекова К.К., Хуршудян Д.Д. Типовые разрушения металлических конструкций авиационной техники // Транспорт шелкового пути. 2020. № 4. С. 29–31.
18. Плотников Н.И. Ресурсные противоречия безопасности воздушного транспорта // Проблемы безопасности полетов. 2010. № 10. С. 23–29.
19. Нестеренко Б.Г., Нестеренко Г.И. Живучесть самолетных конструкций // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2007. № 119. С. 57–69.
20. Нестеренко Б.Г. Требования по усталости и живучести конструкций гражданских самолетов // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2011. № 163. С. 49–59.
21. Нестеренко Б.Г., Нестеренко Г.И. Проблемы усталости и живучести конструкций гражданских самолетов // Прочность конструкций летательных аппаратов. 2013. № 1. С. 85–86.
22. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
23. Гриневич А.В., Жирнов А.Д., Каримова С.А. Прогнозирование усталостной долговечности металлических материалов при коррозионном воздействии // Сб. докл. конф. «Гидроавиасалон–2010». М.: ОНТИ ЦАГИ, 2010. С. 38–45.
24. Луценко А.Н., Гриневич А.В., Каримова С.А. Прочностные характеристики материалов планера самолетов в условиях влажности // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 1. № 73. С. 212.
25. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // Вопросы материаловедения. 2016. № 1 (85). С. 116–126.
26. Лапаев А.В. Методы оценки влияния коррозионных поражений планера на летную годность воздушных судов гражданской авиации: дис. ... док. техн. наук. Москва: Гос. науч.-исслед. ин-т гражд. авиации, 2013. 74 с.
27. Кузякина В.А., Толеуханов А.Д. Проблема перехода на систему ремонта воздушного судна по фактическому техническому состоянию // Прогрессивные технологии в транспортных системах. 2019. № 14. С. 332–336.
28. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.
29. Старцев О.В., Молоков М.В., Медведев И.М., Ерофеев В.Т. Определение влияния атмосферы на строительные элементы сенсорами температуры, влажности и коррозии // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 3. С. 61–68.
30. Ерофеев В.Т., Смирнов И.В., Воронов П.В. и др. Исследование стойкости полимерных покрытий в условиях воздействия климатических факторов черноморского побережья // Фундаментальные исследования. 2016. № 11 (часть 5). С. 911–924.
31. Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Бакшаев С.И., Абрамова М.Г. Проведение натурных климатических испытаний для подтверждения сохранности служебных характеристик конструктивно-подобных элементов, деталей и узлов авиационной техники в течение всего жизненного цикла // XII Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» – «Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения». М.: ВИАМ, 2020. С. 479–488.
32. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
33. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.

34. Борисов С.П. Прогнозирование эксплуатационной циклической повреждаемости легких сплавов в элементах конструкций воздушных судов: дис. ... док. техн. наук. М.: МГТУ ГА, 1998. 130 с.
35. Рыбков А.В., Герасимова Д.С. Оценка влияния коррозионных повреждений на характеристики длительно эксплуатируемых летательных аппаратов // Решетневские чтения. 2013. Т. 1. № 17. С. 375–377.
36. Лапаев А.В., Шапкин В.С., Волчек В.А. Исследование коррозионных поражений элементов авиационных конструкций самолетов Ту-154, Ил-86 // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2006. № 100. С. 25–28.
37. Зубков Б.В., Скрипченко А.С. Научно-методические основы построения процедур контроля летной годности воздушных судов при эксплуатации // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2005. № 86. С. 10–17.
38. Белов В.К., Тимофеев А.Н. Анализ характеристик коррозионных повреждений, необходимых для оценки остаточной усталостной долговечности авиационных конструкций // Авиационная промышленность. 2011. № 3. С. 37–42.
39. Тимофеев А.Н., Белов В.К., Корелина О.В. Оценка допустимости коррозионного повреждения элемента конструкции // Авиационная промышленность. 2012. № 2. С. 12.
40. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Фомина М.А., Чесноков Д.В. Моделирование процесса воздействия агрессивных компонентов промышленной атмосферы на металлические материалы в камере солевого тумана // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-86-94.
41. Гриневич А.В., Каримова С.А., Чесноков Д.В. Поиск эквивалента коррозионной повреждаемости при оценке усталостной долговечности конструкционных металлических материалов // Сб. докл. конф. «Гидроавиасалон–2012». М.: ЦАГИ, 2012. С. 264–266.
42. Кузин Я.С., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кутырев А.Е. Учет временного фактора при нанесении коррозионных поражений на алюминиевые сплавы электрохимическим методом // Сб. докл. науч.-технич. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологии литья, деформации и термической обработки легких сплавов». М., 2016. С. 26.
43. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Вдовин А.И. Разработка раствора для нанесения коррозионных поражений на алюминиевых сплавах в гальваностатическом режиме // Труды ВИАМ. 2018. № 9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
44. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Вдовин А.И. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевых сплавов с невысокой склонностью к МКК на примере сплава системы Al–Li–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-109-118.
45. Bellinger N.C., Liao M. Corrosion and fatigue modeling of aircraft structures // Corrosion Control in the Aerospace Industry. 2009. Vol. 2. P. 172–191.
46. Li L., Chakik M., Prakash R. A review of corrosion in aircraft structures and graphene-based sensors for advanced corrosion monitoring // Sensors. 2021. Vol. 21. No. 9. P. 2908.
47. Crawford B.R., Sharp R.K. Equivalent Crack Size Modelling of Corrosion Pitting in an AA7050-T7451 Aluminium Alloy and its Implications for Aircraft Structural Integrity. Victoria: Defense Science and Technology Organization, 2012. 82 p.
48. Lincoln J.W. Corrosion and fatigue: Safety issue or economic issue // USAF Aircraft Structural Integrity Program-ASIP. 1998. Vol. 98. P. 1–3.
49. Shlyannikov V., Sulamanidze A., Yarullin R. Fatigue and creep-fatigue crack growth in aviation turbine disk simulation models under variable amplitude loading // Engineering Failure Analysis. 2022. Vol. 131. P. 105886.
50. Nejad R.M., Berto F., Wheatley G., Tohidi M. et al. On fatigue life prediction of Al-alloy 2024 plates in riveted joints // Structures. 2021. Vol. 33. P. 1715–1720.

51. Dubinsky V.S, Senik V.Y. Estimation of the Corrosion Damage of the Airplanes in Operation by Means of Mathematical Statistics (TsAGI) // I Report for joint workshop held in Milan university. Milan, 2006. 31 p.
52. Chubb J.P., Morad T.A., Hockenhull B.S., Bristow J.W. The effect of exfoliation corrosion on the fracture and fatigue behaviour of 7178-T6 aluminium // International Journal of fatigue. 1995. Vol. 17. No. 1. P. 49–54.
53. Qiu Y., Liu R., Zou L., Chi H. Influence of grain boundary precipitates on intergranular corrosion behavior of 7050 Al alloys // Coatings. 2022. Vol. 12. No. 2. P. 249.
54. Shapkin V.S., Laptev A.V., Matveev K.A. et al. Analytical-Experimental Evaluation of the Fatigue Resistance for Aircraft Fuselage Skin in the Case of Corrosion Damage // Russian Aeronautics. 2021. Vol. 64. P. 181–188.
55. DuQuesnay D.L., Underhill P.R., Britt H.J. Fatigue crack growth from corrosion damage in 7075-T6511 aluminium alloy under aircraft loading // International Journal of Fatigue. 2003. Vol. 25. No. 5. P. 371–377.
56. Mills T., Sharp P.K., Loader C. The incorporation of pitting corrosion damage into F-111 fatigue life modelling. Canberra: Defense Science and Technology Organization Canberra, 2002. 45 p.
57. Russo S., Sharp P.K., Dhamari R., Mills T.B. The influence of the environment and corrosion on the structural integrity of aircraft materials // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2009. Vol. 32. No. 6. P. 464–472.
58. Mills T., Clark G., Loader C., Sharp P.K. Review of F-111 structural materials. Victoria: Defense Science And Technology Organization, 2001. 35 p.
59. Scheuring J.N., Grandt Jr.A.F. Mechanical properties of aircraft materials subjected to long periods of service usage. Journal of Engineering Materials and Technology. 1997. Vol. 119 (4). P. 380–386.
60. Molent L. A review of equivalent precrack sizes in aluminium alloy 7050-T7451 // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2014. Vol. 37. No. 10. P. 1055–1074.
61. Huang Y., Ye X., Hu B., Chen L. Equivalent crack size model for pre-corrosion fatigue life prediction of aluminum alloy 7075-T6 // International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 88. P. 217–226.
62. Kim S., Burns J.T., Gangloff R.P. Fatigue crack formation and growth from localized corrosion in Al–Zn–Mg–Cu // Engineering Fracture Mechanics. 2009. Vol. 76. No. 5. P. 651–667.
63. Correia J.A.F.O., Blason S., De Jesus A.M.P. et al. Fatigue life prediction based on an equivalent initial flaw size approach and a new normalized fatigue crack growth model // Engineering Failure Analysis. 2016. Vol. 69. P. 15–28.
64. Alves A.S.F., Sampayo L.M.C.M.V., Correia J.A.F.O. et al. Fatigue life prediction based on crack growth analysis using an equivalent initial flaw size model: Application to a notched geometry // Procedia Engineering. 2015. Vol. 114. P. 730–737.
65. Zhao T., Liu Z., Du C. et al. Modeling for corrosion fatigue crack initiation life based on corrosion kinetics and equivalent initial flaw size theory // Corrosion Science. 2018. Vol. 142. P. 277–283.
66. Liu Y., Mahadevan S. Probabilistic fatigue life prediction using an equivalent initial flaw size distribution // International Journal of Fatigue. 2009. Vol. 31. No. 3. P. 476–487.
67. Cole G.K., Clark G., Sharp P.K. The Implications of Corrosion with respect to Aircraft Structural Integrity. Melbourne Aeronautical and Maritime Research Lab., 1997. 56 p.
68. Bernard S., Covino Jr. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection: ASM Handbook. ASM International, 2003. Vol. 13A. P. 1135.
69. Sharp P.K., Mills T.B., Clark G. Modeling of fatigue crack growth from pitting and exfoliation corrosion. Toulouse: International Committee on Aeronautical Fatigue, 2001. 21 p.

References

1. Smirnov N.P. Formation of a program for maintaining the integrity of the aircraft airframe structure according to strength conditions. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2008, no. 127, pp. 44–49.

2. Butushin S.V., Semin A.V. The integrity of airframe structural elements during long-term operation of civil aircraft. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2009, no. 141, pp. 30–37.
3. Feigenbaum Yu.M., Dubinsky S.V. Influence of accidental operational damage on the strength and service life of aircraft structures. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2013, no. 1 (187), pp. 83–91.
4. Lapaev A.V., Shapkin V.S. On the issue of assessing the effect of airframe corrosion damage on the airworthiness of aircraft in terms of fatigue strength. *Nauchnyy vestnik GosNII GA*, 2014, no. 4, pp. 17–21.
5. Kuttyrev A.E., Chesnokov D.V. Analysis of data on field tests of aluminum alloys and the development of their complex corrosion tests. Materials of the III Intern. sci.-tech. conf. "Corrosion, Aging, and Biostability of Materials in Marine Climates". Moscow: VIAM, 2018, p. 80.
6. Grinevich A.V., Lutsenko A.N., Karimova S.A. Durability of products and corrosion fatigue of structural materials. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, vol. 1, no. 73, p. 220.
7. Gerasimenko A.A., Yampolskaya T.E. Exfoliating corrosion of aluminum alloys. I. Causes of occurrence and features of the development of the process. Diagnostics, modeling, forecasting. *Zashchita metallov*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 195–202.
8. Kablov E.N., Karimova S.A., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon plastics and protection of metal load-bearing structures in contact with carbon fiber. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2011, no. 12, pp. 1–7.
9. Karimova S.A., Pavlovskaya T.G., Chesnokov D.V., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon plastics and protection of metal load-bearing structures in contact with carbon fiber. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. 54, no. 1, pp. 110–116.
10. Ignatovich S.R., Karuskevich M.V., Yutskevich S.S., Maslyak T.P. *Resource and durability of aviation equipment: textbook*. Kyiv: NAU, 2015, 18 p.
11. Timofeev A.N. Criteria for the corrosion state of aircraft structures. *Nauchnyy vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2008, no. 4, pp. 141–154.
12. Zubarev A.P., Lapaev A.V., Lapaev V.P. Using a generalized parameter of corrosion damage to assess the durability of structural elements with corrosion damage. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2007, no. 119, pp. 30–32.
13. Timofeev A.N. Review of methods for assessing the admissibility of corrosion damage to aircraft structures. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2014, no. 4, paper no. 04. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: February 07, 2023).
14. Semenychev V.V. Corrosion resistance and properties of aluminum alloys for aviation purposes in a marine subtropical climate: Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2006, 125 p.
15. Rudzey G.F., Bezhenar A.N. Reliability assessment of aviation equipment with operational damage using statistical analysis methods. *Politransportnye sistemy*, 2020, no. 11, pp. 519–525.
16. Asadulina E.Yu. On the issue of fatigue failure of aircraft parts. *Izbrannye voprosy nauki XXI veka*, 2021, no. 6, pp. 82–86.
17. Kadirbekova K.K., Khurshudyan D.D. Typical destruction of metal structures of aviation equipment. *Transport shelkovogo puti*, 2020, no. 4, pp. 29–31.
18. Plotnikov N.I. Resource contradictions of air transport safety. *Problemy bezopasnosti poletov*, 2010, no. 10, pp. 23–29.
19. Nesterenko B.G., Nesterenko G.I. Survivability of aircraft structures. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2007, no. 119, pp. 57–69.
20. Nesterenko B.G. Requirements for fatigue and survivability of civil aircraft structures. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2011, no. 163, pp. 49–59.
21. Nesterenko B.G., Nesterenko G.I. Problems of fatigue and survivability of civil aircraft structures. *Prochnost konstruktsiy letatelnykh apparatov*, 2013, no. 1, pp. 85–86.

22. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
23. Grinevich A.V., Zhirnov A.D., Karimova S.A. Predicting the fatigue life of metallic materials under corrosive action. *Reports conf. "Hydro-Aviasalon-2012"*. Moscow: TsAGI, 2010, pp. 38–45.
24. Lutsenko A.N., Grinevich A.V., Karimova S.A. Strength characteristics of aircraft airframe materials under humid conditions. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, vol. 1, no. 73, p. 212.
25. Kurs M.G., Laptev A.B., Kutyrev A.E., Morozova L.V. Investigation of corrosion failure of deformable aluminum alloys during full-scale accelerated tests. Part 1. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 1 (85), pp. 116–126.
26. Lapaev A.V. *Methods for assessing the effect of airframe corrosion damage on the airworthiness of civil aviation aircraft*: Dr. Sc. (Tech.). Moscow: State scientific research Institute of Civil aviation, 2013, 74 p.
27. Kuzyakina V.A., Toleukhanov A.D. The problem of transition to an aircraft repair system according to the actual technical condition. *Progressivnye tekhnologii v transportnykh sistemakh*, 2019, no. 14, pp. 332–336.
28. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Shelemba I.S. Fiber optic sensors for monitoring corrosion processes in units of aviation engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 3 (48), pp. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.
29. Startsev O.V., Molokov M.V., Medvedev I.M., Erofeev V.T. Determination of the influence of the atmosphere on building elements by sensors of temperature, humidity and corrosion. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2017, no. 3, pp. 61–68.
30. Erofeev V.T., Smirnov I.V., Voronov P.V. et al. Study of the resistance of polymer coatings under the influence of climatic factors of the Black Sea coast. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2016, no. 11 (part 5), pp. 911–924.
31. Laptev A.B., Prokopenko A.N., Bakshaev S.I., Abramova M.G. Carrying out full-scale climatic tests to confirm the persistence of service characteristics of structurally similar elements, parts and assemblies of aviation equipment throughout the entire life cycle. *XII All-Rus. conf. on testing and research of the properties of materials "TestMat" – "Modern aspects in the field of research of structural-phase transformations in the creation of new generation materials"*. Moscow: VIAM, 2020, pp. 479–488.
32. Vetrova E.Yu., Shchekin V.K., Kurs M.G. Comparative evaluation of methods for the determination of corrosion aggressivity of the atmosphere. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
33. Kablov E.N., Antipov V.V., Chesnokov D.V., Kutyrev A.E. Application of Al–Mg–Si–Cu system aluminum alloy combined anodic dissolution for prognosis of tensile strength loss during natural exposure testing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
34. Borisov S.P. Forecasting of operational cyclic damage of light alloys in aircraft structural elements: thesis, Dr. Sc. (Tech.). Moscow: MGTU GA, 1998, 130 p.
35. Rybkov A.V., Gerasimova D.S. Evaluation of the influence of corrosion damage on the characteristics of long-term operated aircraft. *Reshetnevskiy chteniye*, 2013, vol. 1, no. 17, pp. 375–377.
36. Lapaev A.V., Shapkin V.S., Volchek V.A. Study of corrosion damage to elements of aircraft structures of Tu-154, Il-86 aircraft. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2006, no. 100, pp. 25–28.
37. Zubkov B.V., Skripchenko A.S. Scientific and methodological foundations for constructing procedures for airworthiness control of aircraft during operation. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoy aviatsii*, 2005, no. 86, pp. 10–17.
38. Belov V.K., Timofeev A.N. Analysis of the characteristics of corrosion damage required to assess the residual fatigue life of aircraft structures. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2011, no. 3, pp. 37–42.
39. Timofeev A.N., Belov V.K., Korelina O.V. Evaluation of the admissibility of corrosion damage to a structural element. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2012, no. 2, p. 12.

40. Karimova S.A., Kuttyrev A.E., Fomina M.A., Chesnokov D.V. Modeling of process of influence of aggressive components of the industrial atmosphere on metal materials in the salt spray chamber. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-86-94.
41. Grinevich A.V., Karimova S.A., Chesnokov D.V. Search for the equivalent of corrosion damage when assessing the fatigue durability of structural metal materials. *Reports conf. "Hydro-Aviasalon-2012"*. Moscow: TsAGI, 2012, pp. 264–266.
42. Kuzin Ya.S., Chesnokov D.V., Antipov V.V., Kuttyrev A.E. Accounting for a temporary factor when applying corrosion lesions to aluminum alloys by an electrochemical method. *Report Scientific and Technical. Conf. "Metal science and modern developments in the field of casting technology, deformation and thermal processing of light alloys"*. Moscow, 2016, p. 26.
43. Kuttyrev A.E., Chesnokov D.V., Antipov V.V., Vdovin A.I. The development of a solution for promotion of corrosion attack on aluminium alloys in a galvanostatic mode. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
44. Kuttyrev A.E., Chesnokov D.V., Antipov V.V., Vdovin A.I. A study of the use of combined anodic dissolution of aluminum alloys with not high sensibility to IGC evidence from alloy of Al–Li–Cu system with the purpose of predicting loss of mechanical properties at atmospheric corrosion. *Trudy VIAM*, 2021, no. 2 (96), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March, 21, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-109-118.
45. Bellinger N.C., Liao M. Corrosion and fatigue modeling of aircraft structures. *Corrosion Control in the Aerospace Industry*, 2009, vol. 2, pp. 172–191.
46. Li L., Chakik M., Prakash R. A review of corrosion in aircraft structures and graphene-based sensors for advanced corrosion monitoring. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 9, p. 2908.
47. Crawford B.R., Sharp R.K. *Equivalent Crack Size Modelling of Corrosion Pitting in an AA7050-T7451 Aluminium Alloy and its Implications for Aircraft Structural Integrity*. Victoria: Defense Science and Technology Organization, 2012, 82 p.
48. Lincoln J.W. Corrosion and fatigue: Safety issue or economic issue. *USAF Aircraft Structural Integrity Program-ASIP*, 1998, vol. 98, pp. 1–3.
49. Shlyannikov V., Sulamanidze A., Yarullin R. Fatigue and creep-fatigue crack growth in aviation turbine disk simulation models under variable amplitude loading. *Engineering Failure Analysis*, 2022, vol. 131, p. 105886.
50. Nejad R.M., Berto F., Wheatley G., Tohidi M. et al. On fatigue life prediction of Al-alloy 2024 plates in riveted joints. *Structures*, 2021, vol. 33, pp. 1715–1720.
51. Dubinsky V.S., Senik V.Y. Estimation of the Corrosion Damage of the Airplanes in Operation by Means of Mathematical Statistics (TsAGI). *I Report for joint workshop held in Milan university*, Milan, 2006, 31 p.
52. Chubb J.P., Morad T.A., Hockenhull B.S., Bristow J.W. The effect of exfoliation corrosion on the fracture and fatigue behaviour of 7178-T6 aluminium. *International Journal of fatigue*, 1995, vol. 17, no. 1, pp. 49–54.
53. Qiu Y., Liu R., Zou L., Chi H. Influence of grain boundary precipitates on intergranular corrosion behavior of 7050 Al alloys. *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 2, p. 249.
54. Shapkin V.S., Laptev A.V., Matveev K.A. et al. Analytical-Experimental Evaluation of the Fatigue Resistance for Aircraft Fuselage Skin in the Case of Corrosion Damage. *Russian Aeronautics*, 2021, vol. 64, pp. 181–188.
55. DuQuesnay D.L., Underhill P.R., Britt H.J. Fatigue crack growth from corrosion damage in 7075-T6511 aluminium alloy under aircraft loading. *International Journal of Fatigue*, 2003, vol. 25, no. 5, pp. 371–377.
56. Mills T., Sharp P.K., Loader C. *The incorporation of pitting corrosion damage into F-111 fatigue life modelling*. Canberra: Defense Science and Technology Organization Canberra, 2002, 45 p.
57. Russo S., Sharp P.K., Dhamari R., Mills T.B. The influence of the environment and corrosion on the structural integrity of aircraft materials. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2009, vol. 32, no. 6, pp. 464–472.

58. Mills T., Clark G., Loader C., Sharp P.K. *Review of F-111 structural materials*. Victoria: Defense Science and Technology Organization, 2001, 35 p.
59. Scheuring J.N., Grandt Jr.A.F. Mechanical properties of aircraft materials subjected to long periods of service usage. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 1997, vol. 119 (4), pp. 380–386.
60. Molent L. A review of equivalent precrack sizes in aluminium alloy 7050-T7451. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2014, vol. 37, no. 10, pp. 1055–1074.
61. Huang Y., Ye X., Hu B., Chen L. Equivalent crack size model for pre-corrosion fatigue life prediction of aluminum alloy 7075-T6. *International Journal of Fatigue*, 2016, vol. 88, pp. 217–226.
62. Kim S., Burns J.T., Gangloff R.P. Fatigue crack formation and growth from localized corrosion in Al–Zn–Mg–Cu. *Engineering Fracture Mechanics*, 2009, vol. 76, no. 5, pp. 651–667.
63. Correia J.A.F.O., Blason S., De Jesus A.M.P. et al. Fatigue life prediction based on an equivalent initial flaw size approach and a new normalized fatigue crack growth model. *Engineering Failure Analysis*, 2016, vol. 69, pp. 15–28.
64. Alves A.S.F., Sampayo L.M.C.M.V., Correia J.A.F.O. et al. Fatigue life prediction based on crack growth analysis using an equivalent initial flaw size model: Application to a notched geometry. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 114, pp. 730–737.
65. Zhao T., Liu Z., Du C. et al. Modeling for corrosion fatigue crack initiation life based on corrosion kinetics and equivalent initial flaw size theory. *Corrosion Science*, 2018, vol. 142, pp. 277–283.
66. Liu Y., Mahadevan S. Probabilistic fatigue life prediction using an equivalent initial flaw size distribution. *International Journal of Fatigue*, 2009, vol. 31, no. 3, pp. 476–487.
67. Cole G.K., Clark G., Sharp P.K. *The Implications of Corrosion with respect to Aircraft Structural Integrity*. Melbourne Aeronautical and Maritime Research Lab., 1997, 56 p.
68. Bernard S., Covino Jr. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*: ASM Handbook. ASM International, 2003, vol. 13A, p. 1135.
69. Sharp P.K., Mills T.B., Clark G. *Modeling of fatigue crack growth from pitting and exfoliation corrosion*. Toulouse: International Committee on Aeronautical Fatigue, 2001, 21 p.

Информация об авторах

Фомина Марина Александровна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кутырев Алексей Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ямщиков Евгений Игоревич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вдовин Александр Ильич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Alexey E. Kutyrev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny I. Yamshchikov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Vdovin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.06.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.06.2023.

The article was submitted 20.06.2023; approved and accepted for publication after reviewing 23.06.2023.

Научная статья

УДК 544.122.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ «МЕТИЛСИЛИЛЕН–СИЛАЭТИЛЕН–СИЛИЛКАРБЕН»

Д.В. Сидоров¹, А.Д. Кирилин², А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия; mirea@mirea.ru

Аннотация. Представлено теоретическое исследование химической реакции структурной изомеризации метилсилилена, силаэтилена, силилкарбена. Геометрические параметры в исследуемых изомерах определены неэмпирическими методами квантовой химии по теориям функционала плотности, Меллера–Плессета второго порядка, связанных кластеров. Установлены наиболее вероятные структуры соединений переходных состояний, принимающих участие в изомеризации. Определено, что наименьшей энергией в данной системе обладает силаэтилен в синглетном состоянии.

Ключевые слова: изомеризация, квантовая химия, метилсилилен, силаэтилен, силилкарбен, термодинамические параметры

Для цитирования: Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Грунин А.А., Шавнев А.А. Структурная изомеризация системы «метилсилилен–силаэтилен–силилкарбен» // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.

Scientific article

STRUCTURE ISOMERIZATION OF SYSTEM «METHYLSILYLENE–SILAETHYLENE–SILYL CARBENE»

D.V. Sidorov¹, A.D. Kirilin², A.A. Grunin¹, A.A. Schavnev¹

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

²MIREA – Russian Technological University, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia; mirea@mirea.ru

Abstract. The article presents a theoretical study of the structure isomerization methylsilylene, silaethylene, silylcarbene. Calculation of the geometry dimensions in the researched isomers was performed non-empirical method according to theory of density functional, the second-order Meller–Plesset perturbation theory, coupled clusters. The calculation chemical reaction isomerization has shown the most likely a transitional state structure. We defined that silaethylene in singlet state has least energy.

Keywords: isomerization, quantum chemistry, methylsilylene, silaethylene, silylcarbene, thermodynamic parameters

For citation: Sidorov D.V., Kirilin A.D., Grunin A.A., Schavnev A.A. Structure isomerization of system «methylsilylene–silaethylene–silylcarbene». *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.

Введение

Изомеризация химических соединений широко распространена в природе, с ней связаны многочисленные физиологические процессы в организме человека и животных. При изомеризации одно соединение превращается в другое без изменения молекулярной массы и атомного состава. Изомеризация может сопровождаться изменением пространственного строения химического соединения или расположения функциональных групп. Изучение изомеризации и других явлений в природе способствует технологическому прогрессу во многих отраслях промышленности [1–5]. В органической химии реакции изомеризации нашли широкое применение, особенно в химической технологии топлив, синтетических каучуков, поверхностно-активных веществ, душистых соединений. Для непредельных соединений явление изомеризации более распространено по сравнению с предельными или ароматическими углеводородами.

Известно явление ядерной изомерии, которое рассмотрено в обзорной статье [6]. Ядерные изомеры можно разделить на группы: спин-изомеры, К-изомеры, изомеры формы. Наиболее распространены спин-изомеры, распад которых затруднен вследствие высокой мультипольности перехода. Примером спин-изомера является атом $^{180\text{m}}\text{Ta}$ со спином и четностью 9^- , тогда как для основного состояния спин имеет значение 1^+ , а для возбужденного 2^+ . В природе изомер $^{180\text{m}}\text{Ta}$ находится в стабильном состоянии с изотопом ^{181}Ta (99,98775 %) и отличается долгим временем жизни – по теоретической оценке 10^{15} лет [7].

Под действием света в жидкокристаллических полимерах с фотоактивными фрагментами индуцируются циклы структурно-химических превращений [8], в частности E-Z-изомеризация. К таким фотоактивным фрагментам относятся различные производные азобензола, коричной кислоты и кумарина, которые связаны с основной молекулой полимера при помощи метиленовых спейсеров. Облучение фотонами жидкокристаллических полимеров с азобензольными группами индуцирует E-Z-изомеризацию при определенных условиях.

Многие лекарственные синтетические препараты существуют в виде смеси стереоизомеров, при этом фармакологическую активность проявляет только один изомер. В терапевтической практике также известно использование рацемических препаратов, в которых один из стереоизомеров обладает сильным токсическим эффектом. Примером служит левовращающий изомер препарата талидомида, являющийся седативным снотворным. Присутствующий в смеси правовращающий изомер талидомида обладает тератогенным действием и приводит к появлению необратимых деформаций у новорожденных [9]. В настоящее время талидомид применяют при лечении проказы, злокачественных опухолей, миеломы [10].

Чистые изомеры в органической химии получают различными способами, в том числе в результате синтеза, кристаллизации, разрушения одного из энантиомеров в рацемате или асимметрического синтеза [11]. Асимметрическое гидрирование широко используют в синтезе активного изомера метолахлора, применяемого как гербицид [12]. В 2001 г. Нобелевскую премию по химии вручили за развитие каталитического асимметрического синтеза, который позволяет получать один из энантиомеров с высоким выходом [13].

В химии кремнийорганических соединений явление изомерии также имеет большое значение [14]. В работе [15] опубликованы результаты исследований конденсированных при температуре 10 К продуктов взаимодействия кремния и метана, которые представляют собой структурные изомеры кремнийорганических соединений: метилсилилен, силаэтилен и силлилкарбен. На рис. 1 представлены структурные формулы этих изомеров.

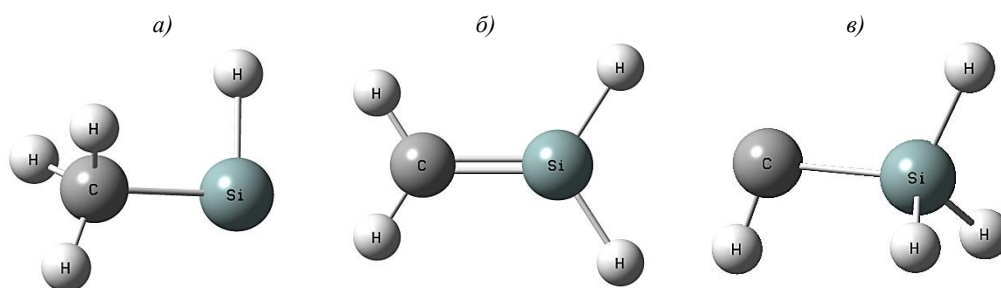


Рис. 1. Структурные формулы изомеров метилсилилена (а), силаэтилена (б) и силилкарбена (в)

Установлено, что при облучении конденсированных продуктов реакции ультрафиолетом преобладает тот или иной изомер. Облучение светом с длиной волн 185 и 253 нм приводит к образованию метилсилилена, при длинах волн >400 нм фоторавновесие сдвигается в сторону силаэтилена. Проведенный авторами работы [15] квантово-химический расчет (метод B3Lyp/6-311+G^{**}) позволил определить, что, исходя из принципа минимальной энергии, синтез силаэтилена из всех изомеров более предпочтителен.

В работе [16] расчетным методом (STO-4G) установлено, что в равновесии системы «метилсилилен–силаэтилен–силилкарбен» наиболее стабильным изомером является метилсилилен. Структура силаэтилена термодинамически нестабильна в синглетном и триплетном состояниях. Силилкарбен находится в триплетном состоянии.

Авторы работы [17] изучали изомеры с молекулярной структурой CSiH_2 . С использованием теории Хартри–Фока рассчитаны геометрические параметры и полная электронная энергия для изомеров: силилидена, силаэтина, винилидена. Установлено, что силилиден в синглетном состоянии обладает минимальной энергией по сравнению с другими изомерами, а молекула винилидена более устойчива в триплетном состоянии. Для образования структуры силаэтина требуется энергии на 260,2 кДж/моль больше по сравнению с силилиденом.

В связи с наличием некоторых противоречий в научно-технической литературе при изучении превращений в системе «метилсилилен–силаэтилен–силилкарбен» представляют интерес теоретическое исследование таких превращений, а также уточняющий расчет структур и термодинамических параметров кремнийорганических изомеров.

Материалы и методы

Геометрические параметры для стационарных состояний исследуемых изомеров оптимизированы неэмпирическими методами квантовой химии по теориям функционала плотности (B3Lyp), Меллера–Плессета второго порядка (MP2) и связанных кластеров (CCSD). Для первых двух способов использовали базисный набор Маклина–Чандлера (6-311+G) с добавлением функций диффузии и поляризации (B3Lyp/6-311+G^{**} и MP2/6-311+G^{**}). Для последнего метода применен базисный набор Даннинга (cc-pVDZ) с добавлением функций диффузии и поляризации (Aug-cc-pVDZ). Базисные наборы более высокого уровня (MP2, cc-pVDZ) использованы для уточняющего расчета геометрических параметров в изомерах [18]. Поиск структур переходного состояния с характерной мнимой частотой проводили путем обнаружения максимума при сканировании полной электронной энергии в зависимости от расположения атомов в пространстве. Энергетические характеристики рассчитывали по теории функционала плотности с базисным набором Маклина–Чандлера и включением функций диффузии и двойной поляризации [19]. Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов ИТХТ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Вычисленные и указанные в работе [15] геометрические параметры (длины связей и межатомные углы) в исследуемых структурных изомерах (силаэтилен, метилсилаэтилен, силлилкарбен) представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Геометрические параметры в молекуле силаэтилена для синглетного состояния при температуре 298 К

Геометрические параметры	Значения параметров, полученных методом			
	B3Lyp/6-311+G**	MP2/6-311+G**	Aug-cc-pVDZ	данные из работы [15]
Длина связи C–Si, нм	0,1702	0,1706	0,1730	0,1708
Длина связи C–H, нм	0,1081	0,1082	0,1095	0,1084
Длина связи Si–H, нм	0,1473	0,1467	0,1484	0,1496
Угол H–C–H, градус	115,5	116,2	116,1	115,5
Угол H–Si–H, градус	114,7	114,7	114,9	114,8

Таблица 2

Геометрические параметры в молекуле метилсилаэтилена для синглетного состояния при температуре 298 К

Геометрические параметры	Значения параметров, полученных методом			
	B3Lyp/6-311+G**	MP2/6-311+G**	Aug-cc-pVDZ	данные из работы [15]
Длина связи C–Si, нм	0,1901	0,1893	0,1930	0,1910
Длина связи C–H, нм	0,1088	0,1087	0,1100	0,1092
Длина связи Si–H, нм	0,1523	0,1514	0,1538	0,1532
Угол H–C–Si, градус	113,6	113,7	113,7	113,5
Угол H–Si–C, градус	94,7	94,5	94,4	94,4

Таблица 3

Геометрические параметры в молекуле силлилкарбена для триплетного состояния при температуре 298 К

Геометрические параметры	Значения параметров, полученных методом			
	B3Lyp/6-311+G**	MP2/6-311+G**	Aug-cc-pVDZ	данные из работы [15]
Длина связи C–Si, нм	0,1808	0,1820	0,1856	0,1817
Длина связи C–H, нм	0,1076	0,1075	0,1095	0,1079
Длина связи Si–H, нм	0,1484	0,1476	0,1495	0,1489
Угол H–C–Si, градус	159,3	152,2	148,8	157,4

При сравнении геометрических параметров для силаэтилена, рассчитанных авторами данной статьи методом B3Lyp/6-311+G**, с результатами, полученными в работе [15], видна небольшая разница в значениях длин связей и межатомных углов. По-видимому, отклонение вызвано использованием в расчетах добавленной диффузионной функции в виде (3df, 3pd). Такое отклонение также заметно для метилсилаэтилена (табл. 2) и силлилкарбена (табл. 3). Использование в расчетах базисных наборов MP2 и cc-pVDZ приводит к изменению длины связи C–Si в структуре силаэтилена по сравнению с результатами, полученными в работе [15]. Для молекулы метилсилаэтилена в синглетном состоянии применение базисного набора MP2 ведет к снижению длины связи. В структуре силлилкарбена для триплетного состояния при расчетах с помощью базисных наборов MP2 и cc-pVDZ наблюдается увеличение длины связи C–Si на 0,2 и 2,1 % соответственно по сравнению с данными, полученными в работе [15]. При сравнении длины связей C–Si для силаэтилена и метилсилаэтилена видна существенная разница, которая обусловлена возникновением двойной связи между этими атомами.

Расчеты показали, что молекула силилкарбена в триплетном состоянии энергетически более выгодна в данной системе. Для образования силилкарбена в синглетном состоянии требуется на 82,9 кДж/моль энергии больше по сравнению с триплетным состоянием.

При рассмотрении механизма начальной химической реакции образования изомеров в работе [15] попытки обнаружить расчетным путем структуру переходного состояния оказались безуспешными. Авторами данной статьи проведено более детальное исследование для поиска структуры переходного состояния при взаимодействии кремния и метана. На рис. 2 представлены структурные формулы молекулы переходного состояния. По данным работы [15] такая структура должна быть линейного вида – атом кремния присоединяется к углероду в метане через атом водорода. Однако такая связь не может быть получена, так как атом водорода способен образовать только одну σ -связь.

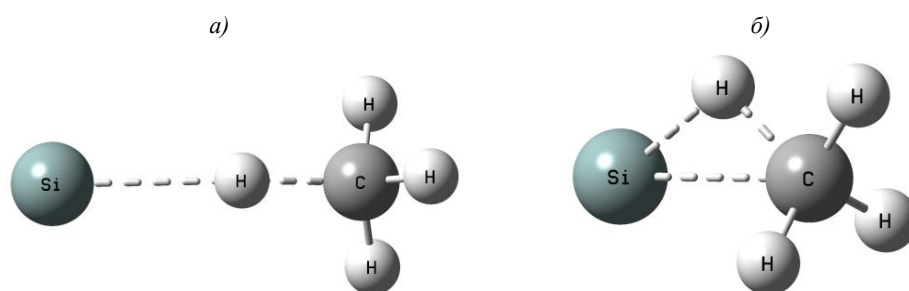


Рис. 2. Структурные формулы молекулы переходного состояния по данным работы [15] (а) и по расчету, сделанному в данной работе (б)

В предложенной авторами данной статьи структуре переходного состояния атом кремния присоединяется к метану посредством двухэлектронной трехцентровой связи. Исходя из этого предположения, методами B3Lyp/6-311+G^{**} и MP2/6-311+G^{**} рассчитана структура переходного состояния (соединение ПС1), находящаяся в синглетном состоянии. Методом MP2/6-311+G^{**} определено, что в структуре переходного состояния длина связи Si–H составляет 0,1663 нм, длина связи C–H: 0,1253 нм, угол Si–H–C: 104,7 градуса.

Энергетические характеристики изомеров и структур переходного состояния рассчитаны по теории функционала плотности с базисным набором Маклина–Чандлера (B3Lyp/6-311+G^{**}). В табл. 4 представлены энергетические характеристики изомеров: полная электронная энергия, энтальпия, энергия Гиббса, энтропия.

Таблица 4

Энергетические характеристики изомеров и структур переходного состояния при температуре 298 К

Соединение	Состояние	Полная электронная энергия, кДж/моль	Энтальпия, кДж/моль	Энергия Гиббса, кДж/моль	Энтропия, Дж/(моль·К)
Метилсилилен	Синглетное	–866247,56	–866245,1	–866322,5	259,7
Метилсилилен	Триплетное	–866165,10	–866162,6	–866243,1	270,1
Силилкарбен	Триплетное	–866086,04	–866083,6	–866166,2	277,3
Силаэтилен	Синглетное	–866280,39	–866277,9	–866352,7	250,7
ПС1	Синглетное	–866008,79	–866006,3	–866081,8	253,3
ПС2	Синглетное	–866127,95	–866125,5	–866199,1	246,9
ПС3	Синглетное	–866003,12	–866000,6	–866075,7	251,6

С использованием результатов расчета полной электронной энергии для изомеров и переходных состояний построена схема превращений соединений относительно структуры 3 силэтилена (рис. 3). Наименьшей энергией в данной системе обладает силэтилен в синглетном состоянии. Это коррелирует с выводами, представленными в работе [15]. Синглетное состояние силэтилена также подтверждено в расчетах, представленных в работе [20]. Основываясь на полученных данных, можно предположить, что в начальный момент времени при взаимодействии кремния и метана образуется структура переходного состояния ПС1. Далее возможны превращения структуры ПС1 до метилсилана в синглетном состоянии 1 с выделением энергии в количестве 238,8 кДж/моль или до метилсилана в триплетном состоянии 2 с выделением 156,3 кДж/моль. Такое превращение осуществляется за счет перехода атома водорода от углерода к кремнию. Следующее превращение связано с образованием силэтилена 3 через переходное состояние структуры ПС2. Структура ПС2 может быть образована из структур 1 или 2 путем стягивания к кремнию атома водорода от углерода за счет поглощения энергии из внешней среды. Превращение ПС2→3 является экзотермическим, выделение энергии составляет 152,4 кДж/моль. Такое значение по изменению энергии коррелирует с результатами (151,7 кДж/моль), полученными в работе [15]. Возможно также образование из силэтилена 3 структуры переходного состояния ПС3 в синглетном состоянии за счет стягивания очередного атома водорода от углерода. Однако для этого требуются значительные затраты энергии (277,3 кДж/моль), что превышает уровень начальной структуры ПС1. Последним превращением можно считать образование силилкарбена 4 в триплетном состоянии из структуры ПС3 за счет перехода атома водорода к кремнию. Превращение ПС3→4 сопровождается выделением энергии ~83 кДж/моль.

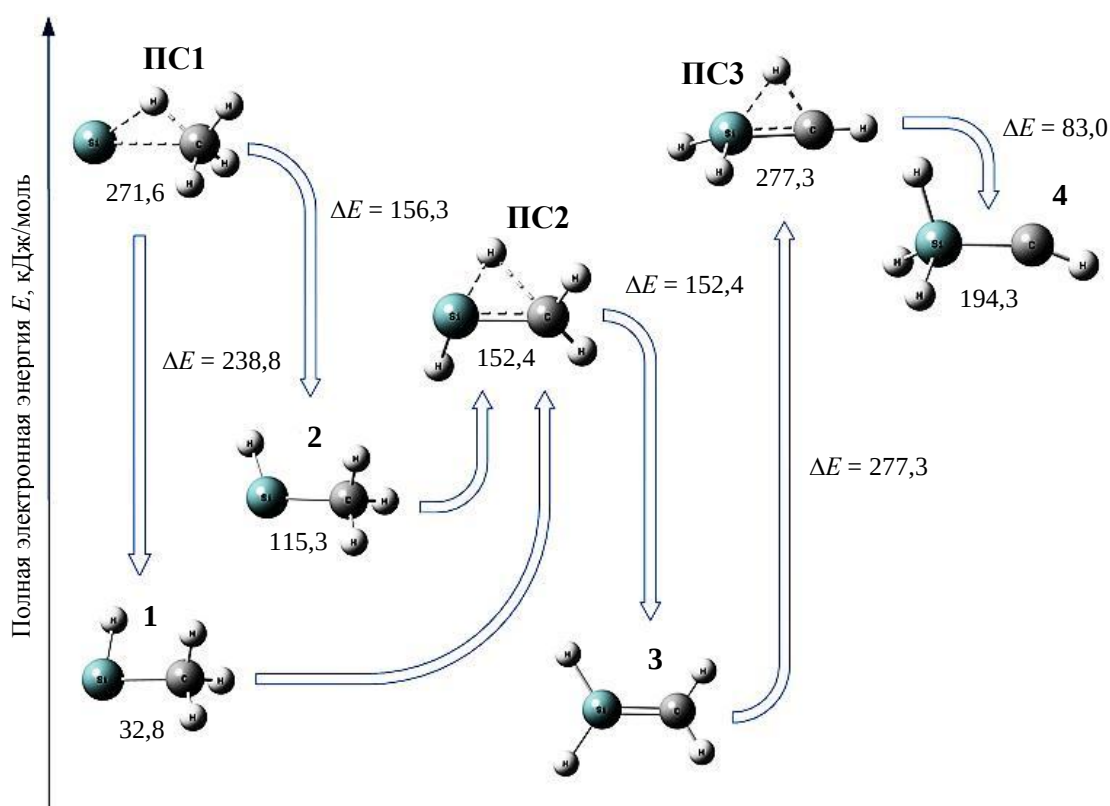


Рис. 3. Схема превращений изомеров и переходных состояний (ПС) относительно энергии силэтилена

Таким образом, по результатам проведенных расчетов исследуемые изомеры можно расположить в последовательности по принципу снижения термодинамической вероятности образования: силаэтилен (синглет), метилсилаэтилен (синглет), метилсилаэтилен (триплет), силсилкарбен (триплет).

Заключения

Методом квантовой химии исследованы структурные превращения соединений системы «метилсилаэтилен–силаэтилен–силсилкарбен». Исходя из принципа минимальной энергии установлено, что наиболее стабильным изомером является силаэтилен в синглетном состоянии. Следующим по стабильности среди изомеров является метилсилаэтилен в том же состоянии. Разница полной электронной энергии относительно силаэтилена составляет 32,8 кДж/моль. Наименее стабильным изомером определен силсилкарбен в триплетном состоянии с разницей полной электронной энергии 194,3 кДж/моль относительно силаэтилена.

Установлено, что метилсилаэтилен и силсилкарбен образуются из силаэтилена с преодолением энергетических барьеров при формировании структур переходного состояния. С термодинамической точки зрения наибольшая вероятность характерна для структурной изомеризации «силаэтилен–метилсилаэтилен». В результате расчета выявлена наиболее вероятная начальная структура переходного состояния, которая образуется при взаимодействии кремния и метана.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Щербаков Е.М. Ниобий, армированный волокнами α - Al_2O_3 . Часть 1. Двухкомпонентные композиции // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-58-77.
2. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
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: 12.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
4. Eliel E.L., Wilen S.H. Stereochemistry of organic compounds. NY: John Wiley and Sons Inc., 1994. 1296 p.
5. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Солодкин П.В., Кирилин А.Д. Квантово-химический расчет межмолекулярного взаимодействия метилсилана в процессе пиролиза // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
6. Мартынова Н.С., Елисеев С.А., Новиков Ю.Н., Филянин П.Е. Низкоэнергетичная ядерная изомерия // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 236–248.
7. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties // Nuclear Physics A. 2003. Vol. 729. P. 3–128.
8. Шибаев В.П., Бобровский А.Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т. 86 (11). С. 1024–1072.
9. Смирнова И.Г., Гильдеева Г.Н., Кулес В.Г. Оптическая изомерия и биологическая активность лекарственных средств // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 147–156.

10. Singhal S., Mehta J., Desikan R. Antitumor activity of thalidomide in refractory multiple myeloma // The new England journal of medicine. 1999. Vol. 341 (21). P. 1565–1571.
11. Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Некоторые подходы к асимметрическому каталитическому гидрированию // Химическая технология. 2006. Т. 49. С. 64–68.
12. Busacca A., Fandrick R., Song J. The growing impact of catalysis in the pharmaceutical industry // Advanced synthesis catalysis. 2011. Vol. 353. P. 1825–1864.
13. Adam D. Chemistry prize tailor-made reactions // Nature. 2001. Vol. 413. P. 661.
14. Сафонов В.В. Строение, свойства и применение кремнийорганических соединений. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2018. 160 с.
15. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study // Chemistry – A European Journal. 2002. Vol. 8. P. 4383–4391.
16. Gordon M. The methylsilylene-silaethylene-silylcarbene isomerization // Chemical physics letters. 1978. Vol. 54. P. 9–13.
17. Hopkinson A., Lien M., Csizmadia I. Ab initio calculation on the singlet and triplet energy surface for CSiH_2 // Chemical physics letters. 1983. Vol. 95. P. 232–234.
18. Wiberg B. Basis set effect on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ // Journal of computational chemistry. 2004. Vol. 25. P. 1342–1346.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-09: revision A.02. Wallingford–Wallington CT: Gaussian Inc., 2009. 12 p.
20. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силэтилена из метилсилана // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

References

1. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Shcherbakov E.M. Niobium reinforced by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fibers. Part 1. Two-Component Compositions. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 12, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-58-77.
2. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 12, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
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: April 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
4. Eliel E.L., Wilen S.H. *Stereochemistry of organic compounds*. NY: John Wiley and Sons Inc., 1994, 1296 p.
5. Sidorov D.V., Schavnev A.A., Solodkin P.V., Kirilin A.D. Quantum chemical calculation of intermolecular interaction methylsilane molecules during the pyrolysis process. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 5. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
6. Martynova N.S., Eliseev S.A., Novikov Y.N., Filyanin P.E. Low-energy nuclear isomerism. *Vestnik SPbGU. Fizika i khimiya*, 2017, vol. 4 (62), is. 3, pp. 236–248.
7. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, 2003, vol. 729, pp. 3–128.
8. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: development trends and photo - controlled materials. *Uspekhi khimii*, 2017, vol. 86 (11), pp. 1024–1072.
9. Smirnova I.G., Gildeeva G.N., Kukes V.G. Optical isomeria and biological activity of drugs. *Vestnik moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2012, vol. 53, pp. 147–156.

10. Singhal S., Mehta J., Desikan R. Antitumor activity of thalidomide in refractory multiple myeloma. *The New England Journal of Medicine*, 1999, vol. 341 (21), pp. 1565–1571.
11. Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M. Some approaches to asymmetric catalytic hydration. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, vol. 49, pp. 64–68.
12. Busacca A., Fandrick R., Song J. The growing impact of catalysis in the pharmaceutical industry. *Advanced synthesis catalysis*, 2011, vol. 353, pp. 1825–1864.
13. Adam D. Chemistry prize tailor-made reactions. *Nature*, 2001, vol. 413, p. 661.
14. Safonov V.V. *The structure, properties and use of silicon compounds*. Moscow: RGU im. A.N. Kosygina, 2018, 160 p.
15. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study. *Chemistry – A European Journal*, 2002, vol. 8, pp. 4383–4391.
16. Gordon M. The methylsilylene-silaethylene-silylcarbene isomerization. *Chemical Physics Letters*, 1978, vol. 54, pp. 9–13.
17. Hopkinson A., Lien M., Csizmadia I. Ab initio calculation on the singlet and triplet energy surface for CSiH_2 . *Chemical Physics Letters*, 1983, vol. 95, pp. 232–234.
18. Wiberg B. Basis set effect on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry*, 2004, vol. 25, pp. 1342–1346.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian-09: revision A.02*. Wallingford–Wallington CT: Gaussian Inc., 2009, 12 p.
20. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор, д.х.н., РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, mirea@mirea.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey D. Kirilin, Professor, Doctor of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, IFCT named after M.V. Lomonosov, mirea@mirea.ru

Alexey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Research and Development Department, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.05.2023; получена после доработки 03.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.07.2023.
The article was submitted 30.05.2023; received in revised form 03.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 03.07.2023.

Научная статья

УДК 544.122.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОИМИДЫ С ФЕНИЛЭТИНИЛЬНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

А.В. Гавриш¹, К.Р. Ахмадиева¹, А.Л. Шошева¹, М.А. Лаврин¹

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

Аннотация. Представлен обзор по имидным олигомерам с фенилэтинильными группами. Раскрыты физико-химические свойства различных олигомеров, описаны новые серии имидных олигомеров с фенилэтинильными группами, проанализированы термическая стабильность, температуры стеклования и температуры отверждения. Рассмотрены современные подходы к синтезу и переработке фенилэтинильных имидных олигомеров. Приведены разработки в области PETI-полиимидов, а также представлено влияние молекулярной массы олигомера PETI-5 на различные свойства.

Ключевые слова: имидные олигомеры, фенилэтинильные группы, молекулярная масса, термическая стабильность, олигомер PETI-5

Для цитирования: Гавриш А.В., Ахмадиева К.Р., Шошева А.Л., Лаврин М.А. Термореактивные ароматические олигоимиды с фенилэтинильными реакционноспособными группами // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56.

Scientific article

THERMOSETTING OLIGOIMIDES WITH PHENYLETHYNYL REACTIVE GROUPS

A.V. Gavrish¹, K.R. Akhmadieva¹, A.L. Shosheva¹, M.A. Lavrin¹

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

Abstract. A review of imide oligomers with phenylethynyl (PE) groups is presented. Physico-chemical properties of different oligomers are disclosed, new series of imide oligomers with phenylethynyl groups are described, thermal stability, glass transition temperatures (T_g) and curing temperatures are analyzed. The effect of molecular weight of PETI-5 oligomer on various properties is also presented.

Keywords: imide oligomers, phenylethynyl groups, molecular weight, thermal stability, oligomer PETI-5

For citation: Gavrish A.V., Akhmadieva K.R., Shosheva A.L., Lavrin M.A. Thermosetting oligoimides with phenylethynyl reactive groups. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56.

Введение

В настоящее время исследование и поиск новых полимеров, обладающих уникальным сочетанием свойств, для различных сфер применения привлекают наибольшее внимание. Связующие и клеи, способные выдерживать высокие температуры, а также

применяться в аэрокосмической и электронной отраслях, являются одними из наиболее востребованных. Важное значение в этих областях могут иметь олигомеры, содержащие фенилэтинильные группы, и полимеры на их основе [1].

Основными преимуществами данных олигомеров, используемых в качестве связующих, являются длительный срок хранения при комнатной температуре, универсальность в синтезе мономеров, широкое технологическое окно переработки для неотвержденных материалов, а также высокие физико-механические характеристики и устойчивость к растворителям для отвержденных связующих [2].

Исследования в области PETI-полиимидов с фенилэтинильными группами (phenylethynyl-terminated polyimide) начинались в 1985 году. Так, PETI-олигоимиды синтезируют двухстадийным способом: на первой стадии при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с диаминами получают соответствующую олигоамидокислоту в N-метилпирролидоне (N-МП), затем форполимер имидизируют в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина либо проводят термическую поликонденсацию с азеотропной отгонкой низкомолекулярных продуктов. Для снижения температуры плавления олигоимидов при разработке PETI-составов применяют мономеры несимметричного строения, мономеры содержащие «шарнирные» группы, а также смеси мономеров для уменьшения регулярности основной цепи [3].

Строение возможных олигоимидов с различным положением фенилэтинильных реакционных групп представлено на рис. 1.

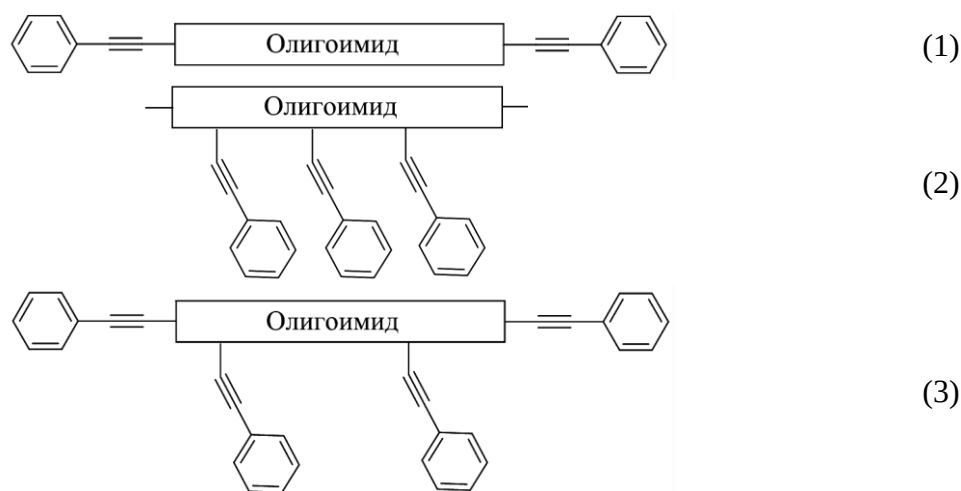


Рис. 1. Строение олигоимидов с фенилэтинильными реакционными группами на концах цепи (1), в основной цепи олигомера (2) и при смешанном расположении (3)

Из большого количества изученных структур фенилэтинильных олигоимидов наилучшим сочетанием необходимых свойств обладает олигомер с концевыми фенилэтинильными реакционными группами [4]. Подвергая имидные олигомеры термическому отверждению при температуре 370 °С, которое протекает без выделения летучих веществ, обеспечивают такие важные характеристики, как превосходная термическая стабильность, механическая прочность, высокие адгезия и ударная вязкость.

Олигоимиды с фенилэтинильными реакционноспособными группами

В США в начале 1990-х годов проводилась обширная программа по разработке технологий и материалов для гражданских сверхзвуковых (2,4 Маха) пассажирских самолетов. При разработке связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ)

и клеев усилия исследователей были сосредоточены на олигоимидах с фенилэтинильными реакционными группами, прежде всего из-за их технологичности, температуры эксплуатации и длительной термоокислительной стабильности. В программе предполагалось, что материал сможет сохранять свои прочностные свойства при температуре 177 °С в течение 60000 ч [5].

Требовалось разработать связующее для конструкционных ПКМ, обладающих высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. Неотвержденное связующее должно было иметь возможность изготовления в различных формах материала (расплав, раствор, клей, порошок), способность перерабатываться по различным технологиям (автоматизированная укладка ленты, автоклавное формование и др.), иметь нетоксичный состав, длительный срок хранения при комнатной температуре, формоваться при давлении <1,4 МПа и температуре не более 370 °С.

Полимерные композиционные материалы на основе разрабатываемого связующего должны были иметь высокие механические свойства в диапазоне температур от –54 до +177 °С, длительную работоспособность при температуре 177 °С – не менее 60000 ч, устойчивость к воздействию окружающей среды, отсутствие микротрещин (после термоциклирования под нагрузкой), устойчивость к растворителям (толуол, метилэтилкетон, этиленгликоль, гидравлическая жидкость, щелочной очиститель) и приемлемую стоимость конечных изделий [6].

В первую очередь исследователями были получены имидные олигомеры с молекулярной массой от 3000 до 9000 г/моль, с концевыми фенилэтинильными группами, с использованием (4-(3- или 4-аминофенокси)-4'-фенилэтинилбензофенона, 3,4'-оксидианилина (ODA) и 4,4'-оксидифталевого ангидрида (ODPA) [7]. Полученные олигомеры показали хорошие технологические характеристики, а отвержденные полимеры, в свою очередь, обладали превосходными физико-механическими свойствами. Так, при склеивании титана под давлением 0,34 МПа с конечной температурой отверждения 350 °С значения прочности клеевых соединений при сдвиге составляют 44,4 МПа (при температуре испытания 25 °С) и 34,5 МПа (при температуре испытания 177 °С) [8]. Значения прочности при сдвиге клеевых соединений сохранялись в течение 30000 ч при температуре 177 °С. Такие свойства ПКМ, как прочность при сжатии с открытым отверстием составляла 372 МПа, а прочность при сжатии после удара: 302 МПа [9–11]. После отверждения при температуре 350 °С в течение 1 ч, полиимид РЕТІ-1 имел температуру стеклования, равную 249 °С.

Полиимид, обладающий указанными характеристиками, представлен на рис. 2 и известен как РЕТІ-1.

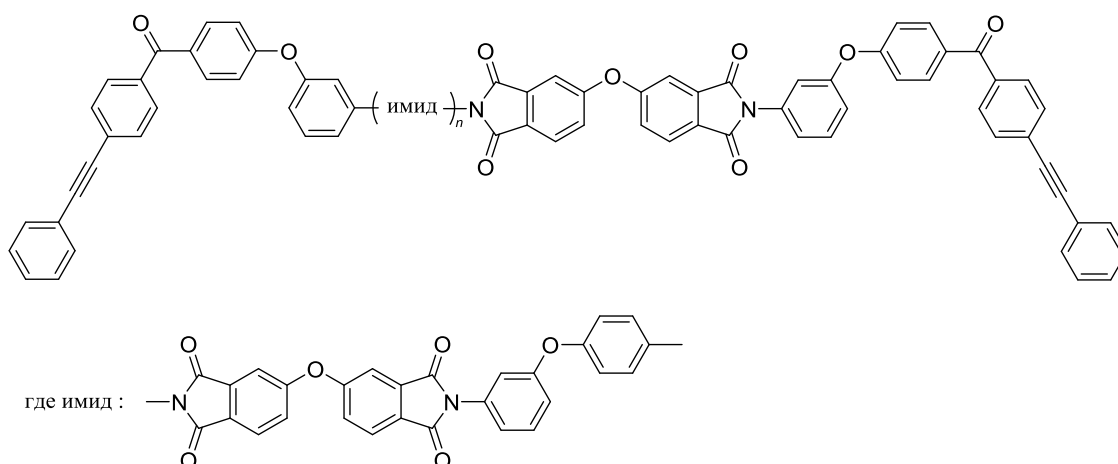


Рис. 2. Полиимид РЕТІ-1 с фенилэтинильными концевыми группами

При отверждении полиимидов (рис. 3) возможно образование различных структур в зависимости от режима отверждения. Механизм процесса отверждения до конца не изучен, но предполагается, что основной реакцией является взаимодействие этинильных групп с образованием двойных связей [5].

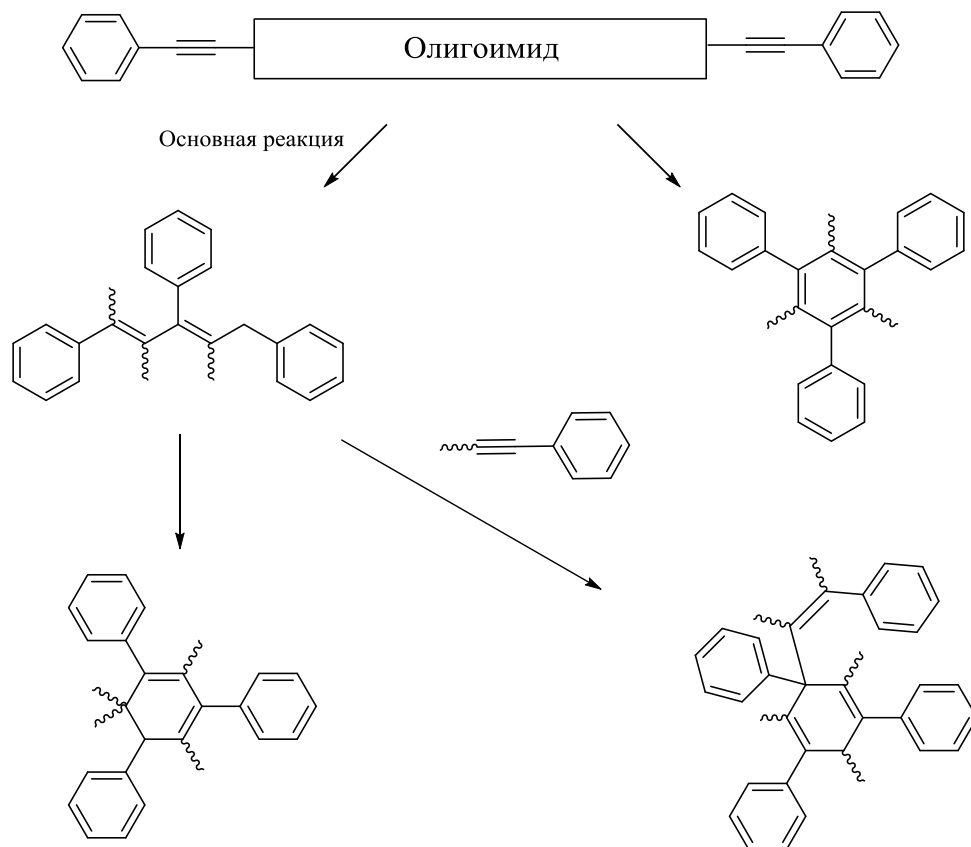


Рис. 3. Предполагаемые процессы отверждения PETI-олигоимидов

В преддверии потенциальных проблем с материалами типа PETI-1 (олигомеры на основе ODA являются дефицитными и дорогими) параллельно велась работа и над другими материалами. В поисках материалов с лучшими свойствами был синтезирован олигоимид PETI-5 [12, 13]. Для его синтеза используют мономеры 3,3',4,4'-диангидрид бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA), 3,4'-оксидианилин (3,4'-ODA), 1,3-бис(3-аминофенокси)бензол (APB) и 4-фенилэтинилфталевый ангидрид (PEPA). Схема синтеза полиимидного связующего PETI-5 представлена на (рис. 4).

Для оценки влияния молекулярной массы на свойства были приготовлены три различные версии PETI-5 с теоретическими среднечисловыми молекулярными массами: 2500, 5000 и 10000 г/моль [13–15]. При этом были получены как растворы полиамидной кислоты, так и имидизированные порошки. Путем смещения соотношения мономеров в пользу диаминов с использованием соответствующего количества 4-фенилэтинилфталевого ангидрида были получены три олигомера с различной молекулярной массой. Образцы с молекулярной массой 2500, 5000 и 10000 г/моль в порошкообразном виде отверждали в течение 1 ч при температурах 300, 325, 350 или 375 °C для определения температуры стеклования. Результаты и условия отверждения представлены на рис. 5 [15].

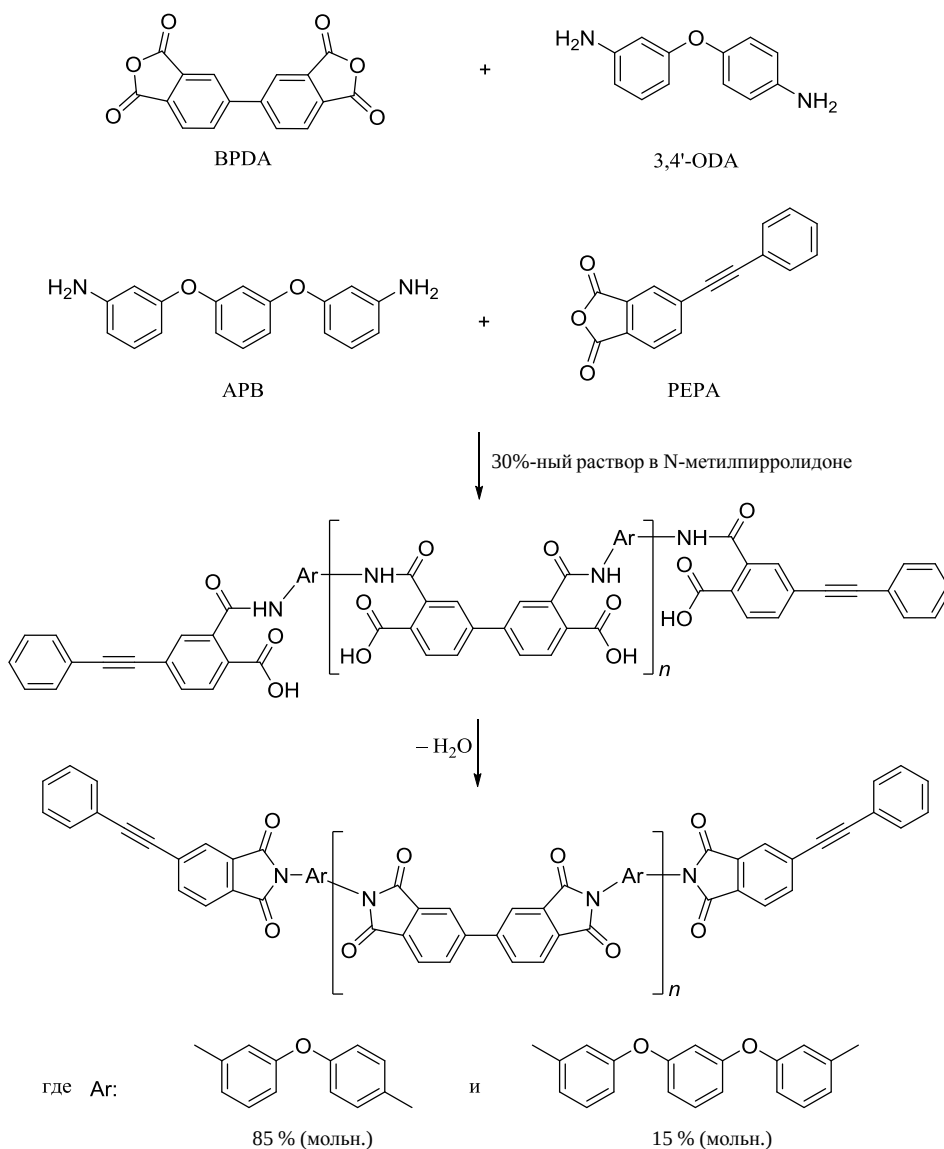


Рис. 4. Схема получения связующего PETI-5

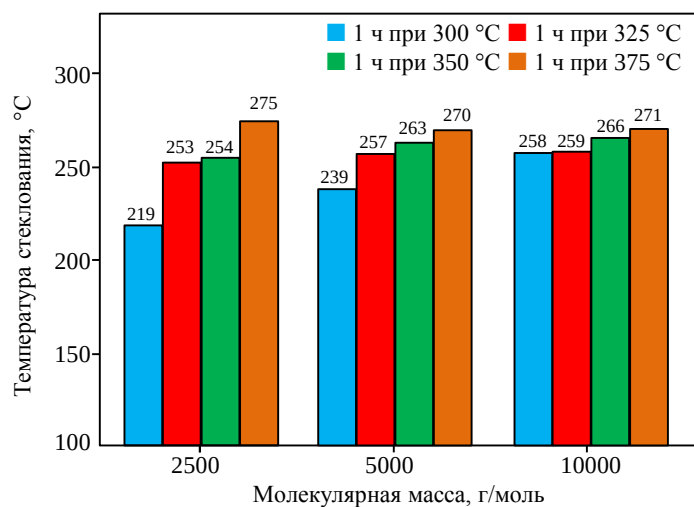


Рис. 5. Условия отверждения и соответствующие значения температуры стеклования для образцов PETI-5 с различными молекулярными массами

Показано, что температура стеклования возрастает с увеличением температуры отверждения. Все три материала показали температуру стеклования 270 °С или больше после 1 ч выдержки при температуре 375 °С. Температуры стеклования в диапазоне 255–265 °С определены при температурах отверждения 325 и 350 °С. При наиболее низкой температуре отверждения в 300 °С температуры стеклования меньше для материалов с молекулярной массой 2500 и 5000 г/моль. Это свидетельствует о том, что после выдержки в течение 1 ч при температуре 300 °С в этих двух вариантах образца РЕТІ-5 протекают очень незначительные реакции.

Для дальнейшего изучения влияния продолжительности и температуры выдержки на температуру стеклования выбран вариант с молекулярной массой 5000 г/моль. Выдержка в течение 0,5 ч при температурах 325 и 375 °С дала наилучший результат. Температура стеклования при описанном режиме выдержки оказалась равной 274 °С [16–18].

Результаты исследования влияния температуры и продолжительности выдержки показывают, что режим, включающий температуру 375 °С, необходим, так как только в этом случае независимо от величины молекулярной массы получены самые высокие значения температуры стеклования.

Дальнейшие исследования в области РЕТІ-полиимидов связаны с получением и исследованием свойств имидных олигомеров с подвесными фенилэтинильными группами (обозначение РРЕІ) и олигомеров, содержащих как подвесные, так и терминальные фенилэтинильные группы (обозначение РТРЕІ), схемы получения которых показаны на рис. 6 [4–6].

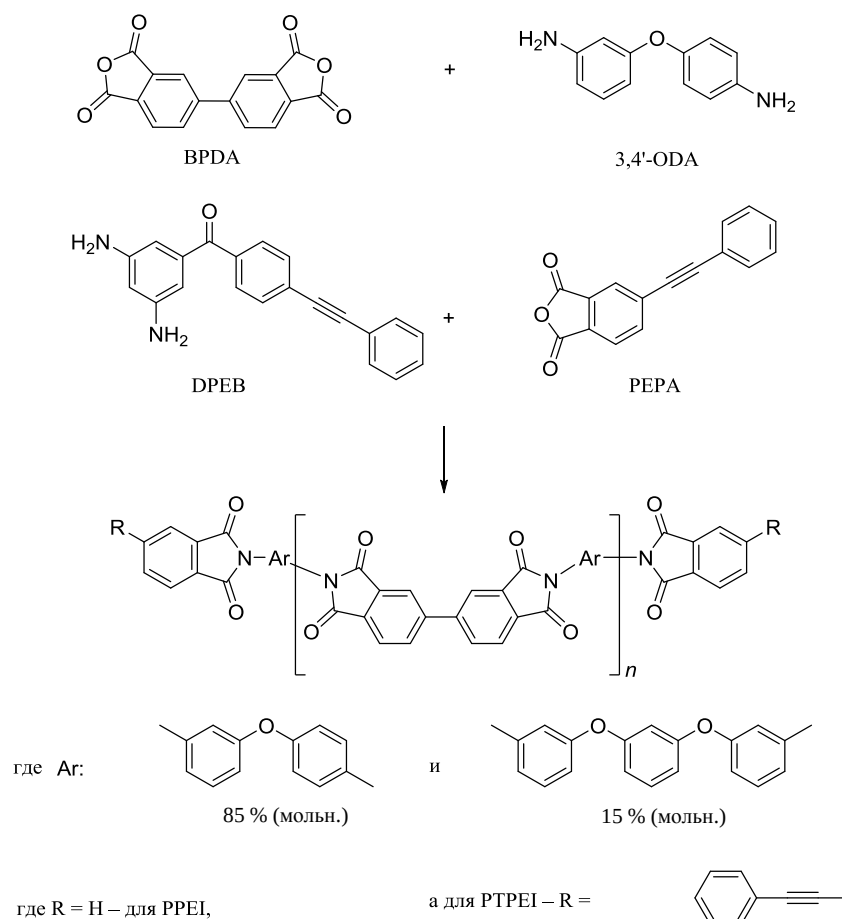


Рис. 6. Схема получения РЕТІ-полиимидов с фенилэтинильными реакционными группами в основной цепи полимера (РРЕІ) и со смешанным расположением (РТРЕІ); DPEB – 3,5-диамино-4-фенилэтинилбензофенон

Свойства отвержденных фенилэтинилсодержащих полимеров, сравнение концевых (РЕТИ-5), подвесных (РРЕИ) и подвесных/концевых (РТРЕИ) групп (каждый полиимид с расчетной молекулярной массой 5000 г/моль) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства фенилэтинилсодержащих имидных олигомеров и полиимидов

Олигомер	Температура плавления, °С	Первоначальная температура стеклования, °С	Температура стеклования отвержденных образцов, °С	Минимальная вязкость расплава при температуре 371 °С, Па · с
РЕТИ-5	286	210	270	100
РРЕИ	–	209	279	600
РТРЕИ	282	231	313	1150

Как и ожидалось, полиимид РЕТИ-5 имеет самую низкую температуру отверждения, а также самую низкую вязкость расплава. Лучшим материалом с точки зрения переработки также является полиимид РЕТИ-5. Свойства при растяжении неориентированных тонких пленок из этих же полимеров приведены в табл. 2. Полимеры РРЕИ (подвесной) и РТРЕИ (подвесной/концевой) демонстрируют лучшие свойства при растяжении при температуре 177 °С.

Таблица 2

Механические свойства фенилэтинилсодержащих полиимидов при растяжении

Олигомер	Температура испытания, °С	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение при растяжении, %
РЕТИ-5	23	129,6	3,1	32
	177	84,1	2,3	83
РРЕИ	23	177,2	3,9	7
	177	64,1	2,6	9
РТРЕИ	23	139,3	3,4	10
	177	78,6	2,2	9

Полиимиды РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ содержат соответственно 18; 15 и 33 % (мольн.) фенилэтинильных групп [8–11]. Подвесные фенилэтинильные группы в олигомере РРЕИ расположены вдоль цепи случайным образом. Этот факт и то, что мольный процент фенилэтинильных групп в этой группе на 3 % меньше, чем у полиимида РЕТИ-5, по-видимому, можно объяснить термическими реакциями и более высокой температурой стеклования для отвержденного олигомера РРЕИ (по сравнению с полиимидом РЕТИ-5).

Наибольшее содержание фенилэтинильных групп – в олигомере РТРЕИ. Это обеспечивает в отвержденном полимере высокую плотность поперечных связей, что в свою очередь приводит к низкой энергии разрушения и высокой температуре стеклования. Логично предположить, что и значения модуля упругости при температурах 23 и 177 °С будут высокими благодаря той же высокой плотности сшивки. Но, как можно заметить из данных, представленных в табл. 2, это предположение не подтвердилось. Возможно, это связано с небольшим количеством испытанных образцов и качеством тонких пленок. В табл. 3 приведены механические свойства композитов на основе образцов РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ [5].

Таблица 3

Механические свойства композитов из полиимидов РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств для олигомера		
		РЕТИ-5	РРЕИ	РТРЕИ
Прочность при сжатии образца с открытым отверстием, МПа	23	429	397	448
	177	318	308	366
Прочность при сжатии образца после удара, МПа	23	317	297	242

Видно, что образец с открытым отверстием из подвешного/концевого фенилэтинильного имидного олигомера РТРЕИ имел наилучшие результаты прочности при сжатии при двух предложенных температурах и ожидаемо самый низкий показатель прочности при сжатии после удара. Это связано с высокой плотностью поперечных связей и низкой вязкостью смолы, которые и снижают прочность при сжатии.

При продолжительном изучении свойств фенилэтинильных имидных олигомеров получены фенилэтинильные ароматические полиимиды, обладающие высокой температурой стеклования и отвечающие требованиям метода пропитки под давлением (RTM) [19, 20]. Несколько ароматических олигомеров с фенилэтинильной концевой группой, которую, в свою очередь, получили из 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (6-FDA), синтезированы с помощью однокомпонентной высокотемпературной полимеризации (рис. 7). Полиимиды PETI-O, PETI-F и PETI-P получали взаимодействием диангида 6-FDA с тремя различными диаминами: 3,4'-оксидианилином (3,4'-ODA), *m*-фенилендиамином (*m*-PDA) и 2,2'-бис(трифторметил)бензидином. Полиимиды PETI-A, PETI-B и PETI-C были синтезированы при реакции 6-FDA со смесью таких диаминов, как 3,4'-ODA и *m*-PDA, при различных мольных соотношениях (рис.7).

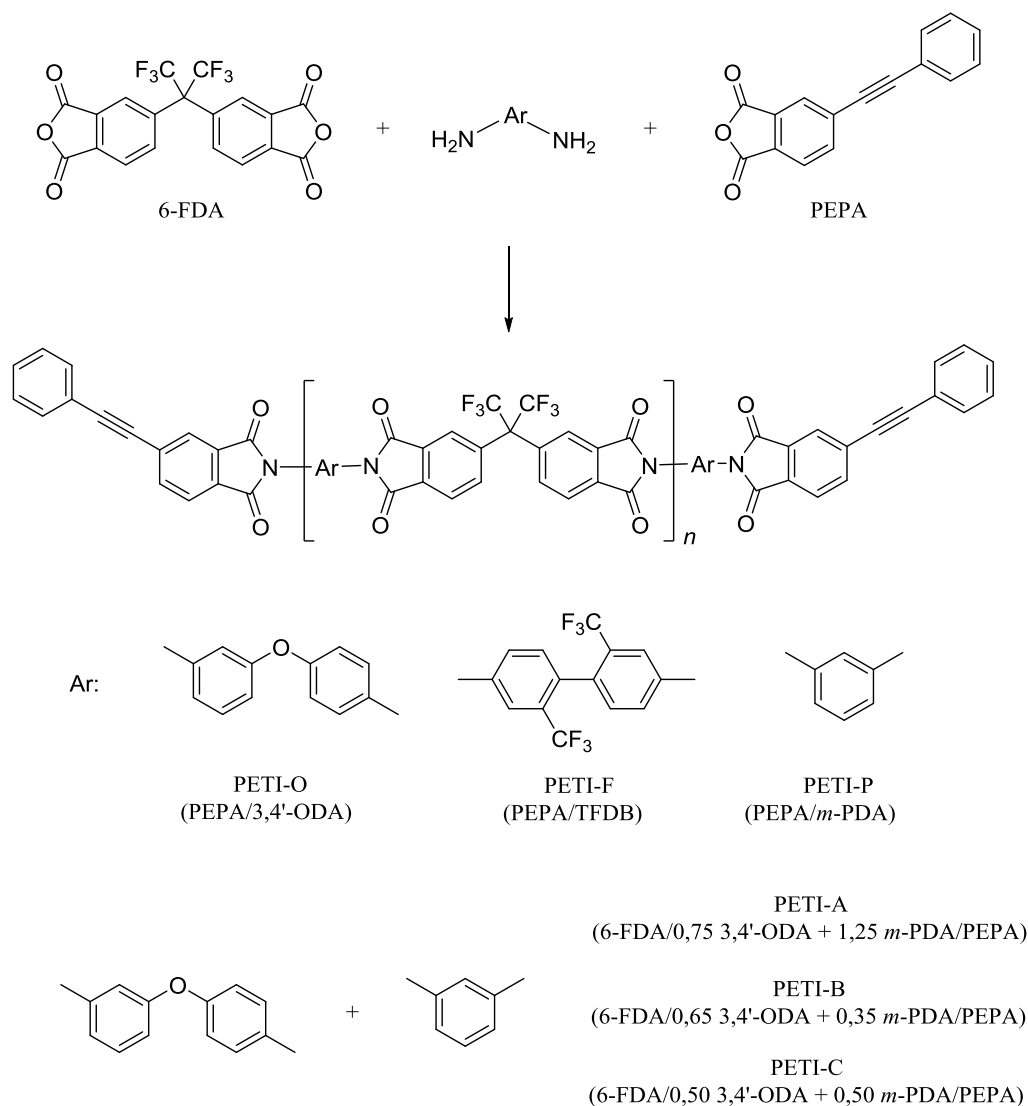


Рис. 7. Структура фторированных PETI-полиимидов

Полученные таким методом олигоимиды демонстрируют низкую минимальную вязкость расплава (<1 Па·с) и хорошую текучесть при плавлении с широким температурным диапазоном переработки. Два образца имидных олигомеров демонстрируют хорошую стабильность плавления при температурах 280–290 °С, что соответствует требованиям метода пропитки под давлением. В табл. 4 приведены некоторые физические свойства исследуемых образцов.

Таблица 4

Физические свойства исследуемых образцов

Образец олигомера	Молекулярная масса, г/моль, определенная гель-проникающей хроматографией	Температура, °С, определенная дифференциальной сканирующей калориметрией		Температура стеклования, °С, образца, отвержденного при температуре 380 °С в течение 2 ч
		стеклования	плавления	
PETI-O	1346	157	246	363
PETI-F	1303	170	272	438
PETI-P	1333	158	—	398
PETI-A	1333	147	245	380
PETI-B	1287	148	242	382
PETI-C	1302	144	242	391

Проведенное исследование показало, что сополимеризация полиимида PETI с помощью соединений 3,4'-ODA и *m*-PDA достигает превосходного баланса между термостойкостью, технологичностью и механическими свойствами.

Необходимо отметить, что сополимеризация не оказывает негативного влияния на механические свойства отвержденных смол. Олигомеры PETI-O и PETI-A используют для пропитки под давлением (RTM) – в частности, олигомер PETI-A имеет низкую температуру переработки (280 °С) и высокую температуру стеклования: 380 °С [21]. Отвержденный образец олигомера PETI-A обладает хорошими механическими свойствами с прочностью при растяжении 62,2 МПа и удлинением при растяжении 3,4 %.

Современные разработки в области PETI-полиимидов

При дополнительном исследовании синтезирован имидный олигомер с двумя фенилэтинильными группами (рис. 8) на каждом конце молекулы [5]. Молекулярная масса полученного олигомера составила ~9000 г/моль. Температура стеклования отвержденной структуры на 8 °С больше, чем у отвержденного PETI-1. После дальнейших испытаний полученного олигомера с двумя концевыми фенилэтинильными группами на каждом конце молекулы выявлено, что его свойства практически идентичны свойствам олигомера PETI-1. Дальнейшее исследование имидного олигомера с двумя фенилэтинильными группами на данный момент не проводилось.

Для улучшения свойств уже изученных имидных олигомеров принято решение о модификации тех образцов, характеристики которых уже известны. Так, в работах [22–24] для модификации выбран имидный олигомер PETI-5 с фенилэтинильной концевой группой. Для его модификации использован 2,4,6-триаминопиримидин. Главная цель исследования – снижение вязкости расплава (по сравнению с имидным олигомером PETI-5 первичного состава) благодаря образованию разветвленных олигомерных цепей. Модифицированный фенилэтинильный имид назван MPEI. Проведено сравнение отдельных характеристик между имидным олигомером PETI-5 и одного варианта MPEI с молекулярной массой ~5000 г/моль. Изготовив и отвердив оба варианта фенилэтинильного имида и проведя выходной анализ, выявлено, что модуль упругости и прочность при

растяжении, а также температура стеклования имида MPEI больше, чем у PETI-5. Удивили также данные по минимальной вязкости расплава имидного олигомера MPEI – значение при температуре 335 °C составило 60 Па·с, в то время как для олигомера PETI-5 при той же температуре значение равно 1000 Па·с. При такой огромной разнице в значениях вязкости расплава можно предположить, что изготовление композитов из имидного олигомера MPEI будет легче, проще и доступнее.

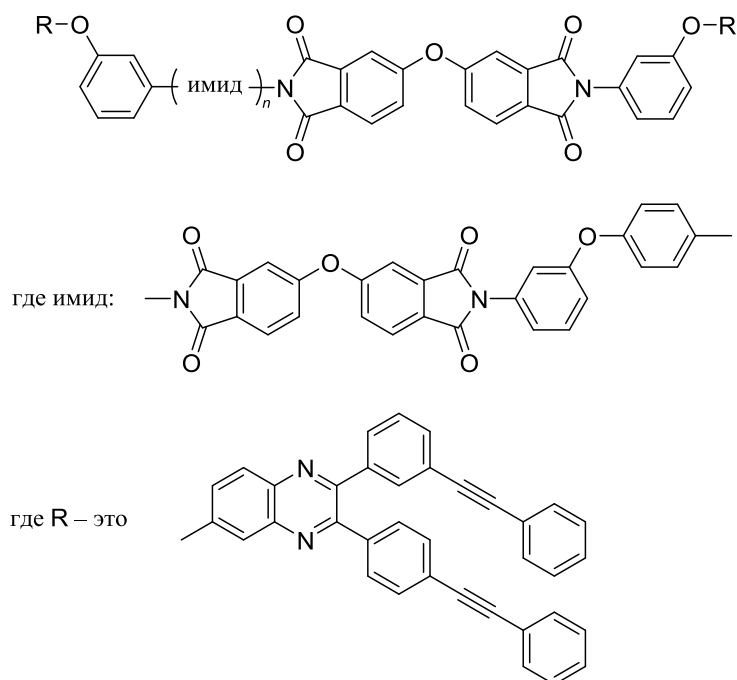


Рис. 8. Олигоимид с двумя фенилэтинильными реакционными группами

Однако при проведении дальнейшего исследования выявлено, что композиты на основе олигомера MPEI требуют более высоких температур для удаления летучих веществ, а также большего значения давления (1,38 МПа) с конечной температурой отверждения 371 °C. К сожалению, даже это не все негативные моменты, с которыми столкнулись исследователи. Проведя дальнейшие испытания, было доказано, что ПКМ на основе олигомера MPEI имеют большую пористость. Композиты, изготовленные из олигомера PETI-5 практически в тех же условиях (при давлении <0,69 МПа) пор не имели. На основе этого исследования, можно сделать вывод, что начальные свойства олигомера MPEI и композита PETI-5 сопоставимы друг с другом.

В исследовательском центре LaRC (NASA, США) синтезирован вариант полиимида PETI-9 с фенилэтинильными концевыми группами (молекулярная масса ~1125 г/моль). За основу взяты 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновая кислота (BPDA) и 25,5%-ный раствор диангирида, а также 3,4'-ODA и 1,3-бис(3-аминофеноксид)бензол (APB) в молярном соотношении 25:75 [25–28].

Данный вариант имидного олигомера имеет температуру стеклования ~265 °C, что аналогично связующему PETI-5 с температурой стеклования ~270 °C, которое обрабатывается в автоклаве.

Различные типы полиимидов (PETI-8 и PETI-9), разработанных в компании LaRC, подвергали вакуумной инфузии методом VaRTM при высокой температуре, который назван HT-VaRTM. При этом методе линии подачи смолы, герметика и упаковочные материалы, а также инструменты должны выдерживать высокотемпературный

цикл обработки [29–32]. Текучесть данных полиимидных расплавов позволяет использовать их для переработки методом HT-VaRTM. Методом регулировки цикла обработки достигнуто содержание пор $<3\%$.

В исследовательском центре NASA разработаны два олигомера с фенилэтинильными концевыми группами, марок PETI-298 и PETI-330 [33]. Эти новые имидные олигомеры – основные компоненты для применения в композитах, которые сочетают возможность переработки без использования автоклава или сложного (продолжительного) цикла отверждения и способность выдерживать высокие рабочие температуры: $\geq 288^\circ\text{C}$ в течение 1000 ч. Данные высокотемпературные ПКМ востребованы в современных аэрокосмических транспортных средствах для применения в деталях и сборочных единицах авиационных двигателей [34–36].

В табл. 5 отображены результаты термического анализа для отвержденных образцов марок PETI-298 и PETI-330. Образцы отверждали в течение 1 ч при температуре 371°C в алюминиевой ячейке при дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблица 5

Свойства отвержденных образцов марок PETI-298 и PETI-330

Олигомер	Температура стеклования, $^\circ\text{C}$, определенная методом	
	дифференциальной сканирующей калориметрии	термомеханического анализа
PETI-298	298	281
PETI-330	330	313

Разработку олигомеров PETI-298 и PETI-330 начали по программе «Высокоскоростной гражданский транспорт». Необходимо было получить смолу на основе олигомера PETI, которая подошла бы для изготовления композитов, армированных углеродными волокнами, с помощью методов RTM и RI, в которых применяются связующие низкой вязкости [37]. По требованию программы приемлемой была температура отверждения при 250°C . Одним из мономеров, используемых изначально при синтезе смолы PETI, предназначенной для метода RTM, был 1,3-бис(3-аминофеноксибензол) (APB). Несмотря на то что этот мономер обеспечивал необходимую технологичность полученному материалу, он также способствовал снижению температуры стеклования. В связи с этим исследование данного мономера прекращено и начата новая работа по применению других изомеров APB (1,3,4-APB и 1,4,4-APB) и определению их влияния на технологичность RTM, температуру стеклования отвержденной смолы и композита.

Приготовленные с использованием мономера 1,3,4-APB композиции обеспечивали смолам высокую температуру стеклования, а также низкую и стабильную вязкость расплава, необходимую для RTM-технологии. Таким образом, этот диамин выбран для использования в следующем поколении смол PETI при переработке методом RTM и является основным компонентом в олигомерах PETI-298 и PETI-330. Смолы для трансферного формования марок PETI-298 и PETI-330 обеспечивают беспрецедентное сочетание технологичности, высокотемпературных характеристик и прочности [38, 39].

При изучении возможности модификации известных имидных олигомеров серии PETI обращает на себя внимание статья [40]. Компанией Nexam Chemical разработана термореактивная полиимидная смола, обозначенная как Neximid MHT-R (MHTR). Она представляет собой низкомолекулярный полиимид с фенилэтинильными реакционными группами, который содержит комбинацию 4-фенилэтинилфталевого ангидрида (PERA), сшивателя концевых групп и 4,4'-(1,2-этинил)бисфталевого ангидрида (EBPA),

сшивателя основной цепи (рис. 9). Такие оптимизированные комбинации, как РЕРА и ЕВРА (оба типа Neximid), позволяют достичь конечной температуры стеклования $\sim(331\text{--}352)^\circ\text{C}$ после выдержки в течение 150 минут при 370°C .

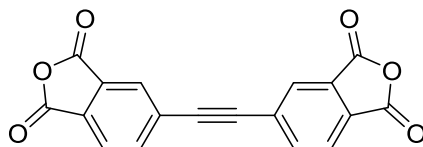


Рис. 9. Формула 4,4'-(1,2-этинил)бисфталевого ангидрида (ЕВРА)

Заключения

В статье представлена информация о химическом строении и физико-механических свойствах фенилэтинилсодержащих олигомеров и полимеров. Значительное количество данных, полученных о РЕТИ-полиимидах, свидетельствует, что применение данного класса материалов конструкционного назначения возможно для длительной эксплуатации при повышенных температурах. Одним из основных факторов, препятствующих их применению, является стоимость.

В настоящее время в мире ведутся работы по разработке высокотермостойких ПКМ конструкционного назначения для применения в многоразовых разгонных блоках космических ракет, продолжаются исследования во многих других областях, таких как микроэлектроника, оптически активные волокна, мембраны для топливных ячеек, разделительные/барьерные материалы и т. д. Материалы на основе РЕТИ-полиимидов могут занять свою нишу на рынке, аналогичном рынку микроэлектронной индустрии, но при малотоннажности производства их цена достаточно высока.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
2. Scola D.A. Polyimide Resins // ASM Handbook. ASM International. 2001. Vol. 21: Composites. P. 105–119.
3. Жаринов М.А., Петрова А.П., Бабчук И.В., Ахмадиева К.Р. Теплостойкие полиимидные клеи конструкционного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 4. С. 2–8.
4. 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.
5. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Oligomers and Polymers Containing Phenylethynyl Groups // Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews, 2000. Vol. 40. No. 2. P. 207–230.
6. Jensen B.J., Bryant R.G., Smit J.G., Hergenrother P.M. Adhesive Properties of Cured Phenylethynyl-Terminated imide Oligomers // Journal Adhesion. 1994. Vol. 54. P. 57–66.
7. Vannucci R. Non-MDA Polyimides // High Temple Workshop. 1995. Vol. 15. P. 16–19.
8. Chuang K.C., Kinder J.D., Hull D.L., Rigid-Rod Polyimides Based on Noncoplanar 4,4'-Biphenylenediamines: A Review of Diamines // Macromolecules. 1997. Vol. 30. No. 23. P. 7183–7190.
9. Gray R. Resin Transfer Molding of High Temperature Composites // High Temple Workshop. 1998. Vol. 17. P. 20–22.

10. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. The Effect of Phenylethynyl Terminated Imide Oligomer Molecular Weight on the Properties of Composites // *Journal Composite Materials*. 2000. Vol. 34. No. 7. P. 614–627.
11. Wright M.E., Schorzman D.A., Pence L.E. Thermally Curing Aryl–Ethynyl End-Capped Imide Oligomers: Study of New Aromatic End Caps // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No. 15. P. 8611–8617.
12. 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.
13. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.05.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
14. Hong W., Yuan L., Ma Y. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High T_g : Structure–Melt Stability Relationship // *Journal Polymers*. 2021. Vol. 13. P. 903.
15. Cano R.J., Jensen B.J. Effect of Molecular Weight on Processing and Adhesive Properties of the Phenylethynyl-Terminated Polyimide LARCTM-PETI-5 // *Journal Adhesion*. 1997. Vol. 60. P. 113–123.
16. 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> (дата обращения: 03.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.
17. Гуняева А.Г., Курносов А.О., Гуляев И.Н., Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
18. Johnston J.A., Li F.M., Harris F.W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides // *Journal Polymer*. 1994. Vol. 35. No. 22. P. 4865–4873.
19. Su C.-N., Ji M., Fan L., Yang S.-Y. Phenylethynyl-endcapped oligomides with low melt viscosities and high T_g : Effects of the molecular weights // *High Performance Polymers*. 2011. Vol. 23. P. 352–361.
20. Meyer G.W., Glass T.E., Grubs H.J., McGrath J.E. Synthesis and Characterization of Polyimides Endcapped with Phenylethynylphthalic Anhydride // *Journal of Polymer Science*. 1995. Vol. 33. P. 2141–2149.
21. Jensen B.J., Bryant R.G., Hergenrother P.M. Chemistry and properties of a phenylethynyl terminated polyimide // *Journal of applied polymer science*. 1996. Vol. 59. No. 8. P. 1249–1254.
22. Thermally stable, highly fused quinoxaline composition and method of synthesis: pat. US 3876614A; appl. 17.04.74; publ. 08.04.75.
23. Hergenrother P.M. Acetylene Terminated Phenyl-as-triazine Oligomers and Polymers // *Macromolecules*. 1978. Vol. 11. P. 332–339.
24. Jensen B.J., Chang A.C. Synthesis and Characterization of Modified Phenylethynyl Imides // *High Performance Polymers*. 1998. Vol. 10. No. 2. P. 168–175.
25. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M., Rommel M.L. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends // *Journal High Performance Polymers*. 2000. Vol. 12. P. 323–333.
26. Cano R.J., Jensen B.J. Out of the Autoclave Fabrication of LaRCTM PETI-9 Polyimide Laminates, NASA Langley Research Center Hampton // *Materials Science*. 2013. Vol. 10. P. 56–68.
27. Hou T.H., Cano R.J., Jensen B.J. IM7/LaRCTM MPEI-1 polyimide composites // *High Performance Polymers*. 1998. Vol. 10. No. 2. P. 181–183.
28. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.

29. Pryde C.A. Effects of Chemical and Physical Changes During Cure // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1989. Vol. 27. P. 711.
30. Rommel M.L., Connell J., Hergenrother P.M. Neat Resin, Adhesive and Composite Properties of Reactive Additive/PETI-5 Blends // *Materials Science*. 2000. Vol. 23. P. 104–109.
31. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Properties of Imide Oligomers Containing Pendent Phenylethynyl Groups // *Journal Adhesion*. 1997. Vol. 60. No. 15. P. 12–22.
32. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides // *High Performance Polymers*. 2009. Vol. 21. No. 5. P. 648–653.
33. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330 // *Journal Technologies, Inc. Marietta*. 2003. Vol. 21. No. 2. P. 10–15.
34. Hergenrother P.M. Phenylethynyl terminated imide oligomer // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 1988. Vol. 1. P. 61.
35. Hergenrother P.M., Bryant R.G., Jensen B.J., Havens S.J. Phenylethynyl-terminated imide oligomers and polymers therefrom // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1994. Vol. 32. P. 3061.
36. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines // *Journal Composite Materials*. 2002. Vol. 36. No. 19. P. 2250–2255.
37. Hergenrother P.M., Smith J.G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides // *Journal Polymer*. 1994. Vol. 35. P. 4857–4864.
38. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part 2: Mechanical characterization // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
40. Zrida H., Fernberg P., Ayadi Z. Microcracking in thermally cycled and aged Carbon fibrepolyimide laminates // *International Journal of Fatigue*. 2016. Vol. 23. No. 12. P. 26–32.

References

1. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
2. Scola D.A. Polyimide Resins. *ASM Handbook*. ASM International, 2001, vol. 21: Composites, pp. 105–119.
3. Zharinov M.A., Petrova A.P., Babchuk I.V., Akhmadieva K.R. Heat-resistant polyimide adhesives of structural purposes. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 4, pp. 2–8.
4. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Development of the FSUE VIAM in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
5. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Oligomers and Polymers Containing Phenylethynyl Groups. *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 2000, vol. 40, no. 2, pp. 207–230.
6. Jensen B.J., Bryant R.G., Smit J.G., Hergenrother P.M. Adhesive Properties of Cured Phenylethynyl-Terminated imide Oligomers. *Journal Adhesion*, 1994, vol. 54, pp. 57–66.
7. Vannucci R. Non-MDA Polyimides. *High Temple Workshop*, 1995, vol. 15, pp. 16–19.
8. Chuang K.C., Kinder J.D., Hull D.L., Rigid-Rod Polyimides Based on Noncoplanar 4,4'-Biphenylenediamines: A Review of Diamines. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 23, pp. 7183–7190.
9. Gray R. Resin Transfer Molding of High Temperature Composites. *High Temple Workshop*, 1998, vol. 17, pp. 20–22.
10. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. The Effect of Phenylethynyl Terminated Imide Oligomer Molecular Weight on the Properties of Composites. *Journal Composite Materials*, 2000, vol. 34, no. 7, pp. 614–627.

11. Wright M.E., Schorzman D.A., Pence L.E. Thermally Curing Aryl–Ethynyl End-Capped Imide Oligomers: Study of New Aromatic End Caps. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 15, pp. 8611–8617.
12. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
13. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 01, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
14. Hong W., Yuan L., Ma Y. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High T_g : Structure–Melt Stability Relationship. *Journal Polymers*, 2021, vol. 13, p. 903.
15. Cano R.J., Jensen B.J. Effect of Molecular Weight on Processing and Adhesive Properties of the Phenylethynyl-Terminated Polyimide LARCTM-PETI-5. *Journal Adhesion*, 1997, vol. 60, pp. 113–123.
16. 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> (accessed: May 03, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.
17. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
18. Johnston J.A., Li F.M., Harris F.W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides. *Journal Polymer*, 1994, vol. 35, no. 22, pp. 4865–4873.
19. Su C.-N., Ji M., Fan L., Yang S.-Y. Phenylethynyl-endcapped oligomides with low melt viscosities and high T_g : Effects of the molecular weights. *High Performance Polymers*, 2011, vol. 23, p. 352–361.
20. Meyer G.W., Glass T.E., Grubs H.J., McGrath J.E. Synthesis and Characterization of Polyimides Endcapped with Phenylethynylphthalic Anhydride. *Journal of Polymer Science*, 1995, vol. 33, p. 2141–2149.
21. Jensen B.J., Bryant R.G., Hergenrother P.M. Chemistry and properties of a phenylethynyl terminated polyimide. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol. 59, no. 8, pp. 1249–1254.
22. *Thermally stable, highly fused quinoxaline composition and method of synthesis*: pat. US 3876614A; appl. 17.04.74; publ. 08.04.75.
23. Hergenrother P.M. Acetylene Terminated Phenyl-as-triazine Oligomers and Polymers. *Macromolecules*, 1978, vol. 11, pp. 332–339.
24. Jensen B.J., Chang A.C. Synthesis and Characterization of Modified Phenylethynyl Imides. *High Performance Polymers*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 168–175.
25. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M., Rommel M.L. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends. *Journal High Performance Polymers*, 2000, vol. 12, pp. 323–333.
26. Cano R.J., Jensen B.J. Out of the Autoclave Fabrication of LARCTM PETI-9 Polyimide Laminates, NASA Langley Research Center Hampton. *Materials Science*, 2013, vol. 10, pp. 56–68.
27. Hou T.H., Cano R.J., Jensen B.J. IM7/LARCTM MPEI-1 polyimide composites. *High Performance Polymers*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 181–183.
28. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Papina S.N., Petrova A.P. Specificity of the formation of fiberglass based on PMR-polyimides. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2023) DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
29. Pryde C.A. Effects of Chemical and Physical Changes During Cure. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1989, vol. 27, pp. 711.

30. Rommel M.L., Connell J., Hergenrother P.M. Neat Resin, Adhesive and Composite Properties of Reactive Additive/PETI-5 Blends. *Materials Science*, 2000, vol. 23, pp. 104–109.
31. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Properties of Imide Oligomers Containing Pendent Phenylethynyl Groups. *Journal Adhesion*, 1997, vol. 60, no. 15, pp. 12–22.
32. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides. *High Performance Polymers*, 2009, vol. 21, no. 5, pp. 648–653.
33. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330. *Journal Technologies, Inc. Marietta*, 2003, vol. 21, no. 2, pp. 10–15.
34. Hergenrother P.M. Phenylethynyl terminated imide oligomer. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1988, vol. 1, p. 61.
35. Hergenrother P.M., Bryant R.G., Jensen B.J., Havens S.J. Phenylethynyl-terminated imide oligomers and polymers therefrom. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1994, vol. 32, pp. 3061.
36. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. *Journal Composite Materials*, 2002, vol. 36, no. 19, pp. 2250–2255.
37. Hergenrother P.M., Smith J.G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides. *Journal Polymer*, 1994, vol. 35, pp. 4857–4864.
38. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 15, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part 2: Mechanical characterization. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 261–274.
40. Zrida H., Fernberg P., Ayadi Z. Microcracking in thermally cycled and aged Carbon fibrepolyimide laminates. *International Journal of Fatigue*, 2016, vol. 23, no. 12, pp. 26–32.

Информация об авторах

Гавриш Александра Викторовна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ахмадиева Ксения Расимовна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шошева Анфиса Львовна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Kseniya R. Akhmadieva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 12.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.07.2023.
The article was submitted 12.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 24.07.2023.

Научная статья

УДК 629.7.06

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-57-68

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРИВОЛИНЕЙНЫХ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОГО КОНТУРА ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.А. Вешкин¹, А.А. Баранников¹, К.В. Макрушин¹, Г.Ф. Железина¹

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

Аннотация. Показаны основные принципы изготовления высоконагруженных деталей из полимерных композиционных материалов, имеющих сложный криволинейный аэродинамический контур, с применением метода многофрагментного формования. В качестве примера рассмотрен технологический процесс изготовления деталей пылезащитного устройства газотурбинного двигателя вертолета. Приведены методики расчета основных характеристик препрегов, используемых для выкладки деталей, схемы изготовления данных деталей и результаты проделанной работы.

Ключевые слова: полимерные материалы, оснастка, пылезащитное устройство, криволинейные детали, препрег, формование

Для цитирования: Вешкин Е.А., Баранников А.А., Макрушин К.В., Железина Г.Ф. Особенности изготовления криволинейных деталей сложного контура из полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-57-68.

Scientific article

FEATURES OF THE MANUFACTURING OF CURVED PARTS OF A COMPLEX CONTOUR MADE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

E.A. Veshkin¹, A.A. Barannikov¹, K.V. Makrushin¹, G.F. Zhelezina¹

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 basic principles of the technological process of manufacturing highly loaded parts made of polymer composite materials with a complex curved aerodynamic contour using the method of multifragment forming are shown. As an example, the technological process of manufacturing parts of a dust-proof device of a helicopter gas turbine engine is considered. The methods of calculating the main characteristics of prepregs used for laying out parts, schemes for manufacturing these parts and the results of the work done are given.

Keywords: polymer materials, tooling, dustproof device, linear parts, prepreg, molding

For citation: Veshkin E.A., Barannikov A.A., Makrushin K.V., Zhelezina G.F. Features of the manufacturing of curved parts of a complex contour made of polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-57-68.

Введение

Совершенствование материалов и технологий их переработки способствует эволюции авиационной техники [1]. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря комплексу уникальных свойств, основные из которых – оптимальные удельная прочность и жесткость, а также возможности изготовления интегральных конструкций постепенно вытесняют металлы из конструкции летательных аппаратов [2]. Широкое развитие современных методов автоматизированного проектирования позволяет создавать необходимое точноразмерное оснащение и, соответственно, высоконагруженные детали из ПКМ со сложным криволинейным аэродинамическим контуром, которые ранее получали только из металлов.

При изготовлении деталей и агрегатов из ПКМ одной из основных задач является разработка такой технологии формования ПКМ, которая обеспечивала бы получение конструкций с заданными габаритами, формой, толщиной и необходимыми физико-механическими характеристиками. Главное преимущество использования ПКМ заключается в том, что путем подбора соответствующих элементов и структуры армирования матрицы можно создавать конструкции с оптимальными свойствами при минимальной массе и температурной деформации. Технологичность производства при этом, как правило, повышается за счет того, что изделие обычно изготавливается с высокой точностью, без припусков, сокращается количество операций и число сборочных единиц, крепежных деталей. Следует стремиться к тому, чтобы допуски на размеры и отклонения от них соответствовали технологическим возможностям используемых методов формования без дополнительного их уточнения с помощью механической обработки, которая существенно снижает эксплуатационные характеристики изделий. С технологической точки зрения предпочтение следует отдавать процессам, обеспечивающим окончательное формование всех поверхностей изделия за одну операцию. Такой подход позволяет достичь максимальной точности взаимного расположения базовых поверхностей и их конфигурации [3].

Часто требуется изготовить детали из ПКМ сложной криволинейной, иногда даже замкнутой формы, которые невозможно получить традиционными способами на выклеечной оснастке, так как отсутствует свободный доступ к формообразующей поверхности оснастки для выкладки препрега и изготовления вакуумного мешка. Получение таких деталей методом контактного формования без точного соблюдения расчетных схем армирования многослойной конструкции с разными видами наполнителей и применения технологии вакуум-автоклавного формования не всегда оправдано. Связано это с тем, что при изготовлении авиационных конструкций, как правило, необходимо выполнить требования технических условий, предъявляемые к качеству внешней поверхности, соответствию аэродинамическому контуру, максимальной прочности, минимальной массе и пористости. В таких случаях оправдано применение метода так называемого многофрагментного формования, который заключается в том, что любой сложный контур можно разделить на любое число отдельных фрагментов более простой формы. Рассчитанное количество слоев препрега разделяют на пакеты, которые выкладывают и уплотняют по отдельности, затем объединяют и окончательно отверждают [4]. Такая технология позволяет минимизировать габариты и массу конструкции при обеспечении заданных тактико-технических характеристик и высокой надежности в сложных условиях эксплуатации [5]. Основное преимущество данной технологии в том, что отдельные фрагменты можно сравнительно просто выполнить и максимально уплотнить для достижения оптимальных характеристик будущей детали с помощью любого числа промежуточных подформовок под вакуумным или автоклавным давлением.

Перед окончательной термообработкой с помощью вакуум-автоклавного формования или термокомпрессии фрагменты соединяют через равнопрочное «косое» соединение [6], после чего оснастка легко разбирается и извлекается отформованная целая деталь из ПКМ.

Цель данной работы – изучение возможности изготовления деталей пылезащитного устройства (ПЗУ) газотурбинного двигателя вертолета методом многофрагментного формования.

Материалы и методы

Пылезащитное устройство газотурбинного двигателя вертолета относится к так называемому лямбда-образному типу. В таких ПЗУ воздух очищается за счет взаимодействия входящего потока с поверхностями деталей, имеющих специальную аэродинамическую форму, которая обеспечивает отделение частиц пыли с помощью силы инерции. Общий вид деталей ПЗУ показан на рис. 1.

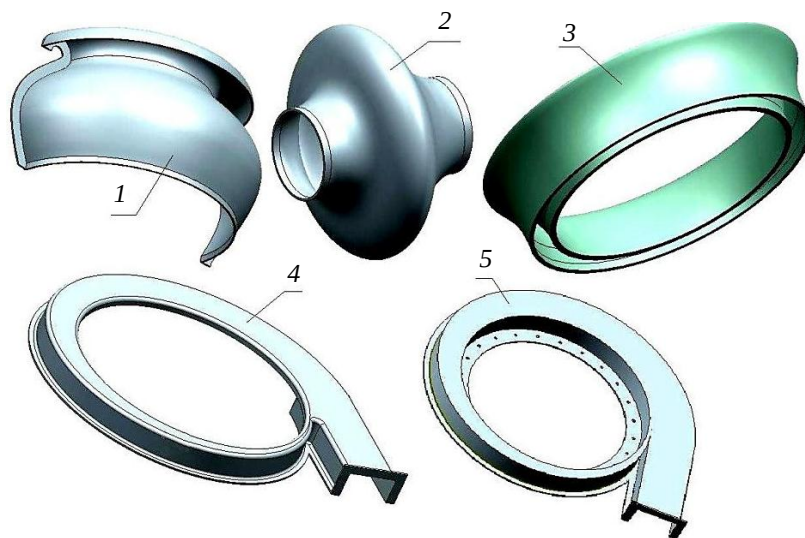


Рис. 1. Общий вид деталей пылезащитного устройства (ПЗУ): 1 – половина внешней стенки; 2 – внутренняя стенка; 3 – разделитель; 4 – верхняя часть «улитки»; 5 – нижняя часть «улитки»

Кратко принцип работы лямбда-образного ПЗУ можно описать следующим образом. Поток неочищенного воздуха, движущийся с большой скоростью, при входе резко меняет направление в криволинейном канале между внешней и внутренней стенками и разделяется посредством разделителя на два потока:

- верхний (с частицами пыли, которые сохраняют направление, так как они тяжелее воздуха) – попадает в специальное устройство – «улитку», и удаляется в атмосферу;
- нижний (с очищенным воздухом) – направляется в компрессор двигателя вертолета.

«Улитка» представляет собой короб в виде кольца с переменным сечением. В узкую часть «улитки» входит воздух с частицами пыли, который расширяется и выбрасывается в атмосферу через широкую часть «улитки». Короб «улитки» состоит из двух практически одинаковых, зеркально симметричных частей, скрепленных между собой фланцевым соединением.

Общий вид ПЗУ в собранном виде (без «улитки») показан на рис. 2, а, внутренняя компоновка – на рис. 2, б.

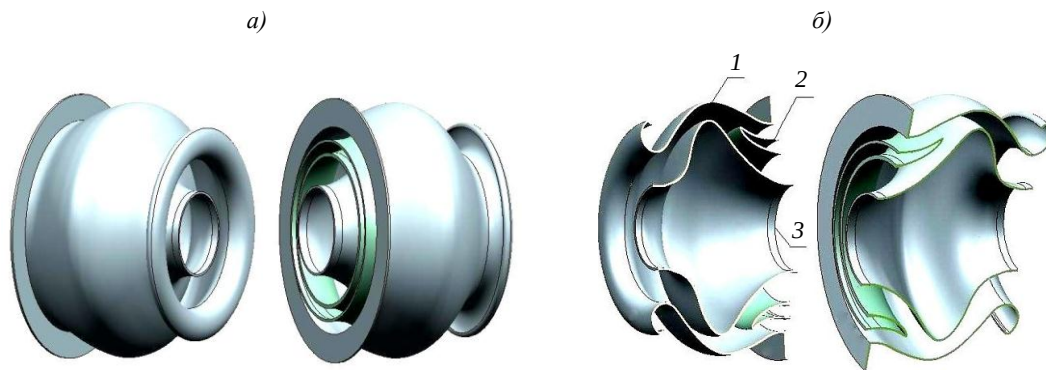


Рис. 2. Общий вид (а) и внутренняя компоновка (б) пылезащитного устройства (без «улитки»): 1 – внешняя стенка; 2 – разделитель; 3 – внутренняя стенка

Элементы ПЗУ представляют собой детали, имеющие сложные криволинейные геометрические поверхности. Детали должны соответствовать техническим условиям, заложенным в конструкторской документации, а также иметь противорозионную защиту от твердых частиц пыли, присутствующих в атмосферном воздухе. Кроме того, необходимо обеспечить возможность разборки, очистки и сборки конструкции в условиях эксплуатации.

На качество деталей влияет ряд факторов, в первую очередь – используемый материал. Всем условиям наиболее полно удовлетворяют современные ПКМ. Оптимальным сочетанием минимальной массы и максимальных прочностных характеристик обладают ПКМ на основе полициануратных или эпоксидных связующих с наполнителем из углеродных волокон. Для предотвращения абразивного воздействия твердых частиц пыли, движущихся с большой скоростью, предусмотрено размещение на наружном теоретическом контуре деталей ПЗУ плакирующего слоя из органопластика на основе арамидной ткани [7]. Как правило, при изготовлении такого вида деталей используют препреги, которые представляют собой полимерно-волоконистую композиционную среду, находящуюся в неотвержденном состоянии [8].

На качество деталей из ПКМ также влияют способ формования и технологическая формообразующая оснастка. В соответствии с принципом многофрагментного формования детали ПЗУ разделили на отдельные фрагменты, которые выкладывали на отдельных взаимосвязанных частях оснастки. Данные фрагменты выкладывали из раскроенного на технологические карты препрега. В процессе выкладки в заготовку детали определенного количества слоев препрега необходимо проводить промежуточные подформовки при повышенной температуре, не достигающей температуры полимеризации связующего, с приложением избыточного давления. Количество подформовок зависит от толщины стенок детали. После завершения выкладки отдельные части оснастки соединяли между собой. При этом фрагменты заготовок детали также соединяли с перехлестом слоев препрега, образуя «косое» соединение. Для равнопрочности «косого» соединения величина ступеньки между соседними слоями, образующими клиновой скос, должна превышать номинальную толщину слоя в 15–20 раз. Расчет и параметры такого соединения рассмотрены в работе [6]. Кроме того, такое соединение является поверхностью раздела и может стать тормозом на пути развития трещины [9]. По мере увеличения длины клеевого шва его прочность на растяжение и сдвиг увеличиваются [10]. Как правило, выкладка выполняется встык или внахлест до 5 мм [11]. В соответствии с расчетами прочности каждой конкретной детали возможно усиление стыка определенным количеством дополнительных слоев.

Технологию изготовления препрега с использованием растворных связующих при пропитке армирующих наполнителей широко применяли ранее и часто применяют в настоящее время. Необходимо учитывать, что при такой технологии возрастает пористость готовых деталей из ПКМ, что отрицательно сказывается на их прочности и ресурсе. Наиболее перспективным способом решения проблемы является применение при изготовлении препрегов высоковязких расплавных связующих, не содержащих летучих растворителей. Кроме того, такая технология позволяет снизить материалоемкость производства не менее чем на 15 % по сравнению с традиционными технологиями за счет отказа от растворителей и связанных с ними затрат на противопожарное оборудование взрывоопасных помещений и на усиленную вентиляцию [12]. Применение расплавных связующих также позволяет улучшить физико-механические характеристики готовых деталей, упростить технологию и сократить продолжительность их изготовления за счет уменьшения числа технологических операций [13]. Процесс приготовления расплавных связующих менее длительный, чем растворных, поскольку исключаются длительное равномерное растворение необходимого количества смол и других компонентов, а также такие операции, как получение со склада и анализ растворителей, доведение их до нужной концентрации. Кроме того, сокращается продолжительность сушки препрега до закрытия его защитными пленками. Однако расплавные полимерные связующие имеют высокую вязкость и тривиальные способы изготовления препрега окутыванием наполнителя в ванну со связующим с последующим отжимом между валами для них невозможны. В этой связи для обеспечения стабильного смачивания волокон наполнителя расплавными связующими единый технологический процесс пропитки разделяют на два отдельных взаимозависимых процесса:

- изготовление пленки связующего;
- совмещение полученной пленки со жгутовым или тканевым наполнителем.

Процессы могут идти непрерывно (онлайн) и отдельно (офлайн) в зависимости от применяемого оборудования. В обоих случаях сначала на специальном устройстве (коутере) горячее жидкое расплавное связующее с помощью калиброванных полированных обогреваемых валов наносится в виде тонкой пленки на бумагу, обработанную антиадгезионным составом. Пленка должна иметь определенную расчетную поверхностную плотность связующего, которая зависит от требуемой по техническим условиям поверхностной плотности изготавливаемого препрега. Затем в онлайн-процессе пленка сразу же накатывается с двух сторон на движущуюся ленту жгутового или тканевого наполнителя и «впрессовывается» в нее с помощью давления горячих валов (каландров). Офлайн-процесс отличается тем, что препрег получают не сразу, а через какое-то время и на другой машине путем совмещения пленки связующего и наполнителя. Таким образом в обоих случаях получают так называемые прецизионные препреги, в которых массовая доля связующего и поверхностная плотность имеют небольшой разброс значений – в пределах $\pm 2\%$ [14], что необходимо для достижения заданной стабильной толщины по всей площади деталей из ПКМ, входящих в ПЗУ.

Сложная криволинейная форма деталей ПЗУ не позволяет осуществлять прямой и достоверный контроль механических свойств методами испытаний конструктивно-подобных образцов, которые можно вырезать из технологического припуска детали. Например, из технологического припуска таких деталей, как пояса лонжеронов, нервюры, панели пола или крыла, можно вырезать образцы для реальной оценки механических свойств. Поэтому при изготовлении криволинейных деталей ПЗУ большое значение приобретает точное соответствие параметров исходных препрегов требованиям технических условий.

В качестве наполнителя для изготовления препрега преимущественно используют ткани или ровинг из углеродных волокон. Это выгодно с точки зрения упруго-прочностных показателей деталей ПЗУ, массу которых определяют в основном исходя из требований жесткости, а не прочности [15]. Поэтому для наружного лакирующего слоя применяли препрег органопластика с наполнителем из арамидной ткани [7].

Соответствие препрега требованиям технических условий закладывается при изготовлении пленки связующего на коутере и зависит от поверхностной плотности наполнителя. Главная задача этого технологического процесса – достижение максимального соответствия значений поверхностной плотности получаемой пленки связующего расчетным значениям.

Поверхностную плотность пленки связующего Π (г/дм²) рассчитывают по формуле

$$\Pi = \frac{H \cdot S}{200(100-S)}, \quad (1)$$

где H – поверхностная плотность наполнителя в препреге, определяемая при входном контроле или по паспортным данным, г/м²; S – массовая доля связующего в препреге согласно техническим условиям, %.

Если в технических условиях указано значение необходимой поверхностной плотности препрега P_n (г/м²), то можно рассчитать ожидаемую поверхностную плотность препрега по формуле

$$P = \frac{H}{1-(0,01S)}, \quad (2)$$

Полученные граничные значения P сравнивают с граничными значениями P_n . Если минимальное граничное значение P меньше минимального граничного значения P_n , а максимальное граничное значение P больше максимального граничного значения P_n , то вычисляют окончательное значение поверхностной плотности пленки связующего по формуле (1), в противном случае – по формуле

$$\Pi = \frac{H \cdot S_1}{200(100-S_1)}, \quad (3)$$

где S_1 – массовая доля связующего в препреге, %, рассчитанная по формуле:

$$S_1 = 100 \left(1 - \frac{H}{P_n} \right), \quad (4)$$

Для наглядного представления о диапазоне, в котором должны находиться значения поверхностной плотности пленки связующего, на рис. 3 показан график, полученный по результатам расчетов по формулам (1)–(4). При неизменных заданных в технических условиях значениях массовой доли связующего в препреге и поверхностной плотности препрега диапазон допустимых значений поверхностной плотности пленки связующего сужается при повышении поверхностной плотности наполнителя. В онлайн- и офлайн-процессах для достижения максимального соответствия полученных и рассчитанных значений поверхностной плотности пленки связующего опытным путем подбираются технологические параметры режимов:

- оптимальная скорость протяжки;
- порядок вращения наносящих валов (прямой или обратный);
- коэффициенты торможения валов при одновременном их вращении;

- температуры наносящих валов и узла предварительного нагрева связующего в зависимости от оптимальной вязкости связующего;
- зазоры с левой и правой сторон наносящих валов.

При совмещении пленок связующего и наполнителя важно избежать появления складок, непропитанных мест на наполнителе и выдавливания связующего по краям наполнителя.

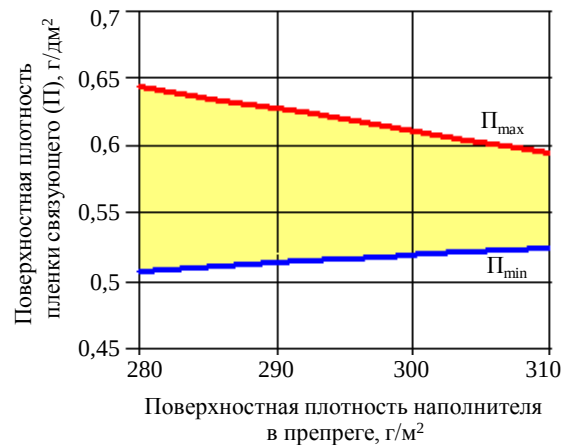


Рис. 3. Расчетный график зависимости диапазона поверхностной плотности пленки связующего от поверхностной плотности наполнителя

Для того чтобы обеспечить гладкую рабочую поверхность деталей ПЗУ и их полное соответствие расчетному теоретическому контуру, оснастка для формования должна изготавливаться из материала, позволяющего создать прочную, износостойкую и качественную рабочую поверхность и имеющего коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), максимально близкий к КЛТР материала изготавливаемой детали. С этой точки зрения идеальным материалом для оснастки может быть углепластик с наполнителем, аналогичным наполнителю, применяемому в деталях ПЗУ, но в комплексе с высокотемпературным связующим с температурой стеклования не менее 190 °С. Но в таком случае необходимо изготавливать дорогие и сложные по форме мастер-модели из импортного высокотемпературного модельного пластика с тщательной и длительной финишной механической обработкой теоретических контуров. С учетом того, что детали ПЗУ имеют небольшие габаритные размеры (порядка 0,5–0,8 м) и сложную криволинейную форму, в данной работе в качестве компромиссного варианта сборные оснастки изготавливали из обычной малоуглеродистой стали. Хотя КЛТР стали в ~2,5 раза превышает КЛТР углепластика, возможные отклонения изготовленных деталей от теоретического контура не превысят допусков, предусмотренных конструкторской документацией. Преимущества применения стали в конструкции оснастки: легкая обработка, возможность шлифовки и полировки, стойкость к механическим повреждениям, практически неограниченное количество съёмов, точная сборка без люфтов и перекосов.

Составные части оснастки должны быть тщательно подогнаны друг к другу, без зазоров и ступенек. Соединения частей оснастки должны выполняться с помощью прочного металлического крепежа быстро и надежно, а также легко отделяться при разборке. Толщина стенок и элементов оснастки должна обеспечивать жесткость всей конструкции и сохранение аэродинамического теоретического контура деталей во время формования при высокой температуре полимеризации связующего – в диапазоне

температур от 150 до 180 °С. Для возможности сборки и разборки ПЗУ, внешняя стенка должна быть выполнена в виде двух зеркально симметричных половин.

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

Результаты и обсуждение

Примерные схемы изготовления наиболее сложных деталей ПЗУ методом многофрагментного формования показаны на рис. 4, 6 и 8. Вся собранная оснастка с выкладкой должна располагаться целиком в вакуумном мешке (рис. 4 и 5), так как только в этом случае можно достичь необходимой герметичности при использовании разборных оснасток. Окончательную термообработку предпочтительно проводить по вакуум-автоклавной технологии под избыточным давлением, позволяющей максимально равномерно уплотнить пакет препрега и удалить воздух, который мог попасть в зоны стыковки фрагментов выкладки при сборке. В случае незначительных радиусных размеров мест перегибов детали и их сложной формы возможно применение окончательного термокомпрессионного формования с помощью предварительно изготовленного эластичного резинового вкладыша, как показано на схеме изготовления разделителя (рис. 8). При этом способе нагрев проводится в термопечи без вакуума, а необходимое давление создается при совместном тепловом расширении оснастки и резинового вкладыша. С учетом того, что оснастка должна быть массивной для обеспечения ее жесткости при термообработке, продолжительность формования целесообразно увеличивать, а скорость нагрева и охлаждения уменьшать примерно на $\sim(20-30)\%$ по сравнению с режимом отверждения применяемого препрега, отработанного на стандартных образцах. Для косвенного контроля механических свойств необходимо предусмотреть изготовление образцов-свидетелей на отдельной плоской оснастке, отверждение которых должно проходить одновременно с формованием детали. Конструкция образцов-свидетелей и параметры их испытаний должны соответствовать техническим условиям в конструкторской документации.

Внешний вид изготовленных по данным схемам деталей показан на рис. 5, 7 и 9.

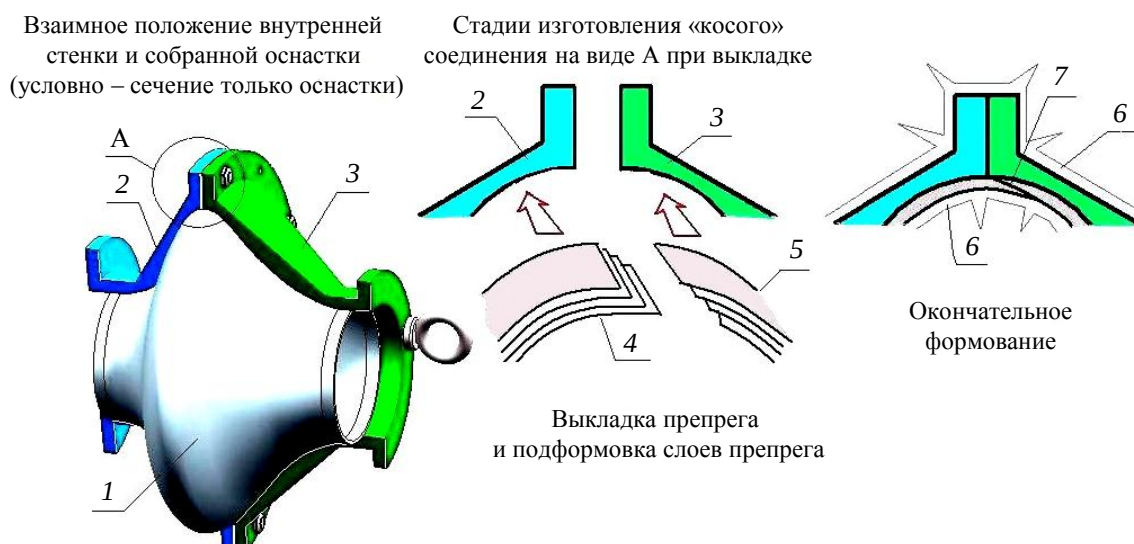


Рис. 4. Схема изготовления внутренней стенки: 1 – внутренняя стенка; 2, 3 – части технологической оснастки; 4, 5 – слои препрега; 6 – вакуумный мешок; 7 – «косое» соединение фрагментов выкладки

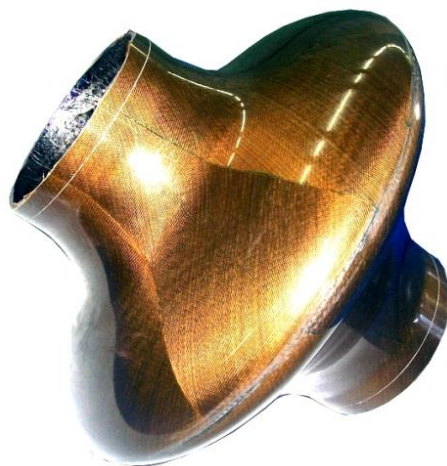


Рис. 5. Внешний вид внутренней стенки замкнутой пустотелой формы

Взаимное положение половины
внешней стенки и собранной оснастки
(условно – сечение только оснастки)

Стадии изготовления «косого»
соединения на виде А при выкладке

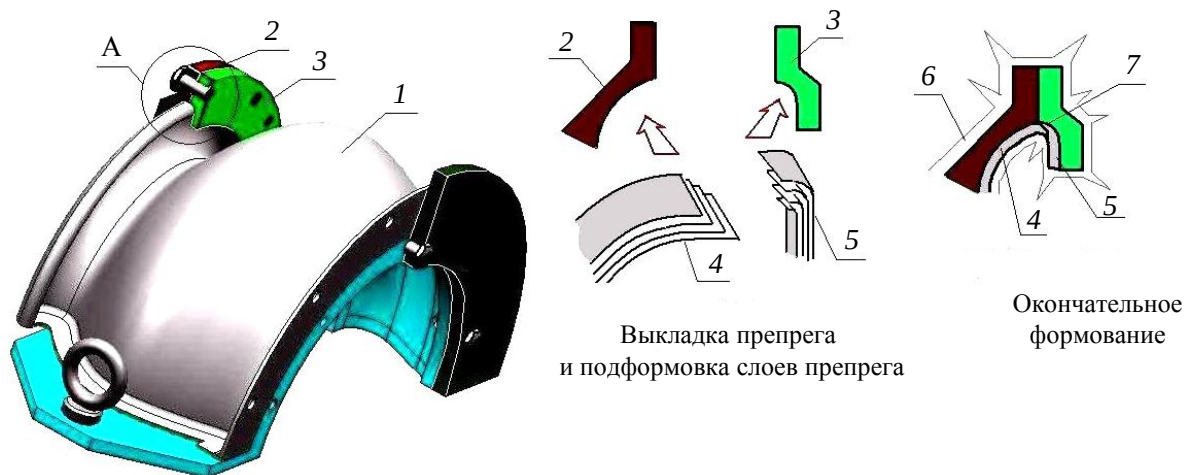


Рис. 6. Схема изготовления половины внешней стенки: 1 – половина внешней стенки; 2, 3 – части технологической оснастки; 4, 5 – слои препрега; 6 – вакуумный мешок; 7 – «косое» соединение фрагментов выкладки



Рис. 7. Внешний вид половины внешней стенки

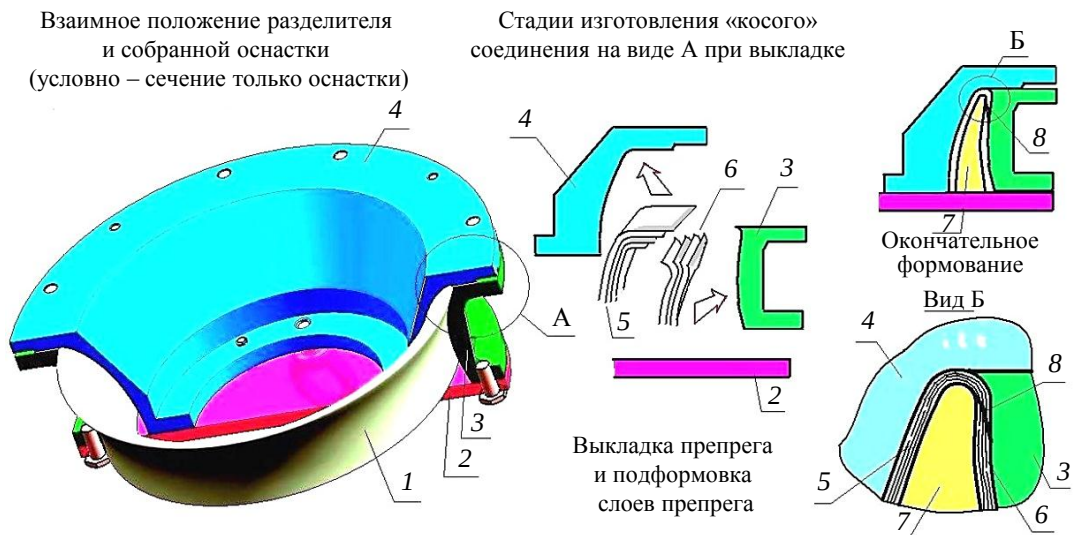


Рис. 8. Схема изготовления разделителя: 1 – разделитель; 2–4 – части технологической оснастки; 5, 6 – слои препрега; 7 – вкладыш из термостойкой резины; 8 – «косое» соединение фрагментов выкладки



Рис. 9. Внешний вид разделителя кольцевой пустотелой формы



Рис. 10. Внешний вид нижней и верхней части «улитки»

Детали частей «улитки» ПЗУ, изготовленные формованием из препрегов углепластика и органопластика и отвечающие всем необходимым требованиям, показаны на рис. 10.

Заключения

Отработанная технология многофрагментного формования позволяет изготавливать высоконагруженные криволинейные детали сложной формы из ПКМ, отвечающие всем предъявляемым конструкторской документацией требованиям. Детали выполнены из углепластиков с необходимыми характеристиками жесткости и температурной размерной стабильности при сохранении высоких показателей прочности, что по условиям эксплуатации обеспечивает неизменность геометрических размеров при больших знакопеременных силовых и температурных нагрузках [16]. Изготовленные детали прошли все предусмотренные испытания, в том числе и на оборудовании ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, при которых подтверждено их соответствие требованиям технического задания и конструкторской документации. Детали использованы для сборки ПЗУ, показавшего высокую эффективность в работе. По результатам выполненных исследований разработана официальная нормативная технологическая документация в соответствии с государственными стандартами.

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.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 556 с.
3. Гардымов Г.П., Мешков Е.В., Пчелинцев А.В. и др. Композиционные материалы в ракетно-космическом аппаратостроении. СПб.: СпецЛит, 1999. 117 с.
4. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Усачева М.Н., Пурвин К.Э. Технологические особенности изготовления толстостенных деталей из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
5. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиационно-космической техники // *Перспективные материалы*. 2000. № 3. С. 27–36.
6. Ривин Г.Л. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов летательных аппаратов: учеб. пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2000. 39 с.
7. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 58–63. DOI: 1.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
8. Василевич Ю.В., Горелый К.А., Сахоненко В.М. и др. Механика препрегов – расчет изделий из армированных композиционных материалов: в 2 ч. Минск: БНТУ, 2016. Ч. 1. 10 с.
9. Композиционные материалы: справочник /под общ. ред. В.В. Васильева и др. М.: Машиностроение, 1990. 14 с.
10. Крысин В.Н., Крысин М.В. Технологические процессы формования, намотки и склеивания конструкций. М.: Машиностроение, 1989. 78 с.
11. Джур Е.О., Кучма Л.Д., Манько Т.А. и др. Полимерные композиционные материалы в ракетно-космической технике. Киев: Вища освіта, 2003. 278 с.
12. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. № 7–8. С. 54–58.
13. Гуляева А.Г., Курносов А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
14. Гуляев И.Н., Сафронов А.М., Сатдинов Р.А. Сравнение онлайн- и офлайн-технологий изготовления препрегов и свойств углепластиков // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (109). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-49-57.
15. 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: 20.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
16. Гуляев И.Н., Павловский К.А. Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 3 (121). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.

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. *Polymer composite materials: structure, properties, technology*. Ed. A.A. Berlin. St. Petersburg: Profession, 2009, 556 p.

3. Gardymov G.P., Meshkov E.V., Pchelintsev A.V et al. *Composite materials in rocket and space apparatus building*. St. Petersburg: SpecLit, 1999, 117 p.
4. Timoshkov P.N., Khrulkov A.V., Usacheva M.N., Purvin K.E. Technological features of the manufacture of thick-walled parts of the PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 07. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: April, 20 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
5. Kablov E.N. The main directions of development of materials for aerospace technology. *Perspektivnye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
6. Rivin G.L. *Repair of structures from polymer composite materials of aircraft*. Ulyanovsk: UlGTU, 2000, 39 p.
7. Zhelezina G.F., Solovyeva N.A., Makrushin K.V., Rysin L.S. Polymer composite materials for manufacturing engine air particle separation of advanced helicopter engine. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
8. Vasilevich Yu.V., Gorely K.A., Sakhonenko V.M. et al. *Mechanics of prepregs – calculation of products from reinforced composite materials*: in 2 parts. Minsk: BNTU, 2016, part 1, 10 p.
9. *Composite materials*: directory. Ed. V.V. Vasilyeva et al. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 14 p.
10. Krysin V.N., Krysin M.V. *Technological processes of forming, winding and gluing structures*. Moscow: Mashinostroenie, 1989, 78 p.
11. Dzhur E.O., Kuchma L.D., Manko T.A. et al. *Polymer composite materials in rocket and space technology*. Kyiv: Vishcha osvita, 2003, 278 p.
12. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
13. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
14. Gulyaev I.N., Safronov A.M., Satdinov R.A. Comparison online and offline of prepregs manufacturing technologies and properties of carbon fiber plastics. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-49-57.
15. 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: April 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-6-38-44.
16. Gulyaev I.N., Pavlovskiy K.A. High modulus carbon plastics for civil aviation equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April, 20 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.

Информация об авторах

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник УНТЦ, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Баранников Александр Александрович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Железина Галина Федоровна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Evgeny A. Veshkin, Head of USTC, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Konstantin V. Makrushin, Lead Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina F. Zhelezina, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.06.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.07.2023.
The article was submitted 30.06.2023; approved and accepted for publication after reviewing 04.07.2023.

Научная статья

УДК 661.183.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-69-78

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$,
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ***Ю.Е. Лебедева¹, Н.Е. Щеголева¹, М.В. Турченко¹, Т.М. Волобуева¹*

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

Аннотация. Выявлено влияние углеродсодержащих компонентов на синтез боросиликатной системы золь-гель методом. Исследованы влияние природы (уголь, крахмал, сахар) и количества углеродсодержащего компонента на время гелеобразования, поведение геля при термообработке и сохранение в нем углерода. Время гелеобразования составило 20; 312 и 2 ч для зольных систем $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с крахмалом, сахаром и углем с крахмалом соответственно. Максимальное количество углерода содержал гель, в исходный раствор которого добавляли тонкоизмельченный уголь, а затем растворенный в воде и кислоте крахмал (24 %).

Ключевые слова: боросиликатная система, золь-гель технология, углерод, крахмал, сахар, модифицирование

Для цитирования: Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Турченко М.В., Волобуева Т.М. Влияние модифицирующих добавок на свойства материалов системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-69-78.

Scientific article

**MODIFYING ADDITIVES INFLUENCE
ON THE PROPERTIES OF $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ SYSTEM MATERIALS
PRODUCED BY SOL-GEL METHOD***Yu.E. Lebedeva¹, N.E. Shchegoleva¹, M.V. Turchenko¹, T.M. Volobueva¹*

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 revealed the features of the influence of carbon-containing components on the synthesis of the borosilicate system by the sol-gel method. The influence of the nature (coal, starch, sugar) and the amount of the carbon-containing component on the gelation time, the behavior of the gel during the drying process and the retention of carbon in it were studied. The gelation time was 20; 312 and 2 hours for the sols of the $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ system with starch, sugar and coal with starch, respectively. The gel with finely divided coal and dissolved in water and acid starch contained a maximal amount of carbon (24 %).

Keywords: borosilicate system, sol-gel technology, carbon, starch, sugar, modification

For citation: Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Turchenko M.V., Volobueva T.M. Modifying additives influence on the properties of $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ system materials produced by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-69-78.

Введение

Приоритетной задачей современного материаловедения, обеспечивающей достижение прогнозных показателей технологического развития российской экономики в сфере создания новых поколений изделий перспективной техники, является разработка композиционных материалов с широким диапазоном свойств, отвечающих требованиям конкретного потребителя. Функциональные композиционные структуры на основе силикатных, оксидных, карбидных систем, керамики, стеклокерамики относятся к наиболее перспективным материалам, обладающим необходимыми свойствами и отличающимися высокой технологичностью и экономичностью [1–12]. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к увеличению объемов и расширению областей применения этих материалов путем создания новых видов с повышенными функциональными характеристиками (механическая прочность и трещиностойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость, пьезоэлектрические характеристики) на основе новых технологий (золь-гель технология, наноструктурирование, топохимический синтез и т. д.).

При золь-гель процессе твердые материалы переходят в коллоидное состояние, занимающее промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими смесями. Золь представляет собой коллоидное состояние твердого вещества в избытке жидкости, его можно рассматривать как нанодисперсную систему с частицами размером от 1 до 100 нм. Гель – это коллоидное состояние жидкости, диспергированной в большом количестве твердого вещества. На всех этапах золь-гель технологии основным химическим процессом является жидкостная поликонденсация, в результате которой образуется зародышевый золь, происходит рост его частиц. Кинетика поликонденсации описывает образование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым определяя влияние начальных условий на свойства гелей и структуру конечных материалов. При получении кремнеземсодержащих золь-гелей поликонденсация обусловлена присутствием силанольных групп, которые при определенных условиях переходят в силоксановые. Характерная особенность гидрозолей кремнезема – это способность к гелеобразованию, т. е. переходу от свободнодисперсной системы к связнодисперсной.

При золь-гель технологии гелеобразование происходит в оптимальных условиях, позволяющих эффективно управлять свойствами конечного продукта, энергетическими затратами и производительностью процесса. Такой подход в сочетании с последующей термообработкой продуктов реакции лежит в основе многих современных технологий производства волокнистых материалов, световодов, стекол, покрытий, керамических мембран, пленок, изоляционных материалов, катализаторов и адсорбентов, термо- и звукоизоляционных материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов [13, 14].

Наиболее распространены следующие методы золь-гель технологии:

- гидролиз соли металла при повышенных температурах;
- частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля;
- полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка с образованием стабильного гидрозоля;
- гидролиз металлоорганических соединений (в частности, алкоксидов).

Синтез нанодисперсных частиц в жидкой дисперсионной среде основан на смешивании растворов солей или алкоксидов, обладающих достаточно высокой растворимостью, и образовании малорастворимых соединений в ходе химической реакции. Такими реакциями могут быть реакции обмена, восстановления, окисления, гидролиза и т. д. В основе синтеза лежит процесс гидролитической поликонденсации ионов

с образованием полиядерных гидроксокомплексов. Их дальнейшая агрегация в рамках нуклеационного процесса фазообразования приводит к формированию зародышей и появлению первичных частиц чрезвычайно малых размеров и с несовершенной (как правило, аморфной) структурой, являющейся метастабильной. В результате процессов старения в нанодисперсной системе образуется золь, гель или осадок. Изменение условий осаждения (температуры, уровня pH среды, соотношения и концентрации компонентов и т. д.) позволяет в широких пределах эффективно регулировать фазовый состав, размер и форму образующихся наночастиц [15].

Гели кремнезема можно получать из водных растворов кремниевых кислот или на основе золь с предварительно выращенными частицами, имеющими достаточно плотную (конденсированную) структуру твердой фазы. Золь-гель технология позволяет производить как монолитные материалы (например, стекла), так и высокодисперсные порошки, обладающие пористой структурой.

Для некоторых материалов на рис. 1 указаны основные технологические стадии и их параметры.



Рис. 1. Технологическая схема получения стекла, стекловолокна и стеклопокрытия

Получение синтетических продуктов по алкокситехнологии основано на свойстве алкоксидов некоторых металлов подвергаться частичному или полному гидролизу с последующей конденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. Алкоксиды металлов имеют различный состав, выраженный формулой $\text{Me}(\text{OR})_n$, где R – алкильная группа, например CH_3 –, C_2H_5 – и C_3H_7 –. Необходимым условием получения однородного материала является полная растворимость алкоксидов в смеси спирта (или другого растворителя) и воды.

При получении золь в системе SiO_2 – B_2O_3 традиционно в качестве исходного кремнийсодержащего компонента используют тетраэтоксисилан (ТЭОС). Это обусловлено тем, что система $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – H_2O имеет большую зону нерастворимости по сравнению с системой $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ – CH_3OH – H_2O . В результате гидролиз в первой системе проходит менее интенсивно.

Особое внимание следует уделять выбору борсодержащего компонента и растворителей. Бор можно вводить в виде борной кислоты, а также алкоксидов – триметилбора $B(OCH_3)_3$ или триэтоксидора $B(OC_2H_5)_3$. Однако алкоксиды бора обладают большой гидролитической способностью, они быстро гидролизуются даже при взаимодействии с влагой воздуха. Так, высокая склонность трибутилбората к гидролизу не позволяет получать устойчивый раствор. В связи с этим во многих работах, посвященных синтезу продуктов в системе $SiO_2-B_2O_3$ [16–18], содержащий бор алкоксид добавляют через 3–4 ч после приготовления кремнийсодержащей части раствора и прохождения в ней реакции гидролиза. После добавления алкоксида бора для гомогенизации раствора требуется тщательное и достаточно продолжительное перемешивание. При использовании борной кислоты следует учитывать ее низкую растворимость в воде при комнатной температуре.

Одним из важных параметров приготовления растворов является выбор отношения воды к алкоксидам. Экспериментально установлено, что при получении волокна и пленок отношение должно быть <4 , в этом случае исходный гель будет иметь линейную малоразветвленную структуру. Для получения монолитных стекол отношение должно быть >4 , что позволяет достичь прочной каркасной структуры. Однако существуют граничные условия: при отношении $<0,5$ гидролиз идет очень медленно, при отношении >20 растворимость алкоксидов снижается. При синтезе кварцевого стекла установлено, что отношение воды к алкоксидам влияет на скорость и полноту процессов гидролиза и гелеобразования. Так, в зависимости от содержания воды время гелеобразования менялось с 12 ч при отношении $H_2O/TЭОС$, равном 20, до 2 мес при отношении, равном 1 [15].

Благодаря уникальным свойствам стекол системы $SiO_2-B_2O_3$ их синтезу, в частности золь-гель методом, посвящено достаточно много публикаций [16–18]. Первая из них относится к 1970-м годам [19]. Но интерес к этой системе и системам, содержащим бор, не ослабевает до сих пор. Так, в Институте керамики и стекла (Валенсия, Испания) золь-гель методом получены покрытия на основе системы $SiO_2-B_2O_3$ с содержанием оксида бора 10; 20 и 30 % (мольн.) [20]. В качестве прекурсоров применяли триметилборат, ТЭОС и метилтриоксисилан. Покрытие наносили на содоизвестковое стекло и в качестве защитного окислительностойкого покрытия на композит SiC/C . В зависимости от содержания B_2O_3 толщину покрытия варьировали от 0,6 до 1 мкм.

Ксерогели $SiO_2-B_2O_3$, допированные Eu^{3+} , приготовлены золь-гель методом с различным соотношением SiO_2 и B_2O_3 [16]. Методом ИК-спектроскопии изучена структурная эволюция перехода гелей в стекло. Показано, что при низких температурах присутствуют немостикивые связи $B-O$, с повышением температуры образуются связи $Si-O-B$, трехмерные связи появляются при температуре до 500 °С.

Золь-гель методом получали боросиликатные тонкие пленки, допированные ионами Tb^{+3} [17]. Многослойные покрытия наносили последовательным погружением стекловидной подложки в растворы. Послойность осаждения обуславливалась различными скоростями гидролиза алкоксидов кремния и бора. Изучены два раствора. Первый раствор содержал по 0,07 моля ТЭОС и этанола. В раствор вводили нитрат тербия, растворенный в минимальном количестве воды (0,6 моля). Второй раствор содержал 0,1 моля триэтилбората. Слои наносили по определенной компьютерной программе в следующей последовательности: силикатный–боратный–силикатный. После нанесения каждого слоя проводили термообработку при температуре 550 °С в течение 5 мин на воздухе ламповым нагревателем. После нанесения первого слоя формировалась пористая стекловидная SiO_2 -содержащая пленка, которая пропитывалась раствором триэтилбората. После обжига силикатных и боратных золь-гель стекловидных слоев образовывался боросиликатный каркас, допированный ионами тербия.

Низкотемпературным методом синтезировали бесвинцовую глазурь в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [18]. Тугоплавкие компоненты Al_2O_3 и SiO_2 вводили через алкоксиды – ТЭОС и бутоксид алюминия. Гомогенный гель получали гидролизом раствора, содержащего 5 молей воды на 1 моль алкоксидов, смеси этанола и бутанола в качестве растворителей и соляную кислоту в качестве катализатора ($\text{pH} = 3$). Остальные сырьевые компоненты вводили в гелевое покрытие. Исследование показало, что глазурное покрытие было аморфным, гомогенным. Температура плавления глазури снижалась на 30–130 °С.

Керамические материалы на основе карбида кремния отличаются тем, что при высоких температурах в процессе взаимодействия с кислородом окружающей среды на поверхности изделия образуется пластичный слой стеклофазы оксида кремния, в значительной мере замедляющий взаимодействие материала с кислородом. Однако при эксплуатации изделия в защитной пленке могут образовываться микротрещины вследствие разницы температурного коэффициента линейного расширения карбидокремневой основы и защитного слоя, а также частичной его кристобалитизации. Все это ухудшает эксплуатационные характеристики изделий. В связи с этим состав керамоматричного композита типа $\text{SiC}-\text{SiC}$ должен быть самозалечивающимся. Одним из способов самозалечивания микротрещин может быть образование при высоких температурах пластичных стеклофаз в системе $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ [9].

Цель данной работы – исследование влияния модифицирующих углеродсодержащих добавок на свойства и процессы фазообразования золь-прекурсоров системы $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, перспективных для применения в керамических композиционных материалах на основе SiC .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

Материалы и методы

В системе $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ в качестве базового выбран состав, содержащий 10 % (мольн.) B_2O_3 и 90 % (мольн.) SiO_2 . Золи синтезировали методом, основанным на гидролизе и поликондсации алкоксида кремния. Учитывая высокую скорость гидролиза алкоксидов, в качестве борсодержащего компонента применяли борную кислоту. В качестве растворителя использовали этанол, катализатора процесса – соляную кислоту. Характеристика сырьевых компонентов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика компонентов

Компонент	Формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Борная кислота	H_3BO_3	61,83	1,435	–	185
Тетраэтоксисилан	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	0,935	167,5	–82,5
Соляная кислота	HCl	36,5	1,184	61	–17
Вода	H_2O	18,01	1,000	100	–
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,806	78,3	–14,1

Последовательность приготовления растворов: борную кислоту растворяли при перемешивании в воде, нагретой до температуры не более 100 °С, до полного растворения; отдельно готовили раствор ТЭОС, воды, спирта и соляной кислоты; растворы

смешивали; вносили предварительно подготовленную углеродсодержащую добавку. Исследовано три вида углеродсодержащих добавок, которые готовили следующим образом:

- крахмал предварительно растворяли в воде и соляной кислоте (состав 1);
- сахар растворяли в воде (состав 2);
- измельченный до тонкодисперсного состояния уголь добавляли в раствор, интенсивно перемешивали и затем добавляли крахмал, предварительно растворенный в воде и соляной кислоте (состав 3).

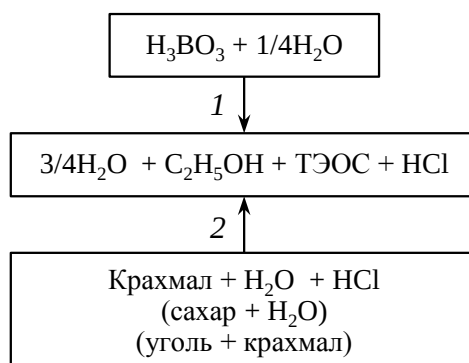


Рис. 2. Схема приготовления растворов системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с модифицирующими добавками

Таблица 2

Состав и количество добавок (на 100 г золя)

Компонент	Масса компонента, г, в составе		
	1	2	3
Крахмал	0,3	–	1
Сахар	–	1,6	–
Уголь	–	–	1

Схема приготовления растворов приведена на рис. 2, состав и количество углеродсодержащих добавок в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Золь системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с крахмалом был однородным, опалесцирующим. Время гелеобразования составило 20 ч. Гель немного растрескался после термообработки (рис. 3).

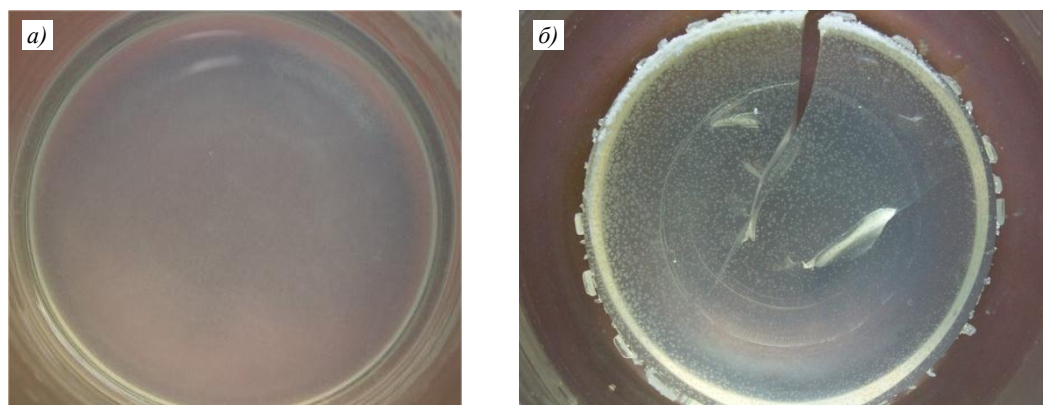


Рис. 3. Внешний вид золя (а) и геля (б) системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с крахмалом

Золь системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с сахаром получился прозрачным. На 10-й день гелеобразования (вязкость практически не изменилась) был подвергнут нагреванию при температуре 80 °С. Время гелеобразования составило 312 ч. Гель растрескался, стал желтого цвета (рис. 4).

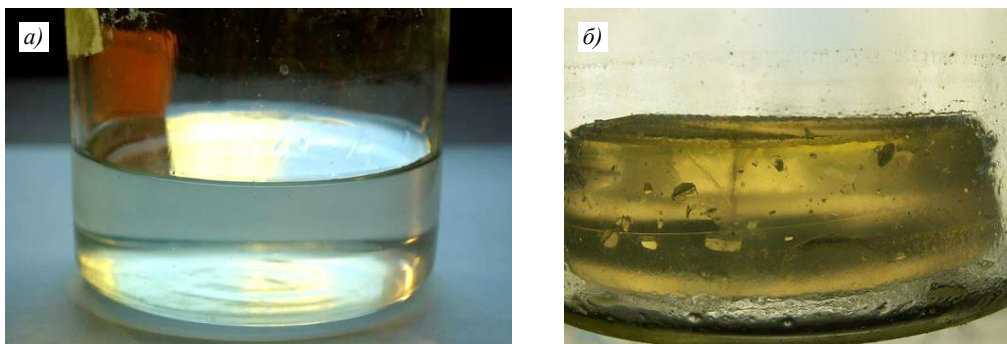


Рис. 4. Внешний вид золя (а) и геля (б) системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с сахаром

Золь системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с углем получился черного цвета. Гель образовался практически сразу – в течение 2 ч (рис. 5).

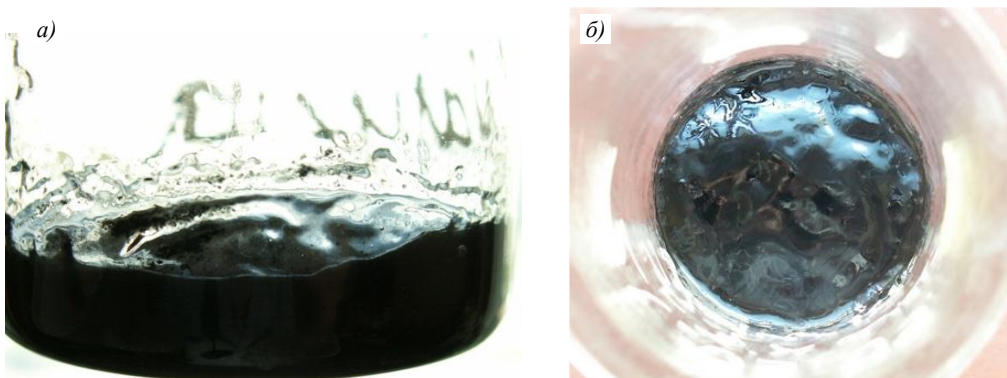


Рис. 5. Внешний вид золя (а) и геля (б) системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с углем

На рис. 6–8 представлен внешний вид термообработанных при температуре 350 °С гелей с модифицирующими добавками, показывающий наличие углерода в составе. Гель с крахмалом был термообработан также при температуре 500 °С (рис. 6, б), в результате чего цвет изменился с черного до янтарного – количество углерода в материале уменьшилось.

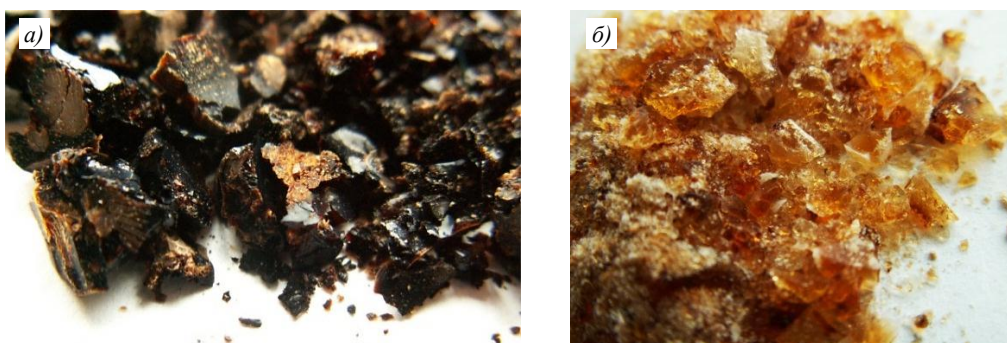


Рис. 6. Внешний вид геля с крахмалом, подвергнутого термообработке при температуре 350 (а) и 500 °С (б)



Рис. 7. Внешний вид термообработанного геля с сахаром (температура термообработки 350 °С)



Рис. 8. Внешний вид термообработанного геля с углем и крахмалом (температура термообработки 350 °С)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что разложение углеродной составляющей происходит в интервале температур 410–720 °С. При этом масса состава 1 уменьшилась на 11 %, состава 2 – на 13 %, состава 3 – на 24 %.

Заключения

Установлено, что природа углеродсодержащего компонента влияет на время гелеобразования, цвет получаемого геля и его поведение при термообработке. Максимальное время гелеобразования отмечено для системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с сахаром. Совместное присутствие крахмала и угля резко повышает склонность к образованию геля. Максимальное количество углерода содержал гель, в исходный раствор которого добавляли тонкоизмельченный уголь, а затем растворенный в воде и кислоте крахмал (24 %).

Список источников

1. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
2. 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.
3. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
4. Воронов В.А., Чайникова А.С., Лебедева Ю.Е., Житнюк С.В. Получение, физико-механические и триботехнические свойства горячепрессованного углерод-керамического композиционного материала на основе карбида кремния // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 03.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.
5. Wang L., Fan S., Sun H. et al. Pressure-less joining of SiCf/SiC composites by $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass: Microstructure and properties // Ceramic International. 2020. Vol. 46. No. 17. P. 27046–27056.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 7–11.
7. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н. Оксидное волокно с покрытием карбида кремния для создания композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.

8. Wang X., Zhao J., Cui E. et al. Nano/microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC}$ ceramic composites incorporating graphene with different sizes // *Materials Science & Engineering A*. 2021. Vol. 812. Art. 141132.
9. Cabot C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment // *Materials Issues for Generation IV Systems*. NATO Science for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics. 2008. P. 351–366.
10. Lee K.N., Fox D.S., Eldridge J.I. et al. Miller Upper temperature limit of Environmental Barrier Coatings based on mullite and BSAS // *Journal of American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. No. 8. P. 1299–1306.
11. Jacobson N.S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments // *Journal of American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. No. 1. P. 2–28.
12. Каблов Е.Н., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Гращенко Д.В., Ковалева В.С., Белянчиков И.О. Синтез, структура и свойства алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной оксидом циркония // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56. № 10. С. 1123–1129.
13. Alhaji A., Shoja Razavi R., Ghasemi A. et al. Modification of Pechini sol–gel process for the synthesis of $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ composite nanopowder using sucrose-mediated technique // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 2541–2548.
14. Zanurin N.A., Johari J., Alias H. et al. Research progress of sol-gel ceramic coating: a review // *Materials today: proceedings*. 2022. Vol. 48. Part 6. P. 1849–1854.
15. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
16. Tonooka K., Shimokawa K., Nishimura O. Preparation and luminescent properties of sol–gel derived $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: Tb glass films // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151. Is. 1–4. P. 105–110.
17. Grandi S., Tomasi C., Cassinelli V. et al. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ xerogels: The problem of boron leaching // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. Vol. 358. Is. 14. P. 1631–1637.
18. Медведев Е.Ф., Минько Н.И. Особенности синтеза в водной среде силикатных и боросиликатных стекломатериалов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 10. С. 156–165.
19. Charles R.J. Metastable immiscibility of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Journal of American Ceramic Society*. 1968. Vol. 51. Issue 1. P. 220–225.
20. Villegas M.A., Aparico M., Duran A. Thick sol-gel coatings based on the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. Vol. 218. P. 146–150.
21. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Sorokin O.Yu. Ceramic materials aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
2. 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.
3. Zhitnyuk S.V. Oxygen-free ceramic materials for the space technics (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
4. Voronov V.A., Chainikova A.S., Lebedeva Yu.E., Zhitnyuk S.V. Production, physico-mechanical and tribotechnical properties of hot-pressed carbon-ceramic composite material on the basis of silicon carbide. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.
5. Wang L., Fan S., Sun H. et al. Pressure-less joining of SiCf/SiC composites by $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass: Microstructure and properties. *Ceramic International*, 2020, vol. 46, no. 17, pp. 27046–27056.
6. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. High-Temperature Structural Composite Materials Based on Glass and Ceramics for Advanced Aircraft Products. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 7–11.

7. Babashov V.G., Varrik N.M., Maksimov V.G., Samorodova O.N. Oxide fiber coated with silicon carbide for producing composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 06, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
8. Wang X., Zhao J., Cui E. et al. Nano/microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC}$ ceramic composites incorporating graphene with different sizes. *Materials Science & Engineering A*, 2021, vol. 812, art. 141132.
9. Cabot C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment. *Materials Issues for Generation IV Systems. NATO Science for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics*, 2008, pp. 351–366.
10. Lee K.N., Fox D.S., Eldrige J.I. et al. Miller Upper temperature limit of Environmental Barrier Coatings based on mullite and BSAS. *Journal of American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, no. 8, pp. 1299–1306.
11. Jacobson N.S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, no. 1, pp. 2–28.
12. Kablov E.N., Chainikova A.S., Shchegoleva N.E., Grashchenkov D.V., Kovaleva V.S., Belyanchikov I.O. Synthesis, structure and properties of aluminosilicate glass ceramics modified with zirconium oxide. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, no. 10, pp. 1123–1129.
13. Alhaji A., Shoja Razavi R., Ghasemi A. et al. Modification of Pechini sol–gel process for the synthesis of $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ composite nanopowder using sucrose-mediated technique. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 2541–2548.
14. Zanurin N.A., Johari J., Alias H. et al. Research progress of sol-gel ceramic coating: a review. *Materials today: proceedings*, 2022, vol. 48, part 6, pp. 1849–1854.
15. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Fundamentals of the sol-gel technology of nanodispersed silica*. Moscow: Akademkniga, 2006, 309 p.
16. Tonooka K., Shimokawa K., Nishimura O. Preparation and luminescent properties of sol–gel derived $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$: Tb glass films. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 151, is. 1–4, pp. 105–110.
17. Grandi S., Tomasi C., Cassinelli V. et al. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ xerogels: The problem of boron leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, is. 14, pp. 1631–1637.
18. Medvedev E.F., Minko N.I. Features of the synthesis of silicate and borosilicate glass materials in an aqueous medium. *Vestnik BSTU im. V.G. Shukhov*, 2016, no. 10, pp. 156–165.
19. Charles R.J. Metastable immiscibility of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of American Ceramic Society*, 1968, vol. 51, is. 1, pp. 220–225.
20. Villegas M.A., Aparico M., Duran A. Thick sol-gel coatings based on the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, vol. 218, pp. 146–150.
21. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

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

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

Турченко Максим Витальевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Волобуева Татьяна Михайловна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Natalya E. Shchegoleva, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Tatiana M. Volobueva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.03.2023.

The article was submitted 23.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 29.03.2023.

Научная статья

УДК 66.017:666.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

М.В. Турченко¹, Ю.Е. Лебедева¹, И.О. Беляченков¹, В.А. Прокофьев¹

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

Аннотация. К основным преимуществам аддитивных технологий (АТ) относят возможность изготовления деталей сложной конфигурации внешнего и внутреннего строения, а также коэффициент использования материала, близкий к единице. Традиционные методы получения изделий из керамических материалов не могут конкурировать по данному показателю с АТ. Рассмотрен принцип метода стереолитографии. Представлены результаты получения керамических изделий различной сложности методом стереолитографии. Описаны методы получения керамической пасты, из которой получают изделия.

Ключевые слова: стереолитография, керамические материалы, аддитивные технологии, 3D-печать, аддитивное производство, фотоотверждаемый полимер

Для цитирования: Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.

Scientific article

OBTAINING OF CERAMIC MATERIALS BY STEREOLITHOGRAPHY METHOD

M.V. Turchenko¹, Yu.E. Lebedeva¹, I.O. Belyachenkov¹, V.A. Prokofiev¹

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

Abstract. The main advantages of additive technologies (AT) include the possibility of obtaining parts of a complex configuration of the external and internal structure, as well as the material utilization factor, which is close to unity. For example, traditional methods for producing products from ceramic materials cannot compete with AT in this parameter. In this review, the principle of the stereolithography method is considered, works are presented, the purpose of which is to obtain ceramic products of varying complexity by stereolithography, a description of the methods for obtaining ceramic paste, from which products are obtained.

Keywords: stereolithography, ceramic materials, additive technologies, 3D printing, additive manufacturing, photocurable polymer

For citation: Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.

Введение

Новые методы получения изделий из керамических материалов набирают все большую популярность. Из всего разнообразия методов самым востребованным является аддитивное производство, когда изделия изготавливают путем послойного наращивания и синтеза объектов [1–3].

К основным преимуществам аддитивных технологий (АТ) относят возможность получения деталей сложной конфигурации не только внешнего, но и внутреннего строения. Кроме того, коэффициент использования материала близок к единице. Традиционные методы получения изделий из керамических материалов не могут конкурировать по данному показателю с АТ [4, 5]. При использовании АТ сокращается цикл получения изделия, поскольку отсутствует необходимость затрачивать большое количество времени и производственных ресурсов на создание литейных форм. При этом не составляет труда быстро изменять конструкцию, форму и размеры детали.

К сожалению, АТ обладают рядом недостатков, среди которых высокая стоимость оборудования, необходимость в высокой квалификации оператора и небольшие объемы производства.

Следует обратить внимание на еще одну ключевую составляющую АТ, применяемых для получения керамических изделий: исходный порошковый материал. Его гранулометрический состав, физико-химические свойства и морфология зачастую определяют характеристики готовой детали. Керамические изделия, полученные с помощью АТ, применяют в отраслях, где предъявляются исключительно высокие требования к свойствам материалов: авиастроение, биомедицина и электроника. Например, получение форм для литья лопаток газотурбинного двигателя, медицинских имплантатов, керамических подложек для электроники [6–8].

В данной статье рассмотрены принципы метода стереолитографии, получение керамической пасты для печати и изготовление керамических изделий различной сложности этим методом.

Метод стереолитографии

Существует множество АТ, позволяющих получать керамические изделия сложной конфигурации: 3D-печать на основе лазерного порошкового формования, наплавка керамики, струйное нанесение, селективное лазерное плавление, селективное лазерное спекание, лазерная стереолитография (SLA).

Методом SLA получают изделия в результате фотополимеризации пасты слой за слоем с использованием ультрафиолетового (УФ) лазерного луча, который засвечивает необходимые участки заданной траектории. Керамическая паста состоит из частиц керамического порошка (Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 и др.) и фотополимерного связующего. После окончания 3D-печати полученную «зеленую» заготовку подвергают отжигу при определенном режиме в зависимости от материала с целью удаления из изделия фотополимерного связующего и последующего спекания.

Согласно данным научного портала ScienceDirect, интерес исследователей со всего мира к методу SLA для получения керамических материалов за последние пять лет (2018–2022 гг.) значительно возрос, что подтверждает увеличившееся в 3 раза количество цитирований «Laser stereolithography of ceramics» в научных статьях (рис. 1).

Лазерная стереолитография – это один из методов непрямого аддитивного производства, используемый для формирования керамических композитов с полимерной матрицей (т. е. «зеленой» керамики) и обеспечивающий высокое разрешение и свободу печати. Помимо преимуществ, следует упомянуть и о некоторых недостатках. Оптические

свойства порошков должны соответствовать свойствам связующего, чтобы обеспечить определенную глубину отверждения. Если порошок будет отражать УФ-излучение, латеральное разрешение отпечатанного среза неизбежно уменьшится. Например, в работе [9] исследована возможность применения метода SLA в аддитивном производстве бесвинцовой пьезокерамики BaTiO_3 . Данный материал сложно использовать в аддитивном производстве вследствие высокого коэффициента рассеяния света в УФ-диапазоне (2,66–2,84). Например, для Al_2O_3 коэффициент находится в пределах 1,79–1,80, для ZrO_2 – в пределах 2,22–2,26. Другим ограничивающим фактором является высокий уровень светопоглощения BaTiO_3 в рабочем диапазоне длин волн лазерного излучения (300–420 нм). В указанном диапазоне керамика из BaTiO_3 поглощает около 70 % света на длине волны ~355 нм, что соответствует типичной длине волны для 3D-принтеров.

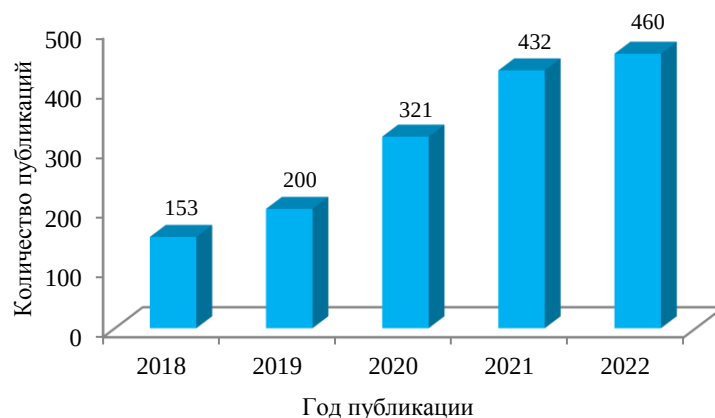


Рис. 1. Количество статей, цитирующих «Laser stereolithography of ceramics» на портале ScienceDirec, по годам их публикаций

Авторы работы [9] подтвердили возможность применения BaTiO_3 в аддитивном производстве, если длина волны превышает 400 нм, а интенсивность света более 25 Дж/см^2 . При исходных параметрах длины волны источника света (355 нм) по результатам анализа (рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия), проведенного после полного цикла термической обработки, выявлены дефекты микро- и макро-структуры заготовок. Подразумевается, что их появление связано с низким объемным наполнением заготовки керамическими частицами. Следует отметить, что при 70 % поглощения света содержание порошка в пасте составляло до 25 % (объемн.).

«Зеленые» заготовки из керамики получают формированием пасты (или суспензии), состоящей из мелкодисперсных порошков, диспергированных в жидкой среде с органическими добавками (т. е. связующими, диспергаторами). После заготовки детали подвергают термической обработке сначала при низких температурах (200–500 °С) для удаления органической части, а затем при более высоких (>1000 °С) для консолидации порошков посредством спекания. Чем мельче частицы порошков, тем легче будет проходить спекание при условии тесного контакта порошков. Близкое расположение частиц друг к другу означает, что их упаковка в суспензии должна быть максимально возможной. Размер частиц и загрузка порошков в сочетании с неправильной формой увеличивают площадь их поверхности и, следовательно, вязкость суспензии. В стереолитографии «сверху вниз» объект растет слой за слоем на строительной платформе, которая постепенно погружается в ванну с керамической пастой. Для того чтобы отвержденный слой повторно покрывался пастой и затвердел для формирования нового слоя, платформа выполняет вертикальное перемещение, двигаясь сначала вниз, а затем

вверх. Когда платформа погружается, свежая суспензия самотеком стекает на ранее отвержденный слой. При хорошем смачивании затвердевшего слоя пастой однородность толщины нового слоя будет зависеть от вязкости суспензии. Это явление связано с реологическим поведением суспензии и площадью поверхности, подлежащей покрытию. Дефекты появляются, когда баланс между значениями поверхностного натяжения не достигается, потому что силы межмолекулярного сцепления жидкой суспензии больше, чем силы сцепления между жидкой суспензией и твердой подложкой (т. е. платформой или предыдущим слоем). Одним из способов решения этих проблем является введение движущейся части (ракеля), которая распределяет пульпу. Такой подход является разновидностью ленточной заливки для нанесения монослоев и позволяет использовать высоковязкие суспензии, но усложняет систему, поскольку необходимо контролировать движущиеся части. Кроме того, необходимо точно настроить реологическое поведение суспензии относительно скорости ракеля, чтобы избежать передачи напряжения сдвига на нижние слои и разрушения уже напечатанного объекта [10].

Получение керамических паст и суспензий для лазерной стереолитографии

В большинстве исследований для получения керамических паст и суспензий методом SLA используют составы, отвечающие следующим требованиям: содержание твердого вещества ≥ 40 % (объемн.) и вязкость ≤ 3 Па·с. Исключением являются работы, в которых применяют высоковязкие керамические суспензии в дифференцированном оборудовании. Авторы работы [11] для изготовления деталей из диоксида циркония с вязкостью ~ 7 Па·с использовали принтер Admaflex 130 (фирма ADMATEC Europe BV, Нидерланды). В этом оборудовании применяется технология ленточной заливки для создания слоев, а его транспортная система позволяет работать с высоковязкими суспензиями. В работах [12, 13] использовали систему Ceramaker 300 (фирма 3D CERAM, Франция) для печати керамических деталей из суспензий вязкостью до 28,2 Па·с. Авторы работ [14, 15] печатали керамические детали из суспензий с твердой загрузкой 50 % (объемн.) и более. Однако они применяли водные суспензии, которые давали отвержденное керамическое сырое тело низкой прочности, что затрудняло постобработку.

С другой стороны, все описанные неводные составы включали мономер HDDA (гександиолдиакрилат), отличающийся низкой вязкостью (~ 9 мПа·с) и способностью создавать шитые сети. Исключением является исследование авторов работы [16], которые использовали монофункциональный полярный мономер с низкой вязкостью 2-гидроксиэтилакрилат (2-HEA) в сочетании со сшивающими агентами HDDA и TMPTA (триметилпропантриакрилат) и показали, что можно получить высоконагруженные суспензии без инертных разбавителей.

Во многих исследованиях [10–25] использовали диспергаторы, а также реакционноспособные акрилатные поверхностно-активные вещества (ПАВ) с хорошим сродством к керамическим частицам, такие как 2-HEA с концевыми гидроксильными группами и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан. Данные ПАВ одновременно способствуют диспергированию частиц в суспензии и повышают механическую стойкость печатной детали. Кроме того, заметное влияние оказывали размер и форма частиц. Исследования показали, что частицы диаметром > 1 мкм минимизируют силы притяжения и снижают вязкость, но они плохо подходят для спекания. Если механическое сопротивление и пористость детали не имеют большого значения, приемлемы и более крупные частицы. Тем не менее отличные результаты также достигнуты для субмикронных частиц с использованием более качественных керамических порошков с малой площадью поверхности (больше сферических частиц).

В работе [17] приведен метод получения керамических паст для изготовления изделия с помощью 3D-принтера, реализующего принцип SLA. Предложен способ получения суспензии, который заключается в диспергировании керамических порошков в отверждаемой ультрафиолетом среде [18]. Данная среда, как правило, состоит из мономеров и фотоактивных компонентов. В качестве альтернативы также можно использовать среду, состоящую из отверждаемой ультрафиолетом смолы в качестве связующего и метанола в качестве растворителя. Следует отметить, что растворитель удаляется с помощью специального испарителя, что приводит к усадке объема осажденного слоя суспензии. Зафиксировано упрочнение керамической суспензии за счет УФ-излучения. Не только крупные керамические частицы заметно снижают скорость реакции фотополимеризации, но и мелкие. Последнее может быть связано с увеличением центров рассеяния [19].

Суспензии, которые используются при получении керамических изделий с помощью 3D-принтера, реализующего принцип стереолитографии, представляют собой пасты как низкой, так и высокой вязкости [20].

Вязкость керамических суспензий уменьшается с повышением температуры. Для суспензий с низким содержанием твердых частиц снижение вязкости в основном связано с уменьшением вязкости среды, которая пропорциональна экспоненциальной функции обратной зависимости температуры в соответствии с соотношением Аррениуса:

$$\eta = A_{\text{exp}}(E_a/RT),$$

где A – константа пропорциональности; E_a – кажущаяся энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Однако из-за высокой чувствительности относительной вязкости к твердой фракции для высоконагруженных суспензий эффект термического разбавления также значителен. Тепловое расширение жидкой среды (мономеров и разбавителей) значительно больше, чем у керамических частиц, что снижает кажущуюся объемную долю твердого наполнителя и вязкость. Авторы работы [21] использовали безразмерное напряжение сдвига τ_r для сравнения суспензий с различной температурой T и радиусом частиц a в уравнении

$$\tau_r = \frac{\eta \dot{\gamma} a^3}{k_b T},$$

где τ_r – напряжение сдвига; η – вязкость; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига (градиент скорости); a – радиус частиц; T – температура; k_b – коэффициент безразмерной регулируемой константы.

Повышение температуры не только снижает вязкость суспензии, но и изменяет ее реологическое поведение. Например, критическое напряжение сдвига увеличивается с повышением температуры, начало утолщения при сдвиге смещается к более высоким скоростям сдвига. Исследовано влияние повышенной температуры на улучшение печатных свойств керамических суспензий. Показано, что за счет повышения температуры можно получать высоконагруженные суспензии с более низкой вязкостью, хотя для этого потребуются принтеры с контролем температуры и смолы без летучих органических компонентов [22].

В работе [23] приведен метод получения светочувствительной керамической суспензии из SiC для быстрой стереолитографии. Из полученной суспензии планировали получать изделия ответственного назначения (подшипники трансмиссии; элементы

аэрокосмического двигателя; оптические зеркала; элементы, используемые в атомной промышленности). Суспензию из SiC получали из частиц порошков SiC, SiO₂ и связующего, подвергаемого фотополимеризации в процессе печати. В качестве связующего использована светочувствительная смола, состоящая из HDDA, TMPTA, диакрилата мономеров. В качестве фотоинициатора использовали 2,4,6-триметилбензоил, диспергатора – полиэтиленгликоль. Компоненты соединяли следующим образом: на первом этапе HDDA, TMPTA, диакрилат равномерно перемешивали для получения светочувствительной смолы, в которую добавляли порошки SiC, SiO₂ крупной и мелкой фракции. Механически перемешивали и равномерно диспергировали до получения суспензии. Перед применением полученную суспензию дегазировали в вакууме. Для того чтобы убедиться в пригодности суспензии для 3D-печати, определяли ее стабильность методом статического осаждения и необходимые параметры (толщину отверждения, усадку и вязкость). Для печати выбирали суспензию с высоким содержанием твердого вещества, низкой седиментацией, большой толщиной отверждения и низкой вязкостью.

Изготовление керамических материалов методом лазерной стереолитографии

В работе [24] исследована возможность получения легкого оптического зеркала с помощью 3D-печати, реализующей принцип SLA. В качестве материала использовали керамическую суспензию из микронных частиц порошка SiC и мономеров смолы HDDA–TMPTA с добавлением спекающих добавок Al₂O₃–Y₂O₃ [25]. Общая загрузка твердой фазы, включая частицы SiC и Al₂O₃–Y₂O₃ в суспензии, составляла 45 % (объемн.), вязкость: 2,1 Па·с при скорости сдвига 30 с⁻¹.

Из керамической суспензии получен образец в виде диска с шестиугольным внутренним заполнением, с тонкой микроструктурой и высокими механическими свойствами после полного цикла изготовления. По разрезу «зеленого» образца было видно, что он имел почти плотную, но слоистую микроструктуру. Явных трещин и пор не наблюдали (рис. 2, а). Полный цикл изготовления изделия включал получение 3D-модели, 3D-печать по методу SLA, выжигание фотополимерного связующего (отжиг), инфильтрацию и пиролиз при температуре 800 °С (рис. 2, б), спекание при температуре 1800 °С (рис. 2, в). Следует отметить, что на каждом из этапов пористость микроструктуры увеличивалась. Это обусловлено миграцией зерен при предварительном спекании за счет высокой температуры и позволяет сделать керамику более плотной. Поскольку для оптического зеркала достигнутой плотности было недостаточно, проведено восемь циклов инфильтрации и пиролиза (рис. 2, г). В результате плотность достигла ~93,5 %, что в свою очередь позволило получить легкое оптическое зеркало. Благодаря использованию метода SLA удалось уменьшить массу изделия на ~40,9 %. На рис. 3 представлены изображения легкого керамического оптического зеркала (с лицевой и оборотной сторон) из карбида кремния на всех этапах получения.

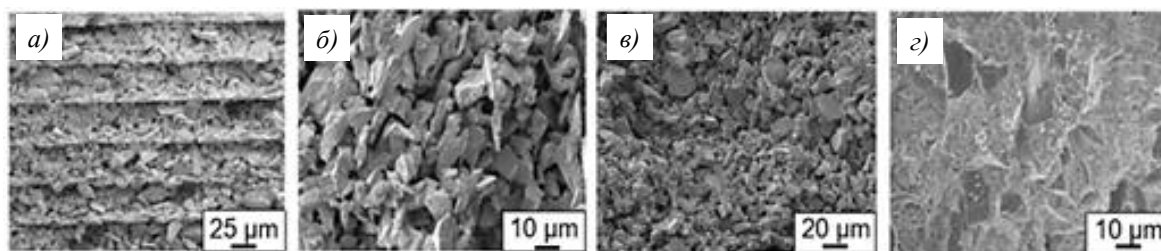


Рис. 2. Микроструктура «зеленого» образца (а), образца после пиролиза (б), после предварительного спекания (в) и финального образца (г)



Рис. 3. Легкое керамическое оптическое зеркало из карбида кремния: а, б – 3D-модель для стереолитографии; в, г – «зеленая» заготовка; д, е – заготовка после пиролиза; ж, з – предварительно спеченное изделие; и, к – конечное изделие

Авторы работы [26] получили стержни из диоксида циркония (ZrO_2) методом SLA. В исследовании применен типовой подход 3D-печати образцов, который заключался в использовании стандартного чередующегося шаблона растрового сканирования по осям x/y . Такой шаблон сканирования позволял уменьшить потенциальное коробление и концентрацию напряжения более эффективно, чем сканирование по отдельным осям x или y . Очевидно, что при том или ином направлении сканирования качество поверхности, механические свойства и микроструктура образцов будут меняться [27]. Для режима сканирования по осям x/y установлены следующие параметры: мощность лазера 300 мВт при длине волны 355 нм, диаметр пятна 35 мкм, скорость лазерного сканирования 5 м/с, глубина отверждения 50 мкм, ширина линии отверждения 80 мкм. «Зеленые» образцы подвергали отжигу при температуре 500 °С в атмосфере азота для удаления органических веществ и спеканию при температуре 1450 °С для достижения необходимых свойств. В качестве материала для получения стрержней использовали керамическую суспензию, состоящую из 50 % (объемн.) диоксида циркония (диаметр частиц 200 нм) и светотверждаемой акриловой смолы.

Оценка качества поверхности полученных образцов показала анизотропный характер шероховатости. Проблема была решена за счет шлифовки поверхностей, после которой шероховатость достигала нанометрового размера. Механические свойства образцов из ZrO_2 , напечатанных по 3D-технологии, сопоставимы со свойствами керамики, полученной традиционными методами: средняя прочность при изгибе 154–182 МПа, вязкость разрушения 6,3 МПа·м, твердость 13,9 ГПа.

Структура границ зерен исследована на горизонтальной и вертикальной поверхности образцов. В обоих направлениях наблюдали однородность распределения кристаллов, которая благоприятно влияет на механические свойства керамики из ZrO_2 . Исследование в полной мере подтверждает возможность использования метода SLA для получения изделий сложной формы из ZrO_2 . Свойства керамики будут соответствовать всем необходимым эксплуатационным требованиям.

Керамические материалы перспективны для изготовления теплонагруженных элементов конструкций наземных и авиационных газотурбинных установок и двигателей. При получении изделий сложной формы лимитирующей стадией процесса является механическая обработка [28–31]. Метод SLA позволяет получать из керамических

материалов изделия сложной конфигурации и с точными размерами без применения механической обработки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32].

Заключения

В данной статье показана возможность получения керамических изделий методом SLA. Спектр используемых материалов, как и возможности самой технологии, велик. Приведенные методы получения керамической суспензии могут быть использованы для изготовления не прототипов, а реальных изделий, к свойствам которых предъявляют жесткие требования. Метод SLA перспективен при получении изделий из керамических паст на основе оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , Zr_2O_3 , TiO_2 и др.), нитридов (Si_3N_4 , AlN и др.), карбидов (SiC , TiC и др.).

Следует отметить и рассмотренные режимы печати, позволяющие облегчить выбор тех или иных параметров, что обеспечит получение бездефектного изделия. Рассмотрен также типовой подход 3D-печати, заключающийся в использовании стандартного чередующегося шаблона растрового сканирования. Показано, что метод стереолитографии позволяет получить изделия, не уступающие по свойствам изделиям, изготовленным традиционными способами, но при этом сокращаются количество циклов и сроки изготовления.

Список источников

1. Scheithauer U., Schwarzer E., Richter H.-J. et al. Thermoplastic 3D Printing – An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2014. Vol. 12. Is. 1. P. 1–6.
2. Zhangwei Ch., Ziyong Li, Junjie Li et al. 3D printing of ceramics: a review // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. P. 661–687.
3. Deckers J., Vleugels J., Kruth J.-P. Additive Manufacturing of Ceramics: a review // *Journal of Ceramic Science Technology*. 2014. Vol. 04. Is. 05. P. 245–260.
4. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технология аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. М.: Техносфера, 2016. 83 с.
5. Круглов Д.В., Павлюкова Н.Л. Преимущества и недостатки аддитивных технологий // *Энергия-2019*. 2019. Т. 4. С. 65–66.
6. Williams C.B. Design and development of a layer-based additive manufacturing process for the realization of metal parts of designed mesostructure: Dissertation. Georgia Institute of Technology, 2008. 390 p.
7. Abouliatim Y., Chartier T., Abelard P. et al. Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka–Munk model // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. Is. 5. P. 919–924.
8. Badev A., Abouliatim Y., Chartier T. et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011. Vol. 222. Is. 1. P. 117–122.
9. Смирнов А.В., Чугунов С.С., Тихонов А.А. Разработка и исследование методов аддитивного производства керамики BaTiO_3 с использованием процессов лазерной стереолитографии // *Перспективные технологии и материалы: материалы науч.-практич. конф. с междунар. участием*. Севастополь: Севастопольский гос. ун-т, 2020. С. 182–185.
10. Santoliquido O., Camerota F., Rosa A. et al. A novel device to simply 3D print bulk green ceramic components by stereolithography employing viscous slurries // *Open Ceramics*. 2021. Vol. 5. P. 100089.

11. Bae C.-J., Halloran J.W. Concentrated suspension-based additive manufacturing – viscosity, packing density, and segregation // *Journal of European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. P. 4299–4306.
12. Xing H., Zou B., Lai Q. et al. Preparation and characterization of UV curable Al_2O_3 suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent // *Powder Technology*. 2018. Vol. 338. P. 153–161.
13. Xing H., Zou B., Liu X. et al. Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing // *Powder Technology*. 2020. Vol. 359. P. 314–322.
14. Griffith M.L., Halloran J.W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography // *Journal of American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79. P. 2601–2608.
15. Wang Z., Huang C., Wang J. et al. Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering // *Ceramic International*. 2019. Vol. 45. P. 3902–3909.
16. Zhang S., Sha N., Zhao Z. Surface modification of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions // *Journal of European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37. P. 1607–1616.
17. Декерс Дж., Влюгелс Дж., Крут Дж.-П. Аддитивное производство керамики: обзор // *Керамическая наука и технология*. 2014. Т. 5. № 4. С. 245–260.
18. Klocke F., Derichs C., Ader C. et al. Investigations on laser sintering of ceramic slurries // *Production Engineering*. 2007. Vol. 1. Is. 3. P. 279–284.
19. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials // *Advanced Engineering Materials*. 2014. Vol. 16. Is. 6. P. 729–754.
20. Tang H.H. Direct laser fusion to form ceramic parts // *Rapid Prototyping Journal*. 2002. Vol. 8. Is. 5. P. 284–289.
21. Krieger I.M., Dougherty T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres // *Transaction of Society of Rheology*. 1959. Vol. 3. P. 137–148.
22. Camargo I.L., Mateus Mota Morais M.M. et al. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 11906–11921.
23. Jie T., Xiaotian G., Haotian Ch. et al. The preparation of SiC ceramic photosensitive slurry for rapid stereolithography // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. Is. 5. P. 10115–10126.
24. Guojiao D., Rujie H., Keqiang Zh. et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror // *Ceramic International*. 2020. Vol. 46. Is. 11. P. 18785–18790.
25. Kihm H., Yang H.S. Design optimization of a 1-m lightweight mirror for a space telescope // *Optical Engineering*. 2013. Vol. 52. Is. 9. P. 1239–1246.
26. Xing H., Zou B., Li Sh. et al. Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO_2 ceramic components by laser scanning stereolithography // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. Is. 18. P. 16340–16347.
27. Sun J., Huang C., Wang J. et al. Mechanical properties and microstructure of $\text{ZrO}_2\text{-TiN-Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics // *Materials Science and Engineering*. 2006. Vol. 416. Is. 1. P. 104–108.
28. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
29. 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.
30. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 8 (68). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
31. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems studied by kems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 908. P. 164575.
32. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Scheithauer U., Schwarzer E., Richter H.-J. et al. Thermoplastic 3D Printing – An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, vol. 12, is. 1, pp. 1–6.
2. Zhangwei Ch., Ziyong Li, Junjie Li et al. 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, pp. 661–687.
3. Deckers J., Vleugels J., Kruth J.-P. Additive Manufacturing of Ceramics: a review. *Journal of Ceramic Science Technology*, 2014, vol. 04, is. 05, pp. 245–260.
4. Gibson J., Rosen D., Stacker B. *Technology of additive manufacturing. 3D printing, rapid prototyping and direct digital manufacturing*. Moscow: Technosfera, 2016, 83 p.
5. Kruglov D.V., Pavlyukova N.L. Advantages and disadvantages of additive technologies. *Energy-2019*, 2019, vol. 4, pp. 65–66.
6. Williams C.B. *Design and development of a layer-based additive manufacturing process for the realization of metal parts of designed mesostructure*: Dissertation. Georgia Institute of Technology, 2008, 390 p.
7. Abouliatim Y., Chartier T., Abelard P. et al. Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka–Munk model. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, is. 5, pp. 919–924.
8. Badev A., Abouliatim Y., Chartier T. et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 222, is. 1, pp. 117–122.
9. Smirnov A.V., Chugunov S.S., Tikhonov A.A. Development and research of methods for additive production of BaTiO₃ ceramics using laser stereolithography processes. *Perspective technologies and materials: materials of scientific and practical. conf. with international participation*. Sevastopol: Sevastopol State Univ., 2020, pp. 182–185.
10. Santoliquido O., Camerota F., Rosa A. et al. A novel device to simply 3D print bulk green ceramic components by stereolithography employing viscous slurries. *Open Ceramics*, 2021, vol. 5, p. 100089.
11. Bae C.-J., Halloran J.W. Concentrated suspension-based additive manufacturing – viscosity, packing density, and segregation. *Journal of European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, pp. 4299–4306.
12. Xing H., Zou B., Lai Q. et al. Preparation and characterization of UV curable Al₂O₃ suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent. *Powder Technology*, 2018, vol. 338, pp. 153–161.
13. Xing H., Zou B., Liu X. et al. Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing. *Powder Technology*, 2020, vol. 359, pp. 314–322.
14. Griffith M.L., Halloran J.W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography. *Journal of American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 2601–2608.
15. Wang Z., Huang C., Wang J. et al. Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering. *Ceramic International*, 2019, vol. 45, pp. 3902–3909.
16. Zhang S., Sha N., Zhao Z. Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions. *Journal of European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, pp. 1607–1616.
17. Deckers J., Wluegels J., Root J.-P. Additive manufacturing of ceramics: a review. *Ceramic Science and Technology*, 2014, vol. 5, no. 4, pp. 245–260.
18. Klocke F., Derichs C., Ader C. et al. Investigations on laser sintering of ceramic slurries. *Production Engineering*, 2007, vol. 1, is. 3, pp. 279–284.
19. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials. *Advanced Engineering Materials*, 2014, vol. 16, is. 6, pp. 729–754.
20. Tang H.H. Direct laser fusion to form ceramic parts. *Rapid Prototyping Journal*, 2002, vol. 8, is. 5, pp. 284–289.
21. Krieger I.M., Dougherty T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transaction of Society of Rheology*, 1959, vol. 3, pp. 137–148.

22. Camargo I.L., Mateus Mota Morais M.M. et al. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 11906–11921.
23. Jie T., Xiaotian G., Haotian Ch. et al. The preparation of SiC ceramic photosensitive slurry for rapid stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, is. 5, pp. 10115–10126.
24. Guojiao D., Rujie H., Keqiang Zh. et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror. *Ceramic International*, 2020, vol. 46, is. 11, pp. 18785–18790.
25. Kihm H., Yang H.S. Design optimization of a 1-m lightweight mirror for a space telescope. *Optical Engineering*, 2013, vol. 52, is. 9, pp. 1239–1246.
26. Xing H., Zou B., Li Sh. et al. Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO₂ ceramic components by laser scanning stereolithography. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, is. 18, pp. 16340–16347.
27. Sun J., Huang C., Wang J. et al. Mechanical properties and microstructure of ZrO₂–TiN–Al₂O₃ composite ceramics. *Materials Science and Engineering*, 2006, vol. 416, is. 1, pp. 104–108.
28. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Sorokin O.Yu. Ceramic materials aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
29. 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.
30. Zhitnyuk S.V. Oxygen-free ceramic materials for the space technics (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
31. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd₂O₃–ZrO₂ and Gd₂O₃–HfO₂ systems studied by kems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 908, pp. 164575.
32. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Турченко Максим Витальевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Беляченков Иван Олегович, начальник участка, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Прокофьев Владимир Алексеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Ivan O. Belyachenkov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir A. Prokofev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.04.2023.

The article was submitted 23.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 03.04.2023.

Научная статья

УДК 669.058

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-90-100

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭРОЗИОННО-КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТИТАНОВЫХ МОНОКОЛЕС ВЕРТОЛЕТНЫХ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Д.А. Александров¹, О.Н. Доронин¹, П.Л. Журавлева¹, А.С. Бенклян¹

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

Аннотация. Исследованы эрозионно-коррозионностойкие покрытия, применимые для защиты моноколес компрессора газотурбинных двигателей из титановых сплавов. Изучены свойства перспективных систем ионно-плазменных покрытий: TiN–CrN, TiN/Ti/TiN, (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN. Проведены испытания на эрозионную и коррозионную стойкость, исследования остаточных напряжений в покрытии, испытания на многоцикловую усталость и металлографические исследования. Установлено влияние толщины и конструкции покрытий на эрозионную и коррозионную стойкость титановых сплавов, предел выносливости.

Ключевые слова: эрозионная стойкость, остаточные напряжения, ионно-плазменные покрытия, нитрид титана, многослойные покрытия

Для цитирования: Александров Д.А., Доронин О.Н., Журавлева П.Л., Бенклян А.С. Исследование эрозионно-коррозионностойких покрытий для защиты титановых моноколес вертолетных газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-90-100.

Scientific article

THE RESEARCH OF EROSION-CORROSION-RESISTANT COATINGS FOR PROTECTION OF TITANIUM IMPELLERS FOR HELICOPTER GAS-TURBINE ENGINE

D.A. Aleksandrov¹, O.N. Doronin¹, P.L. Zhuravleva¹, A.S. Benklyan¹

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 erosion-corrosion-resistant coatings applicable to protect impellers of a gas-turbine engine compressor made of titanium alloys are studied. The properties of promising systems of ion-plasma coatings are studied: (TiN–CrN), TiN/Ti/TiN, (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN. Erosion and corrosion resistance tests were carried out, residual stresses in the coating were investigated, high-cycle fatigue tests and metallographic studies were carried out. The influence of the thickness and design of coatings on the erosion and corrosion resistance of titanium alloys, the endurance limit has been established.

Keywords: erosion resistance, residual stresses, ion-plasma coatings, titanium nitride, multi-layer coatings

For citation: Aleksandrov D.A., Doronin O.N., Zhuravleva P.L., Benklyan A.S. The research of erosion-corrosion-resistant coatings for protection of titanium impellers for helicopter gas-turbine engine. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-90-100.

Введение

Эксплуатация воздушных судов в различных климатических условиях сопровождается рядом неблагоприятных факторов: пылевоздушной эрозией, воздействием коррозионной среды во влажном или морском климате. С точки зрения снижения массы газотурбинных двигателей (ГТД) перспективным направлением является широкое использование титановых сплавов для изготовления ответственных деталей горячего тракта – лопаток компрессора высокого давления. Для их защиты от неблагоприятных факторов, возникающих при эксплуатации, применяют универсальные эрозионно-коррозионностойкие (ЭК) ионно-плазменные покрытия [1, 2].

Основными разработчиками таких покрытий являются: MDS-Prad (Канада), General Electric Company (США), MTU Aeroengine (Германия), НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (Россия), АО «НПЦ Уралавиапестехнология» (Россия). Работы в этой области также проводят в Китае и Японии.

По своей конструкции ЭК-покрытия могут быть различными: многослойные (в том числе с нанослоями), сочетающие эрозионностойкие и коррозионностойкие слои; монослойные гетероструктуры на основе нитридов титана; композиционные. Недостатком перечисленных технологий, несмотря на высокие показатели эрозионной и коррозионной стойкости, является невозможность осаждения покрытий на крупногабаритные детали ГТД (свыше 180 мм в высоту и 100 мм в ширину).

Немаловажным аспектом в области исследований является укрупнение узлов компрессора ГТД, т. е. переход от конструкции «диск + рабочие лопатки» к конструкции «моноколесо типа «блиск» (в том числе центробежный компрессор-импеллер)». Использование импеллера в малогабаритном вертолетном двигателе или двигателе беспилотного летательного аппарата имеет явные преимущества, поскольку позволяет добиться такой же компрессии воздуха, как и многоступенчатый компрессор той же мощности, при гораздо меньших габаритах. С учетом большого размера блисков или импеллеров (>280 мм), а также сложности конструкции (закрывающейся в наличии больших зон перекрытия для осаждаемых покрытий при использовании классических испарителей и приводов деталей) необходимо помимо оборудования с объемной рабочей камерой применять усовершенствованные приводы вращения деталей и источники с протяженной зоной испарения.

В России существует большой задел в области разработки технологий нанесения и материалов ЭК-покрытий для ответственных компонентов компрессора авиационных (вертолетных) ГТД и автоматизированного оборудования для их получения. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ накоплен значительный опыт в разработке защитных покрытий для деталей и узлов трения современных ГТД. Большинство технологий высокотемпературного осаждения ионно-вакуумных покрытий разработано для установок МАП, включая установку МАП-3 с возможностью подачи потока высокоэнергетических газовых ионов через имплантор (ускоритель) в процессе формирования покрытий (так называемое ассистированное осаждение). Например, ионно-вакуумное покрытие TiN–CrN, наносимое с использованием ассистирования ионами аргона на установке МАП-3, имеет высокую эрозионную и коррозионную стойкость на титановых сплавах и стали [3, 4]. Анализ научно-технических литературных источников [5–9] также подтвердил, что применение композиционных покрытий, сочетающих монослой нитридов, нанослой (до 100 мкм) и промежуточные микронные слои, улучшает адгезию покрытия к основе. С учетом высокой чувствительности титановых сплавов к образованию на поверхности трещин усталости важное значение при конструировании покрытия имеет подбор слоев, коэффициент линейного теплового расширения которых позволит сформировать на границе подложки с покрытием приемлемый уровень

остаточных напряжений – до 1,5 ГПа [10]. Конструкция покрытия с правильно подобранной толщиной обеспечит повышение эрозионной стойкости, сохранит механические характеристики титановой основы.

Существенным вопросом является обеспечение коррозионной стойкости титановых сплавов. Известно, что титан обладает высокой стойкостью к коррозии и при отсутствии нагревов (при естественной температуре окружающей среды) не разрушается под воздействием природных факторов. Между тем при эксплуатации ГТД в условиях приморского и морского климата на поверхности титановых лопаток образуются солевые отложения (корка). Во время работы двигателя титановая лопатка компрессора испытывает виброусталостные нагрузки при температуре порядка 350–500 °С (в зависимости от ступени компрессора и сплава). Солевая корка создает трещины усталости, образующиеся под действием растягивающих напряжений [11, 12]. Данный процесс характеризуется как горячая солевая коррозия титановых сплавов под напряжением. Для нивелирования процесса к ЭК-покрытиям следует предъявлять особые требования, заключающиеся в противодействии механизму трещинообразования на поверхности самого сплава.

Повышения стойкости к пылевоздушной эрозии и горячесолевой коррозии ЭК-покрытий на титановых сплавах можно добиться за счет применения покрытий гетерогенных структур на основе нитридов (сложных нитридов с добавлением Al, Cr, V); асстирования газовыми ионами, в частности Ag и N; использования наноструктурных систем с чередующимися твердым эрозионностойким и мягким коррозионностойким слоями, барьерных (промежуточных) слоев; комбинирования различных способов нанесения.

Материалы и методы

Эрозионно-коррозионностойкие покрытия для повышения функциональных свойств титановых моноколес компрессора вертолетных ГТД наносили на установке роторного типа МАП-5 (оборудование НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ).

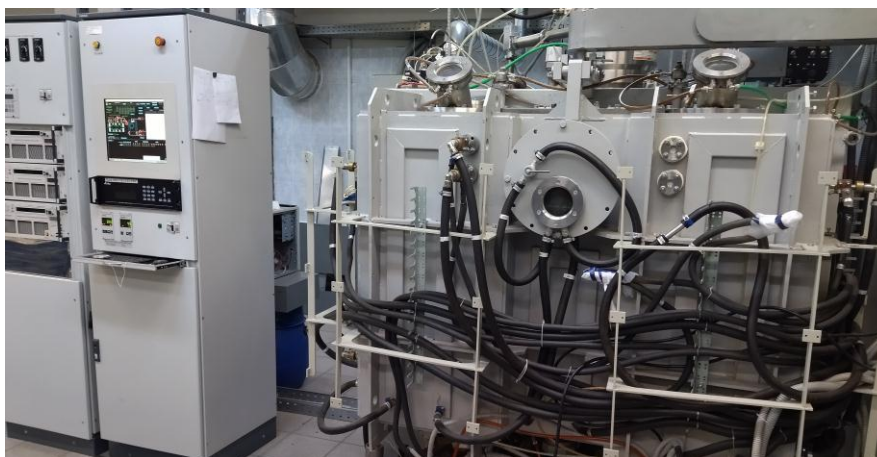


Рис. 1. Внешний вид установки МАП-5

Установка (рис. 1) имеет четыре испарителя, расположенных двумя парами oppositely друг другу для обеспечения более высокой скорости осаждения на крупногабаритные детали (блиски, моноколеса, блинги). Привод вращения детали расположен в центре и позволяет перемещать покрываемую деталь поочередно между двумя парами катодов. Составы катодов, использованных для нанесения покрытий на образцы из титановых сплавов, указаны в табл. 1.

Таблица 1

Катоды, используемые для нанесения покрытия

Сплав для покрытия	Химический состав
X99H4	99 % Cr
BT1-0	99 % Ti
Ti–Al–Cr	Более 65 % Ti, остальное Al и Cr

Для исследования ЭК-покрытий, обеспечивающих защиту моноколес из титановых сплавов, выбраны следующие составы: комбинированное покрытие на основе монокристалла титана с промежуточным металлическим слоем TiN/Ti/TiN; наноструктурные покрытия TiN–CrN и Ti–Al–Cr–N–TiN, состоящие из слоев нитридов толщиной <100 нм; комбинированное покрытие (Ti–Al–Cr–N–TiN)–TiN. В качестве основы использовали круглые образцы из сплавов на основе титана марок BT8M-1 и BT25Y.

Толщину исследуемых покрытий варьировали от 5 до 20 мкм. Необходимость такого подхода обусловлена чувствительностью титановых сплавов к состоянию поверхности при знакопеременных нагрузках – наличию концентраторов, упрочнения и т. д. При формировании покрытия изменяется структурно-фазовое состояние поверхности, поэтому толщина и состав покрытия влияют на предел выносливости. Испытания на стойкость к газоабразивному износу (пылевоздушной эрозии) проводили на эрозионном стенде по методике НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в течение трех циклов при давлении воздуха 3 ат (0,3 МПа). Использовали кварцевый песок средней фракции 300–350 мкм. Испытания проводили при двух углах атаки пылевоздушного потока на образец: 70 и 20 градусов, что имитирует прямой и касательный удар соответственно.

Сравнительные испытания на коррозионную стойкость образцов титановых сплавов с ЭК-покрытиями проводили по методике испытаний на горячесолевую коррозию. Методика заключается в нанесении на гальтальные образцы, используемые для испытаний на длительную прочность, солевой корки NaCl толщиной 50 мкм. Образцы испытывали при нагружении, соответствующем пределу прочности титановых сплавов на базе 100 ч. Оценку проводили по числу пройденных часов до разрушения в сравнении с образцами без покрытия.

Микроструктуру исследовали методами оптической металлографии при увеличении до $\times 1000$ на оптическом микроскопе Olympus GX 51. Образцы для металлографических исследований вырезали в направлении, перпендикулярном поверхности. Исследования с применением метода рентгеновской дифракции проведены на дифрактометре Empyrean в монокроматическом Cu K-излучении при длине волны $\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10}$ м. Остаточные напряжения определены методом $\sin^2\psi$, выбраны рентгеновская линия (511) в диапазоне 138–145 градусов/ 2θ (при шаге 2θ , равном 0,016 градуса), продолжительность набора импульсов 40 с. Величина модуля упругости составляет 250 ГПа.

Испытания на многоцикловую усталость (МнЦУ) проводили по ГОСТ 25.502–79 при температуре 500 °С и нагружении 480 МПа на базе $2 \cdot 10^7$ циклов.

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

Результаты и обсуждение

Для оценки качества и определения толщины нанесенных на титановые сплавы покрытий выбранных составов исследована микроструктура поперечных шлифов. В качестве примера на рис. 2 приведена микроструктура двух покрытий: TiN/Ti/TiN и

(TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN. Покрытия имеют равномерную толщину, составляющую ~20 мкм. Наблюдается некоторое количество микрокапельной фракции. В покрытии TiN/Ti/TiN определен промежуточный титановый слой, в покрытии (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN – двухслойная структура с верхним слоем TiN и подслоем TiN–Ti–Al–Cr–N.

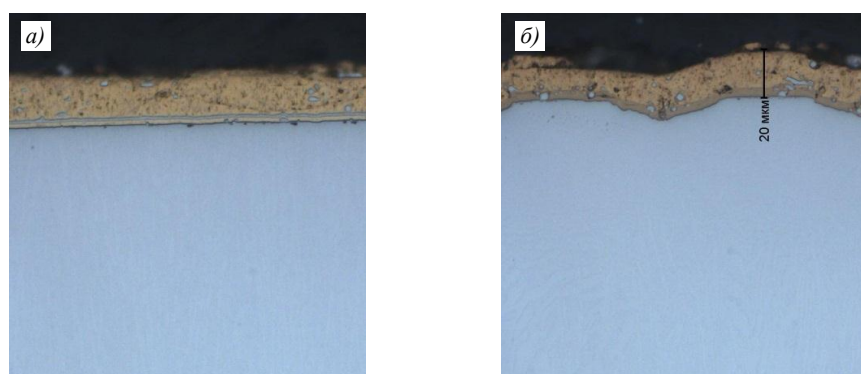


Рис. 2. Микроструктура покрытий TiN/Ti/TiN (а) и (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN (б) на титановом сплаве ($\times 1000$)

Проведены испытания на стойкость к газоабразивному износу образцов из сплавов BT8M-1 и BT25Y с ЭК-покрытиями различной толщины (табл. 2). Высокой газоабразивной стойкостью обладают покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN и TiN/Ti/TiN: повышение эрозионной стойкости в 4–27 раз. Покрытие TiN–Ti–Al–Cr–N показало низкие значения эрозионной стойкости при лобовом и касательном воздействии пылевоздушного потока; покрытие TiN–CrN – низкие значения эрозионной стойкости при лобовом обтекании и удовлетворительные значения при касательном износе. В работе [13] показано, что наноструктурное покрытие типа TiN–CrN на сплаве BT8M-1 имеет гораздо более высокие показатели эрозионной стойкости (до 25 раз больше, чем у основы) за счет применения имплантора.

Таблица 2

Эрозионная стойкость титановых сплавов
с эрозионно-коррозионностойкими покрытиями

Тип покрытия	Толщина покрытия, мкм	Относительный эрозионный износ/стойкость при угле атаки пылевоздушного потока на образец	
		70 градусов	20 градусов
Титановый сплав без покрытия	–	1/1*	1/1
TiN–Ti–Al–Cr–N	25	1,178/0,85	2,405/0,42
(TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN	20	0,041/25,08	0,139/7,45
	16	0,15/6,7	0,08/12,5
	12	0,25/4	0,25/4
	6	0,95/1,09	0,11/9,68
TiN/Ti/TiN	20	0,037/27,59	0,057/17
	16	0,21/4,76	0,1/6,06
TiN–CrN	20	2,71/0,40	0,12/9,46
	16	6,5/0,16	0,17/7,10

* Относительный эрозионный износ/стойкость основы без покрытия принимается за единицу.

Установлено, что эрозионная стойкость исследуемых покрытий снижается с уменьшением их толщины, что согласуется с данными работы [13]. Комбинированные покрытия, содержащие монослой достаточной толщины (не менее 10 мкм), имеют большую эрозионную стойкость на малых толщинах и не нуждаются в использовании газового имплантора.

Испытания на горячесолевую коррозию образцов сплава BT25У с ЭК-покрытиями проведены при температуре 500 °С и приложенном напряжении 685 МПа (табл. 3).

Таблица 3

Горячесолевая коррозия образцов титанового сплава BT25У с эрозионно-коррозионностойкими покрытиями

Тип покрытия	Толщина покрытия, мкм	Время до разрушения образцов, ч
Без покрытия	–	2; 1; 1
TiN/Ti/TiN	20	6; 5; 6
(TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN	20	13; 19; 31
	12	6; 5; 17
	6	1; 4; 14
TiN–CrN	12	7; 41; 51

Наибольшее значение сопротивления горячесолевой коррозии имеют образцы с покрытием TiN–CrN, на втором месте – образцы с покрытием (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN. Покрытие TiN/Ti/TiN имело низкие значения стойкости к горячесолевой коррозии. Стойкость к горячесолевой коррозии образцов с покрытием (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN снижалась с уменьшением толщины покрытия [14]. Применение слоистых покрытий типа TiN–CrN для защиты моноколес из титановых сплавов от эрозионного и коррозионного воздействия возможно в случае комплектации установок типа МАП-5 ускорителем газовых ионов, так как ассистированное осаждение многократно повышает эрозионную стойкость подобных систем покрытий [13].

Результаты испытания образцов из сплава BT25У с ЭК-покрытиями TiN/Ti/TiN и (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN на МНЦУ приведены в табл. 4. Покрытия TiN/Ti/TiN и (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN при толщине 16 и 20 мкм ухудшают выносливость сплава BT25У. При толщине покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN не более 12 мкм образцы титановых сплавов проходят базу испытаний.

Таблица 4

Многоцикловая усталость образцов из титанового сплава BT25У с эрозионно-коррозионностойкими покрытиями

Тип покрытия	Толщина покрытия, мкм	Состояние образца
Без покрытия	–	Прошли базу испытаний
TiN/Ti/TiN	20	Разрушились
(TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN	20	– « –
	16	– « –
	12	Прошли базу испытаний
	6	– « –

Определены остаточные напряжения покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN на образцах сплава BT25У при разных толщинах. Все измеренные остаточные напряжения являются сжимающими (табл. 5).

Таблица 5

Остаточные напряжения в покрытии (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN на образцах сплава BT25У

Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения (в фазе TiN), МПа*
16	–1220
12	–1205
6	–800

* Знак минус перед значением напряжений означает, что они являются напряжениями сжатия.

С уменьшением толщины покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN величина остаточных напряжений снижается, что позитивно влияет на предел выносливости защищаемой титановой основы. Однако при этом снижаются эрозионная стойкость и стойкость к горячесолевой коррозии [15].

Исследовано влияние эрозионного воздействия кварцевых частиц на ЭК-покрытия TiN/Ti/TiN и (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN. Толщина покрытия в исходном состоянии составила 16 мкм. В табл. 6 приведены результаты измерения остаточных напряжений после эрозионных испытаний для ЭК-покрытий на образцах сплава BT25У. Установлено, что в результате эрозионных испытаний величина остаточных напряжений увеличивается. При угле воздействия 70 градусов прирост больше, чем при касательном угле. Рост значений остаточных напряжений после испытаний связан с механизмом нагартовки слоев покрытия бомбардируемыми частицами кварца. При касательном угле воздействия величина остаточных напряжений увеличивается незначительно, а значит, риск превысить значение когезионной и адгезионной прочности покрытия (и тем самым вызвать скалывание) к основе меньше. При угле воздействия 70 градусов прирост величины остаточных напряжений составляет 60–70 %. Это означает, что при касательном износе ЭК-покрытия будет действовать механизм постепенного выкрашивания, а при лобовых углах – возможно катастрофическое разрушение покрытия.

Таблица 6

**Остаточные напряжения в ЭК-покрытиях на образцах сплава BT25У
после испытаний на эрозионную стойкость**

Состояние образца	Остаточные напряжения в покрытиях (в фазе TiN), МПа*	
	TiN/Ti/TiN	(TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN
Исходное	–840	–1220
После испытаний при угле атаки пылевоздушного потока на образец:		
70 градусов	–1450	–1820
20 градусов	–980	–1270

* Знак минус перед значением напряжений означает, что они являются напряжениями сжатия.

Именно сжимающие напряжения определенного диапазона значений улучшают адгезионную и когезионную прочность покрытий при воздействии газобразного потока, а также препятствуют образованию поверхностных трещин под влиянием солевой корки в условиях высокой температуры. Для покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN определена рабочая толщина (12–13 мкм), которая обеспечивает удовлетворительное повышение эрозионной и коррозионной стойкости и не влияет на выносливость (сопротивление знакопеременным нагрузкам) титановой основы. Благодаря подслою TiN–Ti–Al–Cr–N покрытие обладает высокой жаростойкостью при температуре 500 °С [16–18].

С целью отработки технологии для титановых моноколес вертолетных ГТД на установке МАП-5 наносили ЭК-покрытие (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN на конструктивно-подобный образец (КПО) центробежного компрессора высокого давления, изготовленного методом селективного лазерного сплавления [19].

Распределение толщин полученного покрытия по рабочим плоскостям КПО (рабочие и сплиттерные лопатки) определяли методом оптической металлографии в зонах, указанных на рис. 3.

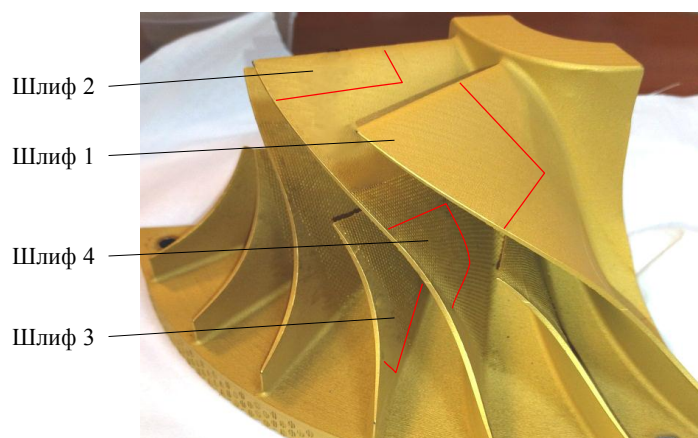


Рис. 3. Зоны исследований конструктивно-подобного образца моноколеса с покрытием (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN

Таблица 7

**Толщина эрозионно-коррозионностойких покрытий
(среднее значение по результатам пяти измерений)**

Фрагмент конструктивно-подобного образца	Зона исследований	Толщина покрытия, мкм
Шлиф 1	Верх рабочей лопатки: внешняя сторона внутренняя сторона	13,0 5,6
Шлиф 2	Середина рабочей лопатки: внешняя сторона внутренняя сторона	9,2 4,9
Шлиф 3	Низ сплиттерной лопатки: внешняя сторона внутренняя сторона	6,0 4,4
Шлиф 4	Низ рабочей лопатки: внешняя сторона внутренняя сторона	4,4 2,3

Средняя толщина покрытия (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN на КПО изменяется от 2,3 до 13 мкм (табл. 7). Максимальная толщина покрытия соответствует наиболее эрозионно-нагруженной зоне центробежного колеса. В целом, несмотря на сложный профиль КПО, не наблюдается непокрытых зон, что обеспечивается применением катодов с протяженной зоной испарения, а также специальным взаимным расположением привода детали и катодов.

Заключения

Исследованы ЭК-покрытия, применимые для защиты моноколес центробежного компрессора вертолетных ГТД. Установлено, что рабочая толщина для обеспечения эрозионной стойкости покрытий (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN и TiN–CrN составляет 12–13 мкм. При небольшой толщине ЭК-покрытия и без применения газового имплантора преимущество имеют монослойные покрытия либо составные покрытия с верхним монослоем нитрида металлов не менее 10 мкм. Защитный эффект при горячесолевогой коррозии коррелирует с толщиной покрытия и уровнем сжимающих напряжений – чем больше значения остаточных напряжений, тем лучше защитный эффект. Для сохранения свойств сопротивления усталости титана рекомендуемая толщина композиционных

покрытий типа TiN/Ti/TiN и (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN должна составлять не более 12–13 мкм, а уровень сжимающих остаточных напряжений должен быть не более 1200 МПа. По комплексу исследованных свойств (эрозионная и коррозионная стойкость, предел выносливости) лучшим из рассмотренных покрытий, наносимых на установке МАП-5, является покрытие (TiN–Ti–Al–Cr–N)–TiN, средняя толщина которого на КПО изменяется от 2,3 до 13 мкм. Максимальная толщина покрытия соответствует наиболее эрозионно-нагруженной зоне центробежного колеса и является оптимальной по комплексу исследованных свойств для защиты титановых моноколес вертолетных ГТД.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Разработка опытно-промышленной технологии изготовления полуфабрикатов из псевдо-альфа-титанового сплава BT41 // Титан. 2016. № 2 (52). С. 33–42.
2. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
3. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Erosion-resistant coatings for gas turbine engine compressor blades // Russian metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017. No. 6. P. 494–504.
4. Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД // Металлы. 2009. № 3. С. 3–20.
5. Углов В.В., Приходько Ж.Л., Ходасевич В.В., Приходько И.И., Эйзнер А.Б. Влияние состава на механические свойства покрытий, сформированных методом конденсации с ионной бомбардировкой // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 48–52.
6. Jianliang L., Xuhai Z., Fangfang G. et al. Thick CrN/AlN superlattice coatings deposited by hot filament assisted HiPIMS for solid particle erosion and high temperature wear resistance // Surface & Coatings Technology. 2019. No. 377. P. 124922–124933. URL: <http://www.elsevier.com/locate/surfcoat> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124922.
7. Имамутдинов В.Э., Векслер Ю.В., Стяжкин В.А. Эрозионно-жаростойкое покрытие для защиты деталей ротора компрессора // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 228–230.
8. Grzesik W., Malecka J., Kwasny W. Identification of oxidation process of TiAlN coatings versus heat resistant aerospace alloys based on diffusion couples and tool wear tests // CIRP Annals – Manufacturing Technology. 2020. No. 69. P. 41–44. DOI: 10.1016/j.cirp.2020.04.024.
9. Zhang M., Cheng Y., Xin L. et al. Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy // Corrosion Science. 2020. No. 166. P. 108476–108486. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108476.
10. Александров Д.А., Горлов Д.С. Исследования эрозионной стойкости и остаточных напряжений в слоистых ионно-плазменных покрытиях // Труды ВИАМ. 2022. № 12 (118). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-87-95.
11. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Герасимов М.В., Козлов И.А., Князев А.В. Особенности формирования электролитно-плазменных покрытий из никельсодержащих электролитов на титановых сплавах // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-86-94.
12. Заварзин С.В., Дуюнова В.А., Фомина М.А. Высокотемпературная коррозия титановых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-27-39.
13. Александров Д.А., Горлов Д.С., Будиновский С.А. Применение комплекса ионно-плазменных технологий для защиты лопаток компрессора вертолетного газотурбинного двигателя от эрозионного износа и фреттинга // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-71-80.

14. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nanostructured coatings // *Wear*. 2017. No. 378–379. P. 43–57. DOI: 10.1016/j.wear.2017.01.101.
15. Tillmann W., Grisales D., Stangier D. et al. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS // *Surface & Coatings Technology*. 2021. No. 406. P. 126664–126675. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126664.
16. Xu Y.X., Riedl H., Holec D. et al. Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti–Al–Cr–N hard coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2017. No. 324. P. 48–56. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.053.
17. Asanuma H., Polcik P., Kolozsvari S. et al. Cerium doping of Ti–Al–N coatings for excellent thermal stability and oxidation resistance // *Surface & Coatings Technology*. 2017. No. 326. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.037.
18. Sui X., Li G., Zhou H. et al. Evolution behavior of oxide scales of TiAlCrN coatings at high temperature // *Surface & Coatings Technology*. 2019. No. 360. P. 133–139. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.016.
19. Пескова А.В., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование формирования структуры материала титанового сплава ВТ6, полученного методами аддитивных технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.

References

1. Kablov E.N., Kashapov O.S., Pavlova T.V., Nochovnaya N.A. Development of a pilot industrial technology for the manufacture of semi-finished products from pseudo-alpha-titanium alloy VT41. *Titan*, 2016, no. 2 (52), pp. 33–42.
2. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Авиационные материалы и технологии*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
3. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Erosion-resistant coatings for gas turbine engine compressor blades. *Russian metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017, no. 6, pp. 494–504.
4. Muboyadzhyan S.A. Erosion-resistant coatings for GTE compressor blades. *Metally*, 2009, no. 3, pp. 3–20.
5. Uglov V.V., Prikhodko Zh.L., Khodasevich V.V., Prikhodko I.I., Eizner A.B. Influence of the composition on the mechanical properties of coatings formed by the method of condensation with ion bombardment. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2003, no. 5, pp. 48–52.
6. Jianliang L., Xuhai Z., Fangfang G. et al. Thick CrN/AlN superlattice coatings deposited by hot filament assisted HiPIMS for solid particle erosion and high temperature wear resistance. *Surface & Coatings Technology*, 2019, no. 377, pp. 124922–124933. Available at: <http://www.elsevier.com/locate/surfcoat> (дата обращения: 22.05.2023). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124922.
7. Imamutdinov V.E., Veksler Yu.V., Styazhkin V.A. Erosion-heat-resistant coating for protection of compressor rotor parts. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2006, no. 4, pp. 228–230.
8. Grzesik W., Malecka J., Kwasny W. Identification of oxidation process of TiAlN coatings versus heat resistant aerospace alloys based on diffusion couples and tool wear tests. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 2020, no. 69, pp. 41–44. DOI: 10.1016/j.cirp.2020.04.024.
9. Zhang M., Cheng Y., Xin L. et al. Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy. *Corrosion Science*, 2020, no. 166, pp. 108476–108486. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108476.
10. Alexandrov D.A., Gorlov D.S. The Research of erosion resistance and residual stresses in layered ion-plasma coatings. *Trudy VIAM*, 2022, no. 12 (118), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 22, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-87-95.
11. Duyunova V.A., Oglokov M.S., Gerasimov M.V., Kozlov I.A., Knyazev A.V. Features of formation of electrolyte-plasma coatings from nickel-containing electrolytes on titanium alloys. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 22, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-86-94.

12. Zavarzin S.V., Duyunova V.A., Fomina M.A. High-temperature corrosion of titanium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (122), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May, 22 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-27-39.
13. Alexandrov D.A., Gorlov D.S., Budinovskii S.A. Application of a complex of ion-plasma technologies to protect the compressor blades of a helicopter gas-turbine engine from erosion wear and fretting. *Trudy VIAM*, 2021, no. 2 (96), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May, 22 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-71-80.
14. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nanostructured coatings. *Wear*, 2017, no. 378–379, pp. 43–57. DOI: 10.1016/j.wear.2017.01.101.
15. Tillmann W., Grisales D., Stangier D. et al. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS. *Surface & Coatings Technology*, 2021, no. 406, pp. 126664–126675. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126664.
16. Xu Y.X., Riedl H., Holec D. et al. Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti–Al–Cr–N hard coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2017, no. 324, pp. 48–56. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.053.
17. Asanuma H., Polcik P., Kolozsvari S. et al. Cerium doping of Ti–Al–N coatings for excellent thermal stability and oxidation resistance. *Surface & Coatings Technology*, 2017, no. 326, pp. 165–172. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.037.
18. Sui X., Li G., Zhou H. et al. Evolution behavior of oxide scales of TiAlCrN coatings at high temperature. *Surface & Coatings Technology*, 2019, no. 360, pp. 133–139. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.016.
19. Peskova A.V., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Examination of the formation of the titanium alloy VT6 structure obtained by additive manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.

Информация об авторах

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

Доронин Олег Николаевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Information about the authors

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

Oleg N. Doronin, Deputy Head of the Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Статья поступила в редакцию 30.06.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.07.2023.
The article was submitted 30.06.2023; approved and accepted for publication after reviewing 12.07.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-101-109

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Э.К. Кондрашов¹, А.А. Козлова¹

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

Аннотация. Представлены лакокрасочные материалы и покрытия со специальными оптическими свойствами (маскировочные, светоотражающие, теплоотражающие, теплоизлучающие, флуоресцентные, приборные) для изделий авиационной и авиационно-космической техники. Приведены основные характеристики лакокрасочных покрытий, придающих окрашиваемой поверхности летательного аппарата и его частей специальные оптические свойства для повышения эффективности его работы в сложных условиях.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, покрытия со специальными оптическими свойствами, маскировочные покрытия, светоотражающие покрытия, теплоотражающие покрытия, теплоизлучающие покрытия, флуоресцентные покрытия, приборные покрытия

Для цитирования: Кондрашов Э.К., Козлова А.А. Лакокрасочные покрытия со специальными оптическими свойствами // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-101-109.

Scientific article

PAINT COATINGS WITH SPECIAL OPTICAL PROPERTIES

E.K. Kondrashov¹, A.A. Kozlova¹

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 paint and varnish materials and coverings with special optical properties (camouflage, light-reflective, heatreflecting, heat-radiating, fluorescent, instrument) for some products of aviation and aerospace engineering are presented. Main characteristics of the paint coatings applied to giving of the painted surface of the flight vehicle and its parts, special optical properties for increase of efficiency of its work are given in difficult conditions.

Keywords: paint coatings, coatings with special optical properties, camouflage coatings, reflective coatings, heat-reflecting coatings, heat-emitting coatings, fluorescent coatings, instrument coatings

For citation: Kondrashov E.K., Kozlova A.A. Paint coatings with special optical properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-101-109.

Введение

Лакокрасочные покрытия различного назначения являлись предметом исследований и разработок еще в самом начале развития авиационного материаловедения [1].

Лаборатория лакокрасочных материалов и покрытий функционирует в ВИАМ (в настоящее время – НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) со дня его создания. За это время в лаборатории разработаны десятки рецептур лаков, эмалей, грунтовок, шпатлевок и специальных составов [2–8]. Доказательством высокого уровня разработок лаборатории является то, что многие лакокрасочные материалы, созданные в прошлом веке, применяют в промышленности в настоящее время. К ним, например, относятся лаки АК-113, НЦ-551, АС-16, АС-82, ВЛ-725, ФП-5182 и ЭП-730; грунтовки АК-070, ЭП-076, ЭП-0214, ЭП-0215 и ЭП-0104; шпатлевки КО-0035, КО-0067, ЭП-0026, ЭП-0061 и ЭП-0065; эмали АС-1115, ЭП-140, ХВ-16, ФП-566, ФП-5105, КО-88, КО-856 и КО-818. Разработана широкая номенклатура эмалей, к которым кроме стандартных требований к малярным и физико-механическим свойствам предъявляют требования к оптическим характеристикам. К этой группе эмалей относят маскировочные, светоотражающие, теплоотражающие, теплоизлучающие, флуоресцентные и приборные покрытия.

Маскировочные покрытия

Работа над маскировочными эмалями началась в годы Великой Отечественной войны, когда радарной локации еще не существовало и камуфлирующая окраска маскировочными лакокрасочными покрытиями могла существенно снизить возможность обнаружения врагом самолетов и слежения за ними [9]. В этот период создана надежная защита от атмосферных воздействий деталей авиационной техники, выполненных из дерева и тканей, а также решены задачи маскировки и камуфляжа путем разработки лакокрасочных покрытий на основе высыхающих масел, нитроцеллюлозы и фенол-формальдегидных смол холодного отверждения.

Маскировочное окрашивание до настоящего времени применяют для уменьшения заметности объектов (защитная окраска) или искажения их внешнего вида (деформирующая окраска), а также для придания макетам и ложным сооружениям вида действительных объектов (имитирующая окраска). Лакокрасочные материалы для маскировочного окрашивания должны изменять отражательную способность поверхности изделия или объекта в видимой и ближней инфракрасной области спектра (400–1100 нм). Основными характеристиками таких материалов являются спектральные коэффициенты отражения, координаты цвета и цветности, а также блеск. Для фонов с растительностью, обнаженного грунта, пустынного и снежного фонов разработаны пигменты со строго заданными значениями оптических характеристик. Именно от свойств пигмента будет зависеть возможность применения лакокрасочного материала для маскировочного окрашивания объекта.

Пленкообразователь является основным компонентом лакокрасочного материала, который определяет условия эксплуатации покрытия на его основе. Эмали АК-5178М и АК-5178Т на основе акриловой амидосодержащей смолы, различающиеся химической природой применяемых в составе пигментов и температурой эксплуатации, обладают более высокой атмосферо- и термостойкостью, чем нитроцеллюлозные эмали. По заказу предприятий авиационной промышленности разработана кремнийорганическая камуфлирующая эмаль КО-856М с рабочей температурой 300 °С и высокой адгезией к нержавеющей стали и титановым сплавам. Камуфлирующая эмаль ВЭ-46К холодной сушки на основе сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом, модифицированного низкомолекулярным эпоксидным олигомером, характеризуется более высокой атмосферостойкостью (4–5 лет), чем эмали АК-5178М и АК-5178Т. Камуфлирующие эмали на основе фторполиуретанового пленкообразователя имеют атмосферостойкость >20 лет, а также стойкость к рабочим жидкостям и воздействию плесневых грибов [3].

Сравнительные свойства маскировочных эмалей, содержащих различные пленкообразователи, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства маскировочных эмалей

Эмаль	Атмосферостойкость, годы	Термостойкость, °С	Блеск под углом 60 градусов, единицы блеска	Грибостойкость, балл
ПФ-115М МЛ-12М ХВ-518М	≤5	≤120	<15	–
АК-5178М	≤3	≤120	<15	–
АК-5178Т	≤3	150	<15	3
КО-856М	≥5	400	<15	1
ВЭ-46К	≥5	200	<15	3
НФА-132 (фирма Akzo-Nobel)	7–9	120	<3	3
Фторполиуретановые эмали 11 цветов	≥20	130–200*	2–14*	0–2

* В зависимости от марки и цвета.

Светоотражающие покрытия

В авиационно-космической промышленности к светоотражающим покрытиям относят диффузно отражающие эмали белого цвета с высоким коэффициентом отражения для уменьшения нагрева обшивки летательного аппарата от солнечного излучения. Такие эмали классифицируют как «солнечные отражатели». Наибольший коэффициент отражения (>0,8) обеспечивают эмали АС-598 и АС-599 на основе акрилового сополимера, пластификатора и диоксида титана [10, 11]. Для нанесения на внешнюю поверхность сверхзвукового пассажирского самолета Ту-144 разработана белая эмаль АС-1115 на основе модифицированной акриловой амидосодержащей смолы [12].

На первом этапе создания космической техники часто применяли пассивные системы терморегулирования с использованием светоотражающих покрытий. Для оценки светоотражающих свойств покрытий космической техники введен коэффициент поглощения солнечного излучения, который определяется по формуле

$$\alpha_S = \Phi_a / \Phi_o,$$

где Φ_o – световой поток; Φ_a – поглощенная покрытием часть светового потока Φ_o .

Первым светоотражающим покрытием, которое нашло применение в космической технике, была эмаль АК-512 белого цвета на основе смеси акриловых сополимеров.

Для повышения термостойкости светоотражающего покрытия до 200 °С на основе смеси акриловой и кремнийорганической смол разработана эмаль АК-573, которую применяли на космических аппаратах «Венера-7», «Луноход», «Луна-16», «Луна-17», «Метеор» и «Молния», а также для защиты внутренней поверхности створок из углепластика отсека полезного груза многоразового космического корабля (МКК) «Буран».

Наиболее стабильными оптическими свойствами при внешнем воздействии обладает кремнийорганическая светоотражающая эмаль КО-5191, которую использовали для защиты металлических поверхностей отсека полезного груза МКК «Буран» [13, 14].

Специально для скафандров разработана спиртостойкая светоотражающая эмаль КО-5258 на основе кремнийорганического лака [14]. В табл. 2 приведены значения α_s светоотражающих покрытий.

Таблица 2

Коэффициент поглощения солнечного излучения светоотражающих покрытий	
Эмаль	Значение коэффициента поглощения солнечного излучения
АК-512 белая	$\leq 0,25$
АК-573	$\leq 0,22$
КО-5191	$\leq 0,20$
КО-5258	$\leq 0,30$

Теплоотражающие покрытия

Теплоотражающие покрытия позволяют предотвращать разрушение или перегрев защищаемой поверхности при воздействии теплового потока. Такие покрытия относят к классу «истинных отражателей» с низкими коэффициентами поглощения ($\alpha_s < 0,2$) и излучения ($\epsilon < 0,2$). Высокое отражение покрытия обеспечивает алюминиевая паста, которая входит в состав эмали в качестве наполнителя и представляет собой смесь измельченных частиц алюминия чешуйчатой формы и специальных добавок.

Согласно требованиям международного технического стандарта TSO-C69с [15], аварийно-спасательные средства должны гарантировать безотказную работу на протяжении всего периода эвакуации пассажиров и экипажа из салона пассажирского самолета. В связи с этим при разработке теплоотражающего покрытия ВЭ-72 для надувных спасательных трапов исследовали целостность тканепленочного материала при воздействии внешнего теплового потока 17 кВт/м^2 . В табл. 3 представлены результаты испытаний теплоотражающей эмали ВЭ-72 на основе полиуретанового каучука [16].

Таблица 3

Стендовые испытания тканепленочных материалов для надувных спасательных трапов		
Тканепленочный материал	Продолжительность сохранения избыточного давления 20 кПа для тканепленочного материала	
	без покрытия	с эмалью ВЭ-72
СВМ	20 с	≥ 30 мин
Капрон	10 с	≥ 15 мин
Лавсан	5 с	10 мин

Применение эмали ВЭ-72 позволяет в ~ 100 раз увеличить продолжительность сохранения работоспособного состояния тканепленочных материалов для надувных спасательных трапов.

Для защиты противопожарных перегородок применяют эмаль ВЭ-77 с термостойкостью 500°C на основе кремнийорганического блоксополимера [17].

Для защиты прибора от перегрева в приборном отсеке, внешняя поверхность которого нагревается до температуры $130\text{--}150^\circ\text{C}$, на внутреннюю поверхность отсека наносят эмаль ВЭ-73 на основе акрилового сополимера. Эмаль обеспечивает сохранение температуры в отсеке $\leq 80^\circ\text{C}$.

Аналогичная задача была решена для ниш стоек шасси МКК «Буран». Расчеты показали, что если на внутреннюю поверхность отсеков, в которые убираются стойки

шасси с шинами, не будет нанесено теплоотражающее покрытие, то произойдет перегрев шин и они могут лопнуть при посадке.

Дополнительным требованием к теплоотражающим покрытиям является стойкость к гидрожидкости и бензину. На основе эпоксидного олигомера разработана теплоотражающая эмаль ВЭ-50Э [3]. Успешная посадка МКК «Буран» после орбитального полета подтвердила эффективность эмали ВЭ-50Э.

В табл. 4 приведены оптические свойства теплоотражающих эмалей.

Таблица 4

Оптические свойства теплоотражающих покрытий

Эмаль	Коэффициент поглощения (α_s) в диапазоне 0,25–2,2 мкм	Коэффициент излучения (ϵ) в диапазоне 3–20 мкм	Блеск, единицы блеска
ВЭ-72	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	≥ 85
ВЭ-73	$\leq 0,20$	$\leq 0,20$	95
ВЭ-50Э	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	≥ 85
ВЭ-77	$\leq 0,20$	$\leq 0,20$	95

Теплоизлучающие покрытия

К теплоизлучающим относят покрытия с высоким значением коэффициента излучения ($\epsilon \geq 0,8$). Именно такие требования предъявляли к покрытиям внешней поверхности МКК «Буран» [14]. Первым покрытием, удовлетворяющим этому требованию, стала эмаль АК-512 черная ($\epsilon \geq 0,87$) на основе смеси акриловых смол.

При создании самолета Ту-144 показано, что алюминиевые сплавы, выбранные для обшивки, можно применять только в том случае, если лакокрасочное покрытие внешней поверхности имеет значение коэффициента излучения $\geq 0,85$. Для защиты на МКК «Буран» паяных сотовых панелей щитков элерона из стали 12Х18Н10, работающих при температуре 500 °С, использовали эмаль КО-818К, а для защиты из той же стали паяной сотовой конструкции кожуха двигателя, работающего при температуре 700 °С, – эмаль КО-819 [18].

Успешные полеты космических аппаратов с эмалью АК-512 (черная), Ту-144 с эмалью АС-1115 и МКК «Буран» с эмалями КО-818К и КО-819 подтвердили эффективность их применения.

Флуоресцентные покрытия

К флуоресцентным относят покрытия на основе эмалей, в рецептуре которых использованы флуоресцентные красители, способные поглощать солнечное излучение в диапазоне 250–500 нм, переводя его в более длинноволновое видимое излучение и обеспечивая при этом яркость покрытия в 1,5–2 раза более высокую, чем у обычных покрытий того же цвета.

В рецептурах красно-оранжевых эмалей используют производные пирамидинтрона; оранжевых – смесь 3-метоксибензантрона с родаминами С и 6Ж; желтых – триметоксибензантрон; голубых – арилэтиленовые замещенные 2,5-диариллоксазолов; зеленых – смесь 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтализаина с фталоцианином меди.

Первой флуоресцентной эмалью, предназначенной для нанесения на отдельные участки внешней поверхности вертолетов для придания им большей видимости в условиях эксплуатации при дневном освещении как в ясную, так и в пасмурную погоду, была эмаль ВЭ-5 (АС-560) красно-оранжевая и ярко-желтая. Затем на основе сополимера винил-п-бутилового эфира с метилметакрилатом с добавлением пластификатора и стабилизатора разработана флуоресцентная эмаль АС-554 – красная, оранжево-красная, желтая, зеленовато-желтая и зеленая.

Для приборной техники (нанесение информации, индексов, покрытия стрелок и др.) на основе акрилового лака АК-0183 с добавлением пластификатора и светостабилизатора разработана эмаль АК-5173 – оранжевая, оранжево-красная, оранжево-желтая, лимонно-желтая и светло-зеленая. К свойствам эмали АК-5173 предъявляют более жесткие требования, чем к эмали АС-554. Эмаль АК-5173 должна иметь степень перетирания ≤ 50 мкм, а покрытия на основе эмали должны выдерживать воздействие переменных температур от -60 до $+120$ °С и воздействие атмосферы с относительной влажностью 98 ± 2 % при температуре 40 ± 2 °С.

Флуоресцентные эмали обладают низкой укрывистостью. При нанесении их непосредственно на грунтовку яркость покрытия существенно снижается. Поэтому перед нанесением флуоресцентной эмали на грунтовочное покрытие наносят светоотражающее покрытие. Обычно для этих целей используют светоотражающую эмаль АС-599. Для сохранения яркости покрытия, особенно при эксплуатации в атмосферных условиях, на флуоресцентное покрытие обычно наносят лак АС-528 на основе сополимера винил-п-бутилового эфира с метилметакрилатом с добавлением пластификатора и светостабилизатора.

Приборные покрытия

Приборные эмали предназначены для использования в кабине пилотов на приборах визуального наблюдения, приборных досках, светопроводах и рабочих поверхностях кабины пилотов. Первыми для кабины пилотов разработаны эмали ЭП-1143 (черная) и МС-249 (изумрудная).

Основным требованием к эмали черного цвета для приборных досок является высокая матовость, которая должна сохраняться при многократных касаниях рук, перчаток и одежды во время работы пилотов. Для обеспечения этих требований на основе эпоксидного олигомера разработана износостойкая эмаль ЭП-1143 с блеском покрытия ≤ 5 единиц блеска.

Инициатива разработки изумрудной (морской волны) эмали МС-249 принадлежит Летно-исследовательскому институту им. М.М. Громова. Эмаль такого цвета создает фон в кабине пилотов, снижающий их утомляемость.

Эмаль МС-249, удовлетворяющая этим требованиям и имеющая блеск покрытия < 5 единиц блеска, разработана в ВИАМ на основе алкидно-стирольной смолы, модифицированной тунговым маслом. Позднее создана серо-голубая эмаль МС-249.

Для получения на поверхности панелей светопроводов из органического стекла светонепроницаемых покрытий в ВИАМ на основе эпоксидного олигомера разработаны эмали ВЭ-65 и ВЭ-65М (табл. 5).

Таблица 5

Свойства приборных эмалей

Эмаль	Блеск под углом 60 градусов, единицы блеска	Твердость, усл. ед.	Эластичность при изгибе, мм
ВЭ-65	≤ 4	$\geq 0,44$	≤ 3
ВЭ-65М	≤ 6	$\geq 0,33$	≤ 3

Для получения матовых покрытий на поверхности панелей светопроводов, нерабочих поверхностях оптических деталей и фасках деталей из полиметилметакрилата также используют эмаль ХС-5245 – черную, серо-голубую, темно-бежевую и коричневую, на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Кроме того, эмаль ХС-5245 можно наносить на металлические детали в кабине пилотов.

Для нанесения на элементы индикации визуальных приборов на основе акриловой смолы разработана матовая эмаль АК-5187 – голубая, оранжевая и зеленая.

Для получения покрытий на деталях приборов, работающих при температурах до 130 °С во всеклиматических условиях, на основе смолы С-38 с добавлением пластификатора разработана матовая эмаль АС-1135 – серая, голубая, светло-голубая и коричневая.

В настоящее время из перечисленных эмалей выпускаются ВЭ-65, ВЭ-65М, ЭП-1143, остальные сняты с производства из-за отсутствия сырьевых компонентов.

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

Заключения

Исследование свойств и разработка новых рецептур лакокрасочных материалов и покрытий на их основе всегда являлись неотъемлемой составляющей процесса создания новых изделий авиационной техники. Нанесение лакокрасочных покрытий на детали ответственного назначения является наиболее простым способом придания поверхности изделия специальных оптических характеристик с одновременной защитой от воздействия окружающей среды. Ввиду возрастающих требований к качеству поверхности изделия в целом или части конструкции в частности, а также в связи с возросшим интересом к экологичности производственных процессов актуально создание новых лакокрасочных материалов на водной основе, технологий их изготовления и нанесения покрытий, не уступающих по качеству органорастворяемым материалам.

Список источников

1. Нарский А.Р. Из истории отечественного авиационного материаловедения. Исследования лакокрасочных материалов в 1922–1940 гг. // История науки и техники. 2011. № 11. С. 34–43.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.
3. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении. М.: Пэйнт-Медиа, 2021. 255 с.
4. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
5. Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Загора А.Г., Куршев Е.В. Исследование параметров отверждения и защитной способности системы покрытия типа «база/лак» для окраски внешней поверхности авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 03.07.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
6. Козлова А.А., Кондратьева О.В., Кузнецова В.А. Основные проблемы применения влагозащитных электроизоляционных материалов отечественного производства для автоматизированного селективного нанесения на печатные узлы (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 03.07.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-72-83.
7. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (37). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
8. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скирко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 03.07.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.

9. Скляров Н.М. Путь длиною в 70 лет – от древесины до суперматериалов / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. 212 с.
10. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972. 208 с.
11. Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П. Терморегулирующие лакокрасочные покрытия класса «солнечный отражатель» // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 2. С. 24–28.
12. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: справ. пособие. М.: Химия, 1982. 236 с.
13. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–9.
14. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
15. Technical Standard Order TSO-C69c. Emergency Evacuation Slides, Ramps, Ramp/Slides, and Slide/Rafts. Washington, DC: Department of Transportation Federal Aviation Administration Aircraft Certification Service, 1999. 47 p.
16. Козлова А.А., Кондрашов Э.К., Барботько С.Л., Веренинова Н.П. Теплоотражающее покрытие для защиты надувных конструкций от воздействия теплового потока // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-75-83.
17. Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П. Термостойкие эмали с высокой отражательной и низкой излучательной способностью // Лакокрасочные материалы и их применение. 2019. № 10. С. 36–41.
18. Кондрашов Э.К. Терморегулирующие неорганические и полимерные покрытия МКС «Буран» // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 8. С. 33–38.

References

1. Narsky A.R. From the history of domestic aviation materials science. Studies of paintwork materials in 1922–1940. *Istoriya nauki i tekhniki*, 2011, no. 11, pp. 34–43.
2. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM. 2012, pp. 319–329.
3. Kondrashov E.K. *Paint and varnish materials and coatings based on them in mechanical engineering*. Moscow: Paint-Media, 2021, 255 p.
4. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: June 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
5. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
6. Kozlova A.A., Kondrateva O.V., Kuznetsova V.A. The main problems of using domestically produced moisture-proof electrical insulating materials for automated selective application on printed assemblies (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (69), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-72-83.
7. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
8. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.

9. Sklyarov N.M. *A journey of 70 years – from wood to supermaterials*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: MISIS-VIAM, 2002, 212 p.
10. Goldberg M.M. *Materials for paint and varnish coatings*. Moscow: Khimiya, 1972, 208 p.
11. Kondrashov E.K., Vereninova N.P. Thermoregulating paint coatings of the "solar reflector" class. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 2, pp. 24–28.
12. Livshits M.L., Pshiyalkovsky B.I. *Paintwork materials: Ref. allowance*. Moscow: Khimiya, 1982, 236 p.
13. Kablov E.N. Materials for «Buran» spaceship – innovative solutions of formation of the sixth technological mode. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. S1, pp. 3–9.
14. Armor for "Buran". Materials and technologies of VIAM for the ISS "Energiya-Buran". Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka i zhizn, 2013, 128 p.
15. Technical Standard Order TSO-C69c. *Emergency Evacuation Slides, Ramps, Ramp/Slides, and Slide/Rafts*. Washington, DC: Department of Transportation Federal Aviation Administration Aircraft Certification Service, 1999. 47 p.
16. Kozlova A.A., Kondrashov E.K., Barbotko S.L., Vereninova N.P. Heat-reflective coating for protection of expandable structure on against influence of the heat transfer rate. *Trudy VIAM*, 2018, no. 4 (64), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-75-83.
17. Kondrashov E.K., Vereninova N.P. Heat-resistant enamels with high reflective and low emissivity. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2019, no. 10, pp. 36–41.
18. Kondrashov E.K. Thermoregulating inorganic and polymeric coatings ISS "Buran". *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 8, pp. 33–38.

Информация об авторах

Кондрашов Эдуард Константинович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Козлова Алеся Александровна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Eduard K. Kondrashov, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alesya A. Kozlova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.07.2023.
 The article was submitted 17.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 20.07.2023.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-110-121

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СОСТАВЕ ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ВНЕШНИЙ ВИД И СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.А. Кузнецова¹, С.А. Пономаренко¹, В.Г. Железняк¹, Е.А. Тимошина¹

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

Аннотация. Изучено влияние растворителей в составе лакокрасочного материала на свойства покрытий. Для исследований выбраны лакокрасочные материалы на основе полиуретановых пленкообразователей, отверждаемых изоцианатным отвердителем. Для разбавления лакокрасочных материалов использован растворитель Р-189 различных производителей. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии определен качественный и количественный состав растворителей. Установлено, что исследованные растворители не соответствуют ТУ 6-10-1725–78. Показано значительное влияние состава растворителя на свойства покрытий.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, растворители, метод газовой хромато-масс-спектрометрии, адгезия, декоративные свойства, шероховатость поверхности

Для цитирования: Кузнецова В.А., Пономаренко С.А., Железняк В.Г., Тимошина Е.А. Влияние растворителей в составе лакокрасочного материала на внешний вид и свойства лакокрасочных покрытий // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-110-121.

Scientific article

INFLUENCE OF SOLVENTS IN THE COMPOSITION OF THE PAINT AND VARNISH MATERIAL ON THE APPEARANCE AND PROPERTIES OF PAINT AND VARNISH COATINGS

V.A. Kuznetsova¹, S.A. Ponomarenko¹, V.G. Zheleznyak¹, E.A. Timoshina¹

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 influence of solvents in the composition of the paintwork material on the properties of coatings was studied. For research, paints and varnishes based on polyurethane film-forming agents cured with an isocyanate hardener were selected. Solvent R-189 from various manufacturers was used to dilute paints and varnishes. Using the method of gas chromatography-mass spectrometry, the qualitative and quantitative composition of the used solvents R-189 was determined. It has been established that the studied solvents from various manufacturers do not comply with TU 6-10-1725–78, and a significant effect of the composition of the R-189 solvent on the properties of the obtained coatings has also been shown.

Keywords: paint coatings, solvents, gas chromatography-mass spectrometry method, adhesion, decorative properties, surface roughness

For citation: Kuznetsova V.A., Ponomarenko S.A., Zheleznyak V.G., Timoshina E.A. Influence of solvents in the composition of the paint and varnish material on the appearance and properties of paint and varnish coatings. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-110-121.

Введение

Обеспечение надежной защиты изделий авиационной техники – важная задача современного материаловедения [1–4]. На протяжении многих лет основным средством защиты авиационной техники от воздействия внешней среды является применение лакокрасочных покрытий. Эффективность защитных покрытий зависит от правильного выбора систем лакокрасочных покрытий, подготовки поверхности с учетом конструктивной особенности детали, узла, агрегата, а также условий эксплуатации и других факторов [5–10].

Следует отметить, что защитные свойства покрытия определяются качеством применяемых лакокрасочных материалов (ЛКМ), технологией нанесения на защищаемую поверхность, условиями формирования на подложке (поверхности изделия) и др. [5–12].

Современные ЛКМ – это многокомпонентные смеси, содержащие пленкообразователи, пигменты, наполнители, модифицирующие добавки, растворители (или их смеси). Каждый из этих компонентов влияет не только на технологические свойства ЛКМ, но и на декоративные и эксплуатационные характеристики получаемых на их основе покрытий [13–15].

Пленкообразователи, как правило, представляют собой высокомолекулярные синтетические (или природные) вещества, а также их смеси. При нанесении тонким слоем из раствора или дисперсий в результате физических и химических превращений пленкообразователи вместе с другими компонентами ЛКМ формируют покрытие на подложке [16, 17].

Растворители являются своего рода переносчиками ЛКМ на окрашиваемую поверхность и способствуют образованию однородного слоя. После нанесения ЛКМ на поверхность изделия растворители должны улетучиться как можно полнее. При этом важно обеспечить приемлемую кинетику удаления растворителей, поскольку их слишком быстрое улетучивание может приводить к ухудшению розлива ЛКМ, образованию заметных пор [18, 19].

Полагают, что свойства лакокрасочного покрытия зависят только от используемых пленкообразователей, отвердителей, пигментов, наполнителей, непосредственно участвующих в формировании структуры пленки. Однако растворители имеют большое значение для процесса пленкообразования.

Химический состав растворителей влияет на их растворяющую способность и свойства ЛКМ. Полимерные пленкообразователи могут формировать истинные растворы, если энергии взаимодействия между молекулами растворителя и фрагментами цепей макромолекул практически равны, что обычно коррелирует с полярностью молекул.

«Хорошим» для конкретного пленкообразователя считается такой растворитель, с которым этот полимер образует гомогенную систему во всех областях концентраций и возможно более широком диапазоне температур; «плохим» – образующий истинный раствор только в определенной области концентраций и температур. В последнем случае при изменении концентраций или температуры раствора возможно выделение растворенного вещества, например помутнение или расслоение системы на отдельные фазы. Среди реальных растворов полимеров существует множество ограниченно совместимых систем, при изменении условий хранения (температуры, концентрации) которых происходит расслоение на две фазы [20–22].

К разбавителям относят соединения, которые не растворяют пленкообразователь и сочетаются с растворителем, не ухудшая свойств ЛКМ и покрытия на его основе (не приводят к расслоению полимерной системы). Следует отметить, что один и тот же растворитель может выполнять функции растворителя и разбавителя в зависимости

от химической природы полимерного пленкообразователя. На практике для приготовления раствора пленкообразователей часто используют смеси растворителей, содержащие разбавитель.

При выборе растворителя для приготовления ЛКМ следует учитывать его растворяющую способность, температуру кипения, токсичность и другие свойства. При составлении смеси растворителей также необходимо обращать внимание на их способность к разбавлению ЛКМ. Введение в ЛКМ разбавителя не должно приводить к выделению пленкообразователя или гелеобразованию [23–27].

Цель данной работы – изучение влияния состава растворителя, выпускаемого различными производителями, на качество получаемых лакокрасочных покрытий.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [28].

Материалы и методы

Для исследований выбраны ЛКМ на основе полиуретановых пленкообразователей, отверждаемых изоцианатным отвердителем. Для разбавления ЛКМ использован смесевой растворитель Р-189 различных производителей (образцы 1–4).

В данной работе применяли хроматографический метод, к преимуществам которого относят высокую эффективность разделения компонентов и чувствительность их детектирования. Некоторые детекторы, например масс-спектрометрический, позволяют с достаточной степенью надежности идентифицировать структуры неизвестных компонентов (идентификация проводится как по времени удерживания, так и по масс-спектрам соединений).

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии используют для анализа химического состава многих объектов, в том числе растворителей ЛКМ. Применение метода для количественного анализа ЛКМ ограничено образцами с общим содержанием растворителей не более 15 %, что во многом обусловлено отсутствием эталонных образцов и относительно высокой погрешностью из-за различий в чувствительности детектирования компонентов [29, 30]. Количественный анализ образцов ЛКМ с более высоким содержанием растворителей или растворителей ЛКМ проблем не вызывает, но из-за вышеуказанных причин носит преимущественно оценочный характер.

Образцы растворителя Р-189 анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии путем прямого ввода в газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010S (фирма Shimadzu, Япония) при подобранных условиях в соответствии с методикой на основе ГОСТ 31991.2–2012.

После нанесения лакокрасочных полиуретановых покрытий при разбавлении эмалей до рабочей вязкости серийно выпускаемым растворителем Р-189 определяли декоративные свойства (внешний вид, шероховатость, блеск) и адгезию покрытий. Шероховатость поверхности определяли по ГОСТ 2789–73, блеск – по ГОСТ 31975–2017 под углом 60 градусов, адгезию – по ГОСТ 15140–78 в исходном состоянии и после 7 сут увлажнения.

Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследований выбраны полиуретановые эмали с различными декоративными свойствами (матовые и глянцевые), которые наносили на образцы

из сплава Д16-АТ (Ан.Окс.нхр) методом пневматического распыления в соответствии с нормативной документацией. Полиуретановые покрытия наносили по эпоксидной грунтовке, модифицированной полисульфидным каучуком. Толщина покрытия составляла 75–90 мкм. Исследования проводили после 5 сут выдержки образцов при комнатной температуре.

На рис. 1 приведена хроматограмма образца 1 растворителя Р-189.

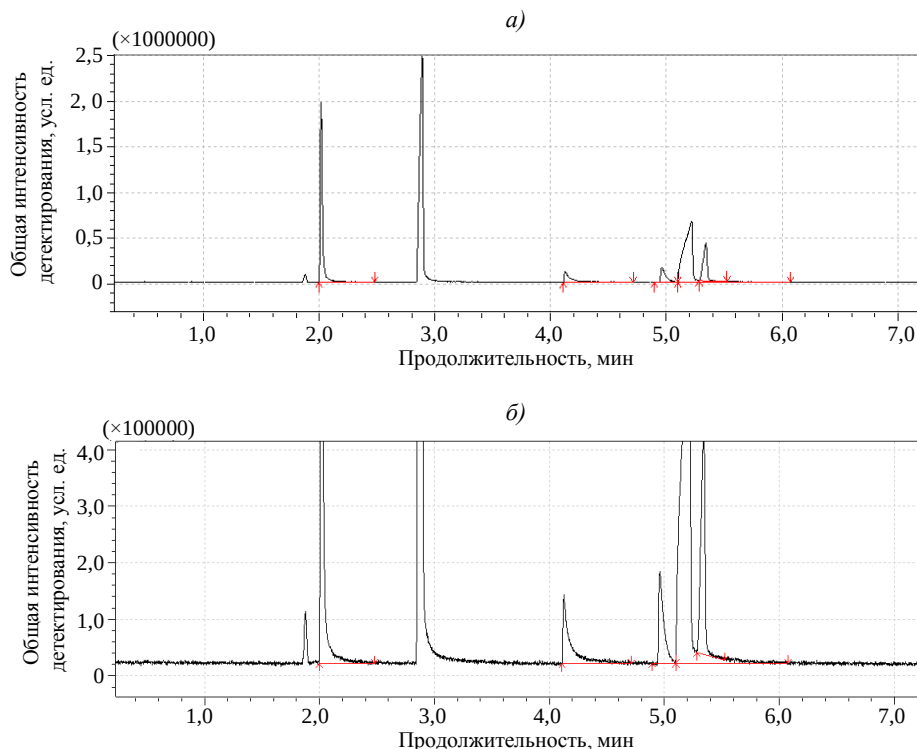


Рис. 1. Хроматограмма образца 1 в обычном (а) и увеличенном (б) масштабах

Образец 1 анализировали с использованием колонки DB-1MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фирмы Agilent Technologies в градиентном температурном режиме: выдержка при температуре 40 °С в течение 2 мин + нагрев со скоростью 10 °С/мин до температуры 100 °С. Детектирование проводили в сканирующем режиме $m/z = 12\text{--}350$ Да. Идентификация компонентов (выбор наиболее подходящего аналога с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05 с точностью до изомеров): ~2,1 мин – ацетон; ~2,9 мин – диоксан (использовали для промывки микрошприца перед отбором анализируемой пробы образца); ~4,2 мин – бутилацетат; ~5,0 мин – метиловый эфир пропиленгликоляцетата; ~5,2 мин – циклогексанон и ~5,3 мин – ксилол.

Образец 1 включает: ~(25–35) % ацетона, ~(30–50) % циклогексанона, ~(10–20) % ксилола. В образце также обнаружено по 5–10 % бутилацетата и метилового эфира пропиленгликоляцетата (CAS 108-65-6). Содержание компонентов для этого и последующих образцов оценивали путем внутренней нормализации по доле площади их пиков среди летучих компонентов (очень грубая оценка). Результаты качественного анализа образца 1 не соответствуют составу растворителя Р-189 по ТУ 6-10-1725-78, который представляет собой смесь метилэтилкетона (37 %), бутилацетата (13 %), этиленгликоляцетата (37 %) и ксилола (13 %).

На рис. 2 приведены хроматограммы образцов 2–4 растворителя Р-189.

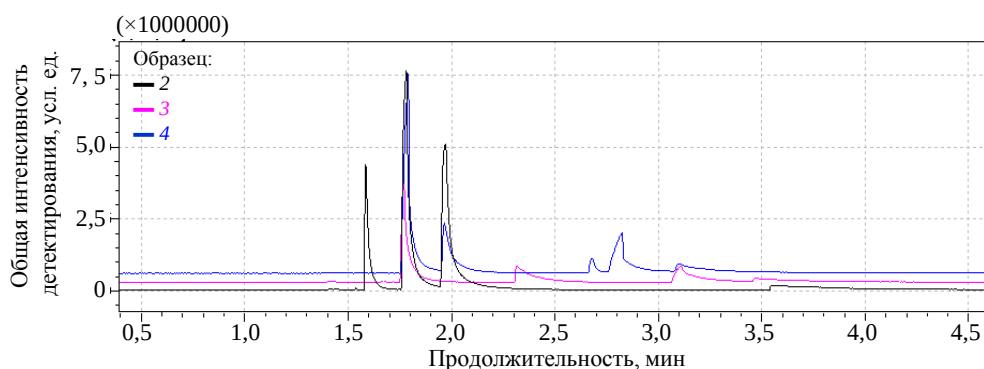


Рис. 2. Хроматограммы образцов 2–4 растворителя Р-189

Образцы 2–4 анализировали с использованием колонки Optima 1 (30 м × 0,25 мм × 0,10 мкм) фирмы Macherey-Nagel при температуре 40 °С. Детектирование проводили в сканирующем режиме $m/z = 12–350$ Да. Идентификация компонентов (выбор наиболее подходящего аналога с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05 с точностью до изомеров): ~1,6 мин – этилацетат; ~1,8 мин – диоксан (использовали для промывки микрошприца перед отбором анализируемой пробы образца); ~2,0 мин – толуол; ~2,3 мин – бутилацетат; ~2,7, ~2,8 и ~3,1 мин – изомеры ксилола; ~3,6 мин – циклогексанон.

Образец 2 включает: ~(15–25) % этилацетата, ~(50–70) % толуол, ~(15–25) % циклогексанона. В образце 2 также присутствует ~(0,2–0,3) % метилацетата. Образец 3 содержит: ~(25–35) % бутилацетата (или изобутилацетата), ~(45–65) % ксилола (зафиксирован один пик), ~(10–18) % циклогексанона. Обнаружены примеси толуола (<0,1 %), а также некоторых углеводородов – суммарно до 1–2 %. Образец 4 включает: ~(25–35) % толуола, ~(60–75) % ксилола (зафиксированы три пика, соответствующие изомерам ксилола и/или этилбензолу). Присутствуют также примесные компоненты – суммарно до ~0,2 %.

В табл. 1 приведен качественный и оценочный количественный состав исследуемых образцов.

Таблица 1

Состав образцов растворителя Р-189 серийного производства

Компонент	Содержание компонента в образце и по ТУ, %				Норма по ТУ 6-10-1725–78
	1	2	3	4	
Ацетон	25–35	Н/о	Н/о	Н/о	–
Метилэтилкетон	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	37
Бутилацетат	5–10	Н/о	25–35	Н/о	13
Этиленгликольацетат	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	37
Ксилол	10–20	Н/о	45–65	60–75	13
Толуол	Н/о	50–70	Н/о	25–35	–
Этилацетат	Н/о	15–25	Н/о	Н/о	–
Циклогексанон	30–50	15–25	10–18	Н/о	–
Примеси	5–10 % метилового эфира пропиленгликольацетата	~(0,2–0,3) % метилацетата	1–2 % толуола, углеводородов	Суммарно до ~0,2 % примесных компонентов	–

Примечание. Н/о – компонент не обнаружен (отсутствует в составе образца растворителя или его пик на хроматограмме перекрывается с пиками других компонентов) или его содержание незначительно.

Все образцы растворителя Р-189, полученные от различных производителей, по качественному и количественному составу не соответствуют ТУ 6-10-1725–78.

Фотографии лакокрасочных покрытий, нанесенных с использованием исследуемых образцов растворителя, представлены на рис. 3, с использованием растворителя Р-189, соответствующего ТУ 6-10-1725–78, – на рис. 4.

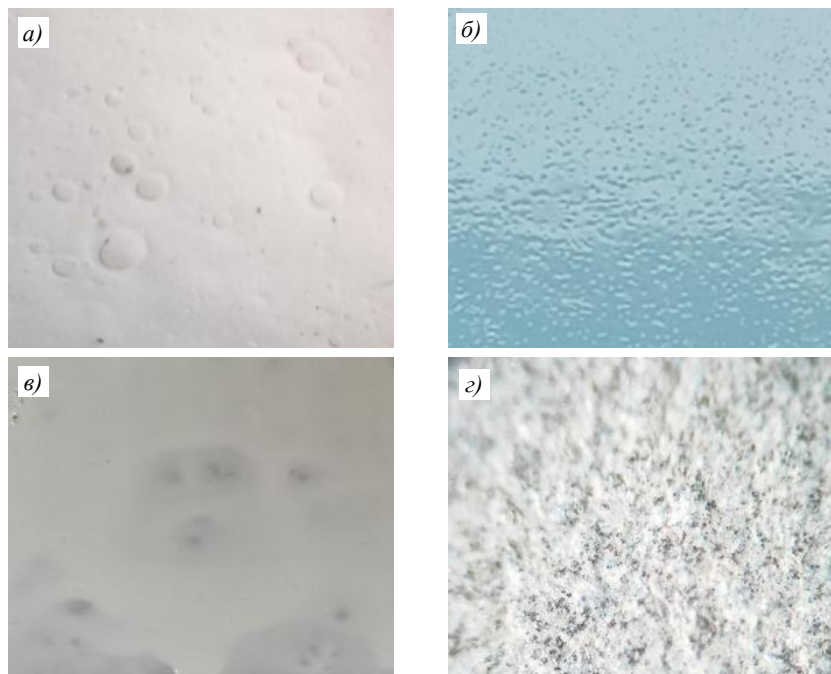


Рис. 3. Внешний вид полиуретанового матового покрытия при использовании растворителя Р-189 для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (з)

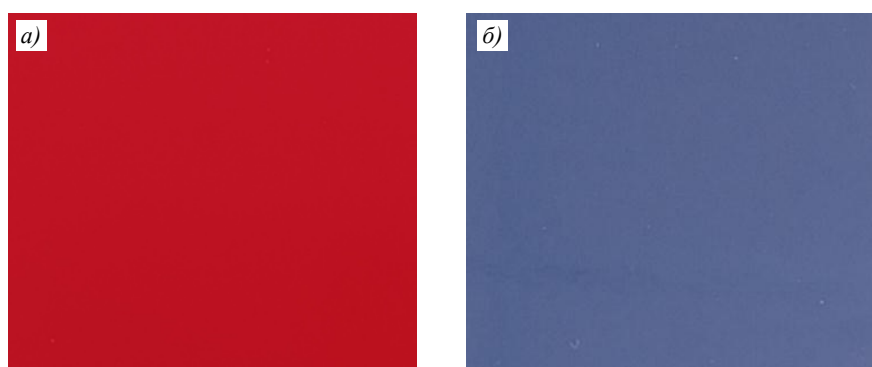


Рис. 4. Внешний вид полиуретанового глянцевого (а) и матового (б) покрытия при использовании растворителя Р-189, соответствующего ТУ 6-10-1725–78

На покрытиях, полученных с использованием растворителя Р-189, не соответствующего ТУ 6-10-1725–78, видны дефекты в виде сорности (рис. 3, б), шагрени (рис. 3), образование кратеров (рис. 3, а), неравномерности нанесенного слоя эмали на поверхности (рис. 3, в), а также дефекты покрытия, связанные с возможным фазовым расслоением пленкообразователя (рис. 3, з). При использовании растворителя, отвечающего требованиям ТУ 6-10-1725–78, вышеуказанные дефекты не обнаружены (рис. 4).

В табл. 2 приведены декоративные свойства двухслойного полиуретанового покрытия с использованием исследуемых образцов растворителя Р-189 при разбавлении эмалей до рабочей вязкости.

Декоративные свойства полиуретановых покрытий
при разбавлении растворителем Р-189

Покрытие с использованием образца растворителя	Внешний вид	Шероховатость (R_a)*	Блеск, условные единицы блеска*
Глянцевое покрытие			
1	Неровное покрытие с кратерами по всей поверхности	1,250	70,3
2	Сорность по всей поверхности	1,346	67,8
3	Шагрень	1,316	68,2
4	Неравномерность цвета, шагрень	1,258	66,4
Соответствующий ТУ 6-10-1725–78	Ровное глянцевое покрытие без посторонних включений	0,742	81,6
Матовое покрытие			
1	Неровное покрытие с кратерами по всей поверхности	2,181	3,5
2	Сорность по всей поверхности	2,191	3,2
3	Ровное шероховатое покрытие	1,572	4,4
4	Сорность по всей поверхности	2,206	3,7
Соответствующий ТУ 6-10-1725–78	Ровное матовое покрытие без посторонних включений	0,982	4,5
* Приведены средние значения трех измерений.			

Из полученных результатов следует, что состав растворителя Р-189 влияет на декоративные свойства как глянцевых, так и матовых полиуретановых покрытий. Покрытия, полученные с использованием растворителей серийного производства и соответствующего ТУ 6-10-1725–78, существенно различаются по внешнему виду, шероховатости и блеску. Следует отметить, что наиболее существенное повышение шероховатости поверхности наблюдается на матовых покрытиях, при этом шероховатость увеличивается в 1,5–2,2 раза.

Для глянцевых покрытий применение некачественного растворителя привело к увеличению шероховатости в $\sim(1,5\text{--}2)$ раза, а также к снижению блеска на 14–18 %.

Сопоставление показателей шероховатости покрытий и химического состава используемых для их получения растворителей позволяет заключить, что:

- на фотографии покрытия, полученного с использованием образца 4, заметны следы фазового расслоения, что может быть обусловлено высоким содержанием ароматических соединений в растворителе, предположительно плохо растворяющих молекулы полимерной основы лакокрасочного покрытия;

- образование кратеров на поверхности покрытия с образцом 1 после сушки может быть обусловлено присутствием в его составе легкокипящего компонента – ацетона (температура кипения 56 °С), интенсивно удаляющегося в начале процесса сушки;

- отсутствие явных дефектов на поверхности покрытия при использовании образца 3 может быть обусловлено присутствием в его составе высококипящих полярных компонентов. При этом высокое содержание ксилола, предположительно, заметно улучшает розлив эмали после нанесения на поверхность, что улучшает внешний вид покрытия.

Качество растворителя также влияет на эксплуатационные свойства покрытий. В табл. 3 приведены результаты определения адгезии полиуретановых покрытий в исходном состоянии и после 7 сут экспозиции в дистиллированной воде.

Таблица 3

**Адгезия полиуретановых покрытий при разбавлении растворителем Р-189
(средние значения по результатам пяти измерений)**

Покрытие с использованием образца растворителя	Адгезия, балл		Внешний вид после испытаний
	в исходном состоянии	после испытаний	
Глянцевое покрытие			
1	1	3	Сыпь по всей поверхности
2	1	2	Сыпь на 50 % поверхности
3	1	3	Сыпь по всей поверхности
4	2	3	Сыпь и вздутия по всей поверхности
Соответствующий ТУ 6-10-1725–78	1	1	Без изменений
Матовое покрытие			
1	1	2	Сыпь на 45 % поверхности
2	1	2	Сыпь на 55 % поверхности
3	1	2	Сыпь на 60 % поверхности
4	2	3	Сыпь и вздутия по всей поверхности
Соответствующий ТУ 6-10-1725–78	1	1	Без изменений

После 7 сут увлажнения адгезия полиуретановых покрытий, полученных с применением некачественных растворителей, снижается до 2–3 баллов; с использованием растворителя Р-189, соответствующего ТУ 6-10-1725–78, – сохраняется на исходном уровне (1 балл). На всех полиуретановых покрытиях, полученных с применением некачественных растворителей, наблюдаются существенное изменение внешнего вида, появление сыпи и вздутий, которые являются следствием ослабления адгезии в результате сорбционных процессов, протекающих при диффузии молекул воды. Таким образом, причиной ослабления адгезии, а также возникновения сыпи и вздутий является присутствие воды на границе раздела «металл–покрытие».

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- качество растворителей в составе ЛКМ влияет на качество полиуретановых лакокрасочных покрытий. Это связано с тем, что изменение состава смесевых растворителей может изменять пределы растворимости пленкообразователя, в частности нижний предел, по достижении которого раствор мутнеет. При хранении такого раствора происходит фазовое расслоение, приводящее к образованию дефектов в виде шагрени, неровности покрытия с кратерами по всей поверхности;

- использование компонента смесового растворителя, образующего истинный раствор только в определенной области концентраций и температур, может привести к расслоению полимерного пленкообразователя ЛКМ на отдельные фазы в случае изменения концентраций или температуры раствора, в результате чего возможно образование гелей.

Таким образом, при неправильном подборе растворителей лакокрасочное покрытие формируется с различными дефектами. К дефектам, зависящим от состава растворителя, относятся плохой розлив ЛКМ, образование на поверхности сорности, оспин и мелких кратеров.

Для лакокрасочных покрытий сорность обусловлена наличием гелеобразных частиц в полимерном пленкообразователе, которые представляют собой мягкие микрочастицы, проходящие через большинство фильтрующих материалов. При хранении ЛКМ микрогели собираются в агломераты и при высыхании покрытия в процессе удаления растворителя выступают на поверхности в виде сорности.

Заключения

Результаты анализа химического состава образцов растворителя Р-189 методом газовой хромато-масс-спектрометрии показали их несоответствие нормам ТУ 6-10-1725–78. Использование таких растворителей для разбавления эмалей до рабочей вязкости значительно снижает декоративные характеристики (блеск и шероховатость) как глянцевых, так и матовых полиуретановых покрытий. На покрытиях, полученных с применением некачественных растворителей Р-189, имеются различные дефекты в виде сорности, шагрени, оспин и неровностей. Максимальное увеличение шероховатости поверхности (в 1,5–2,2 раза) наблюдается на матовых покрытиях. Для глянцевых покрытий применение некачественного растворителя приводит к увеличению шероховатости в $\sim(1,5\text{--}2)$ раза, а также к снижению блеска на 14–18 %. После 7 сут увлажнения зафиксированы уменьшение адгезии и изменение внешнего вида покрытий (появление сыпи и вздутий на поверхности).

Для обеспечения надежной защиты материалов необходимо использовать не только качественные ЛКМ для нанесения покрытий, но и соответствующие растворители.

Список источников

1. Житомирский Г.И. Конструкция самолетов. М. Машиностроение, 1991. 400 с.
2. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
3. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Материалы для освоения Арктики и холодных территорий // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 21.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Денкер И.И., Владимирский В.Н. Технология окраски самолетов и вертолетов гражданской авиации. М.: Машиностроение, 1988. 124 с.
6. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
7. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
8. Розенфельд И.Л., Рутинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
9. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 295 с.
10. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
11. Проблемы защитных ЛКМ. Обзор материалов европейской конференции «Защитные покрытия» (Protective coating), Дюссельдорф // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2013. № 9. С. 33–35.
12. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
13. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Кодаченко Е.Н., Железняк В.Г. Исследование влияния химической природы грунтовочного слоя на свойства системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.

14. Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Загора А.Г., Куршев Е.В. Исследование параметров отверждения и защитной способности системы покрытия типа «база/лак» для окраски внешней поверхности авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-93-104.
15. Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натуральных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
16. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: справ. пособие / под ред. М.М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 510 с.
17. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учеб. для вузов. СПб.: Химиздат, 2010. 448 с.
18. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978. 392 с.
19. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 477 с.
20. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972. 343 с.
21. Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окуничков А.З., Курский Г.Р. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1980. 392 с.
22. Денкер И.И., Вольберг В.В. Технология окраски изделий в машиностроении. М.: Высшая школа, 1990. 303 с.
23. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
24. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
25. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: справочник / под ред. М.М. Гольдберга. М.: Машиностроение, 1974. 576 с.
26. Зубов П.М., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. 256 с.
27. Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / под ред. Л.Н. Машляковского. М.: Пейнт-Медиа, 2004. 548 с.
28. 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.
29. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004. Т. 1. 360 с.
30. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. № 83 (4). С. 5–13.

References

1. Zhitomirsky G.I. *Aircraft design*. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 400 p.
2. Kablov E.N., Kuttyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
3. Buznik V.M., Kablov E.N. Materials for the development of the Arctic and cold territories. *Reports XXI Mendeleevsky Congress for General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 21.
4. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.

5. Denker I.I., Vladimir V.N. *Technology for the coloring of aircraft and helicopters of civil aviation*. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 124 p.
6. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation technology. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
7. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of materials of the new generation for complex technical systems. *Reports XX Mendeleevsky Congress for General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: SB of RAS, 2016, pp. 25–26.
8. Rosenfeld I.L., Rutinstein F.I., Zhigalova K.A. *Protection of metals from corrosion with paint coatings*. Moscow: Khimiya, 1987, 224 p.
9. Chebotarevsky V.V., Kondrashov E.K. *Technology of paintwork in mechanical engineering*. Moscow: Mashinostroenie, 1978, 295 p.
10. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. (accessed: April 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
11. Problems of protective LKM. Review of the materials of the European Conference "Protective Coating" (Protective Coating), Dusseldorf. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2013, no. 9, pp. 33–35.
12. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
13. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Kodachenko E.N., Zheleznyak V.G. Study of the influence of the primer layer's chemical nature on the properties of the coating system based on fluoropolyurethane enamel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 04, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
14. Serdtselyubova A.S., Merkulova Yu.I., Zagora A.G., Kurshev E.V. Research of film-forming parameters and protective properties of basecoat/clearcoat system. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-93-104.
15. Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 05, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
16. *Raw materials and semi-products for paint and varnishes*: reference. Ed. M.M. Goldberg. Moscow: Khimiya, 1978, 510 p.
17. Yakovlev A.D. *Chemistry and technology of paintwork*: textbook for universities. St. Petersburg: Khimiya, 2010, 448 p.
18. Okhrimenko I.S., Verkholatsev V.V. *Chemistry and technology of film-forming substances*. Leningrad: Khimiya, 1978, 392 p.
19. Sorokin M.F., Kochnova Z.A., Shode L.G. *Chemistry and technology of film-forming substances*. Moscow: Khimiya, 1989, 477 p.
20. Goldberg M.M. *Materials for paintwork*. Moscow: Khimiya, 1972, 343 p.
21. Orlova O.V., Fomicheva T.N., Okunchikov A.Z., Kursk G.R. *Technology of varnishes and colors*. Moscow: Khimiya, 1980, 392 p.
22. Denker I.I., Volberg V.V. *Technology for painting products in mechanical engineering*. Moscow: Vysshaya Shola, 1990, 303 p.
23. Tag A.A. *Physico-chemistry of polymers*. Moscow: Khimiya, 1968, 536 p.
24. Chalyh A.E. *Diffusion in polymer systems*. Moscow: Khimiya, 1987, 312 p.
25. *Varnish and paint coatings in mechanical engineering*: reference. Ed. M.M. Goldberg. Moscow: Mashinostroenie, 1974, 576 p.
26. Zubov P.M., Sukhareva L.A. *The structure and properties of polymer coatings*. Moscow: Khimiya, 1982, 256 p.

27. Brock T., Groteklaus M., Mishka P. *European leadership for paint and varnishes and coatings*. Ed. L.N. Mashlyakovsky. Moscow: Paint-Media, 2004, 548 p.
28. 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.
29. Fundamentals of analytical chemistry. Ed. Yu.A. Zolotov. Moscow: Vysshaya Shola, 2004, vol. 1, 360 p.
30. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: the possibilities of application in the aviation industry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.

Информация об авторах

Кузнецова Вера Аркадьевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Железняк Вячеслав Геннадьевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Тимошина Екатерина Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vera A. Kuznetsova, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Vyacheslav G. Zheleznyak, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ekaterina A. Timoshina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.07.2023.
The article was submitted 18.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 19.07.2023.

Научная статья

УДК 543.51: 669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-122-131

АНАЛИЗ НИКЕЛЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹

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

Аннотация. Определены примеси 68 элементов в никеле высокой (5N) чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом. Описана подготовка пробы к анализу. Для достижения максимальных аналитических сигналов от всех искоемых элементов выбраны соответствующие параметры настройки оборудования. Спектральные интерференции устранены за счет высокого разрешения. Рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности для всех определяемых элементов с использованием стандартного образца никеля.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом, никель, никелевые сплавы, определение вредных примесей

Для цитирования: Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ никеля высокой чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-122-131.

Scientific article

ANALYSIS OF HIGH PURITY NICKEL BY GLOW DISCHARGE HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY

A.V. Alekseev¹, P.V. Yakimovich¹

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 impurities of 68 elements in high (5N) purity nickel were determined by the method of high-resolution glow discharge mass spectrometry. Sample preparation for analysis is described. To achieve maximum analytical signals from all the required elements, the appropriate equipment settings were selected. Spectral interferences are eliminated by applying high resolution. Relative sensitivity coefficients were calculated for all analyzed elements using a standard nickel sample.

Keywords: high resolution glow discharge mass spectrometry, nickel, nickel alloys, determination of harmful impurities

For citation: Alekseev A.V., Yakimovich P.V. Analysis of high purity nickel by glow discharge high resolution mass spectrometry. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-122-131.

Введение

В современной промышленности никель применяют в производстве разнообразных сплавов и материалов, в том числе жаропрочных никелевых сплавов, используемых для изготовления ответственных узлов и деталей различных газотурбинных двигателей.

Изделия из жаропрочных никелевых сплавов эксплуатируются в экстремально жестких условиях высоких температур $\sim(1300\text{--}1500)^\circ\text{C}$ и значительных силовых нагрузок [1–4]. Для разработки новых марок сплавов, отвечающих возрастающим требованиям по жаропрочности, необходимо использовать никель высокой чистоты (4N и более чистый) с минимальным содержанием примесных элементов. Никель высокой чистоты также используют в химическом (органическом) синтезе, в частности в нефтехимической промышленности при переработке нефти [5].

Важной задачей при производстве качественных сплавов и композиционных материалов является контроль чистоты первичного никеля в части содержания примесей множества различных элементов. Сложность данной задачи возрастает для никеля высокой чистоты. Так, для марки никеля Н-0 (чистота 4N) предельное содержание некоторых элементов составляет 0,0001 % (по массе) [6, 7].

Медь в никеле в количестве 0,005–0,6 % (по массе) можно определить методом классической спектрофотометрии. Пробу никеля растворяют в азотной кислоте и кипятят для удаления оксидов азота. Далее раствор разбавляют водой, вносят диэтилдитиокарбамат свинца. В данном комплексном соединении происходит замещение ионов свинца ионами меди. Новый комплекс с медью экстрагируют с помощью хлороформа и разделяют в делительной воронке. Далее определяют оптическую плотность полученного экстракта при длине волны 436 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см [8]. Железо в диапазоне концентраций 0,001–0,1 % (по массе) определяют путем растворения пробы в соляной кислоте. Затем осаждают гидроксид железа с помощью раствора аммиака, осадок отфильтровывают и снова растворяют в соляной кислоте. К полученному раствору добавляют 1,10-фенантролин и измеряют оптическую плотность полученного комплексного соединения при длине волны 510 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 см [9]. Вышеописанные методики характеризуются большой трудоемкостью и сложностью, позволяют одновременно определять только один элемент и не всегда с достаточными пределами обнаружения.

Атомно-абсорбционная спектроскопия является более совершенным методом анализа. Так, магний в никеле с помощью данного метода можно определить в диапазоне 0,002–0,2 % (по массе). Растворенную в азотной кислоте пробу упаривают, разбавляют водой до необходимого объема и определяют абсорбцию (поглощение) растворов при длине волны 285,2 нм в пламени ацетилена и оксида азота [10]. Атомно-абсорбционная спектроскопия является одноэлементным методом анализа и подходит для определения не всех примесных элементов.

К многоэлементным методам анализа относится атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Метод основан на возбуждении спектра атомов определяемых элементов индуктивно связанной плазмой с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом и позволяет определять концентрацию большого количества элементов в различных материалах. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе. В ГОСТ 6012–98 [11] описано выявление в никеле 9 элементов (Al, Fe, Cd, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Zn) с минимальными определяемыми значениями концентраций. Так, для цинка наименьшая определяемая концентрация составляет 0,0003 % (по массе), но перечень выявляемых элементов не полный по сравнению с требованиями к химическому составу никеля. В стандарте ASTM E2594–09 [12] приведен расширенный перечень определяемых элементов (Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Nb, P, Ta, Sn, Ti, W, V, Zr), однако диапазоны измеряемых концентраций не удовлетворяют требованиям нормативной документации для современных марок никеля. Например, минимальная определяемая концентрация фосфора согласно ASTM

E2594–09 составляет 0,0040 % (по массе), согласно ГОСТ 6012–98: 0,0010 % (по массе), что недостаточно для анализа никеля марки ДНК-0, содержащего не более 0,0005 % (по массе) фосфора. К недостаткам ИСП-АЭС можно также отнести наличие большого количества спектральных интерференций (наложений), что делает невозможным определение примесей некоторых элементов.

В настоящее время наиболее популярным методом определения примесей в материалах различного состава является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [13]. Метод позволяет одновременно определять множество элементов и отличается низкими пределами обнаружения, простой пробоподготовкой с использованием микроволнового разложения пробы в смеси кислот. Вместе с тем ИСП-МС имеет и ряд недостатков, основным из которых является наличие спектральных интерференций сигналов (массовых пиков) от разных элементов друг на друга, что затрудняет анализ объектов сложного состава [14]. Для решения данной проблемы используют: реакционно-столкновительные ячейки, математическую коррекцию, уменьшение выходной мощности генератора плазмы и другие методы.

Наиболее подходящим методом анализа материалов высокой чистоты является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР), позволяющая проводить полный элементный анализ в широком диапазоне содержаний непосредственно из твердого образца без длительной пробоподготовки и разбавления. Благодаря наличию масс-анализатора с двойной фокусировкой ионов высокого разрешения можно преодолеть большинство спектральных интерференций [15]. Содержание определяемых элементов рассчитывают с применением минимального количества (в большинстве случаев достаточно одного) стандартных образцов состава анализируемого материала благодаря широкому диапазону линейности и стабильности работы источника ионизации. При таком способе пробоотбора матричные эффекты меньше, чем при икромовом и в индуктивно связанной плазме [16].

Цель данной работы – исследование возможности анализа (определение 72 элементов) никеля высокой чистоты (предполагаемая чистота металла 4N–5N) методом МСТР путем выбора условий анализа, а также с применением одного стандартного образца.

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

Методы исследования

Аппаратура

Для проведения исследования использовали масс-спектрометр высокого разрешения с тлеющим разрядом Element GD Plus. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку рабочих параметров прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки, заданной производителем (табл. 1). Прибор имеет три фиксированных разрешения: 300 (низкое – LR), 4000 (среднее – MR) и 10000 (высокое – HR), что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции, и обладает более высокой чувствительностью по сравнению с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения (метод ИСП-МС).

Первичную обработку поверхности образцов проводили на станке с применением алмазных абразивов. Абразивы на других основах применять нельзя из-за возможного загрязнения поверхности образца сторонними элементами.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра Element GD Plus.

Таблица 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре Element GD Plus

Параметр	Значение параметра
Источник тлеющего разряда (источник GD)	Типа Гримма (с плоским катодом), работающий в режиме «fast flow» (расход аргона составляет 100–1000 мл/мин)
Материал анода и трубки потока (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит с пиролитическим покрытием, внутренний диаметр анода составляет 8 мм
Материал конуса интерфейса (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мбар (0,1 МПа)
Расход разрядного газа ($Ar \geq 99,998\%$)	425 мл/мин
Ток разряда	50 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	Не более 1400 В
Разрешение масс-анализатора	300 4000 10000
Напряжение на фокусной линзе	–1200 В
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений и стабилизации сигналов основы	Не менее 2 мин

Объекты исследования

В работе использовали сертифицированный стандартный образец никеля IARM-190A. Проанализирован сертифицированный образец никеля высокой чистоты (5N).

Результаты и обсуждение

Выбор изотопов определяемых элементов

Перед началом анализа выбрали изотопы определяемых элементов (Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) с учетом их максимальной распространенности для достижения максимального аналитического сигнала с минимальным количеством возможных интерференций (табл. 2) [14].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, их основные интерференции и разрешение прибора

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
^7Li	72,36	–	–	LR
^{11}B	80,18	–	–	LR
^{23}Na	85,69	–	–	LR
^{24}Mg	78,99	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1604	LR, MR
^{27}Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	1453, 1085	LR, MR
^{28}Si	92,2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1557, 958	MR
^{31}P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$	1457, 967	MR
^{32}S	95,02	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1802	MR
^{39}K	87,87	–	–	LR
^{44}Ca	96,33	–	–	LR
^{44}Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2687, 1281, 965	MR
^{45}Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2901, 1207, 1078, 1066	MR
^{47}Ti	7,44	–	–	LR
^{51}V	99,75	–	–	LR
^{52}Cr	83,79	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2375, 2367	LR, MR
^{55}Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2248	LR, MR

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
56Fe	91,75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2503	MR
59Co	100	$^{58}\text{NiH}^+$	5906	LR
60Ni	26,22	$^{59}\text{CoH}^+$	5853	LR
63Cu	69,17	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3687	MR
66Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	4827, 4419	MR
71Ga	39,89	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Nd}^{++}$, $^{142}\text{Ce}^{++}$	8587, 2432, 2371	MR, HR
73Ge	7,72	$^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$, $^{146}\text{Nd}^{++}$	10646, 2203	MR, HR
75As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{OH}^+$, $^{150}\text{Nd}^{++}$	11509, 4544, 1929	MR, HR
82Se	8,73	^{82}Kr , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^1\text{H}^+$	25361 (82Se справа), 4577, 4276, 3455	MR
85Rb	87,41	—	—	LR
88Sr	78,92	—	—	LR
89Y	100	—	—	LR
91Zr	11,22	$^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$	129866	LR
93Nb	100	—	—	LR
95Mo	15,92	—	—	LR
101Ru	96,33	—	—	LR
103Rh	63,71	—	—	LR
105Pd	82,37	—	—	LR
107Ag	51,84	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	23494	LR
111Cd	12,80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	32332	LR
115In	95,71	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, ^{115}Sn	37921, 212783	LR
119Sn	8,585	—	—	LR
121Sb	57,21	—	—	LR
126Te	18,95	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	14987	LR
133Cs	95,02	—	—	LR
137Ba	11,23	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3657	MR
139La	99,9	$^{99}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3650	MR
140Ce	88,45	$^{100}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$, $^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3601, 3930	MR
141Pr	100	$^{101}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3548	MR
146Nd	17,17	—	—	LR
147Sm	95,36	—	—	—
153Eu	82,13	—	—	—
157Gd	15,65	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$	7331	HR
159Tb	63,82	—	—	LR
163Dy	85,31	—	—	LR
165Ho	73,32	—	—	LR
166Er	21,02	—	—	LR
169Tm	63,96	—	—	LR
172Yb	83,54	—	—	LR
175Lu	83,49	—	—	LR
178Hf	27,28	—	—	LR
181Ta	99,99	—	—	LR
182W	26,50	—	—	LR
185Re	37,43	—	—	LR
189Os	58,34	—	—	LR
193Ir	75,63	—	—	LR
195Pt	84,46	—	—	LR
197Au	34,79	—	—	LR
201Hg	31,02	—	—	LR
205Tl	70,48	—	—	LR
207Pb	22,08	—	—	LR
209Bi	100	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	4413	LR, MR
232Th	84,35	—	—	LR
238U	98,63	—	—	LR

Разрешение прибора для каждого элемента выбирали с расчетом, чтобы устранить все возможные интерференции. При этом аналитические сигналы должны быть максимальными, так как при увеличении разрешения чувствительность прибора уменьшается.

Расчет коэффициентов относительной чувствительности

При использовании метода МСТР для количественной оценки результатов рассчитывают коэффициенты относительной чувствительности, полученные с применением стандартных образцов, идентичных или близких по составу определяемой матрице. Первоначально для элемента x определяют относительную интенсивность изотопов – значение IBR (Ion Beam Ratio) по формуле [15]

$$IBR_x = \frac{I_x / A_x}{\sum (I_i / A_i)},$$

где I_x – значение интенсивности изотопа определяемого элемента x , имп./с; A_x – распространенность изотопа определяемого элемента x , %.

В знаменателе данного уравнения указана сумма значений интенсивности всех определяемых элементов пробы, а не только интенсивность матричного элемента (или внутреннего стандарта). Далее вычисляют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ, Relative Sensitivity Factor – RSF):

$$RSF_x = \frac{C_x}{IBR_x},$$

где C_x – сертифицированное содержание элемента x в стандартном образце никеля IARM-190A.

Рассчитанные значения КОЧ для всех искомых элементов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ),
полученные при анализе стандартного образца никеля IARM-190A**

Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ
Be	6,12	Rb	1,85	Hf	0,79	Bi	2,94
B	6,49	Sr	2,07	Ta	1,24	V	0,54
Na	2,47	Y	0,54	W	1,61	Mo	0,92
Mg	1,51	Cd	3,41	Re	0,97	Eu	0,89
Si	3,04	In	1,45	Os	0,87	Tl	4,08
P	3,66	Sn	1,29	Ir	0,96	U	0,85
S	3,43	Sb	4,89	Cr	1,28	Th	0,86
K	3,34	Te	4,43	Mn	1,01	Ho	1,02
Ca	0,45	Cs	2,03	Fe	1,18	Ti	0,41
Sc	0,59	Ba	0,56	Co	1,04	Au	0,84
Ni	1,51	La	0,64	Ru	1,03	Zr	0,56
Cu	2,44	Ce	0,75	Rh	0,96	Nd	0,88
Zn	3,83	Pr	0,81	Pd	1,85	Pt	0,93
Ga	2,34	Er	0,85	Ag	3,85	Sm	1,32
Ge	1,33	Tm	1,08	Gd	0,68	Hg	0,91
As	5,13	Yb	0,91	Tb	1,23	Dy	1,41
Se	3,77	Lu	0,96	Pb	1,36	Nb	0,66

Далее полученные значения КОЧ использовали для расчета концентраций определяемых элементов.

Выбор времени абляции

Для получения достоверных результатов анализа необходимо подобрать время абляции (прожига) образца тлеющим разрядом. При этом необходимо полностью удалить загрязнения с поверхности пробы и достичь постоянства (выхода на плато) содержаний определяемых элементов. Проанализированы пробы исследуемого образца и рассчитаны концентрации элементов, полученные за разное время абляции. На рис. 1 представлены зависимости относительной концентрации некоторых элементов от времени абляции, которая определяется по формуле

$$C_{\text{отн}} = C_{\text{абс}}/C_{\text{мин}},$$

где $C_{\text{абс}}$ – абсолютная концентрация элементов; $C_{\text{мин}}$ – минимальная определяемая концентрация элементов.

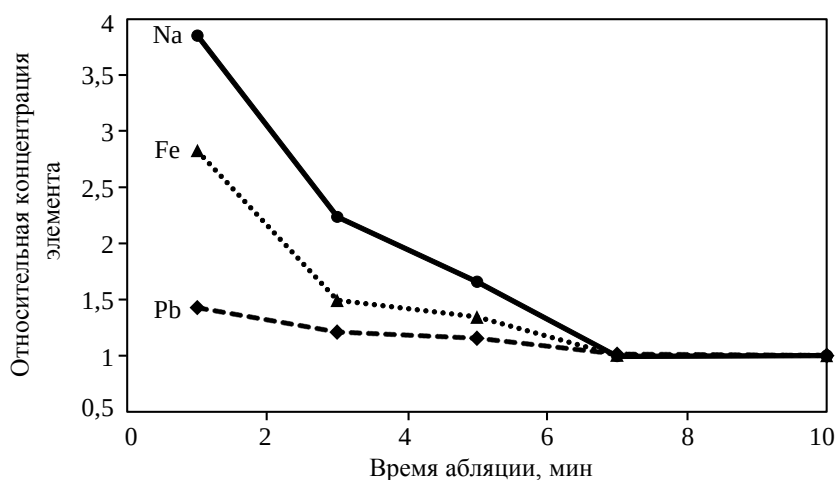


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации элементов от времени абляции

Полное удаление загрязнений с поверхности пробы и выход на плато концентраций определяемых элементов достигаются уже после 7 мин прожига. Таким образом, для анализа никеля методом МСТР необходимо выполнять предварительную абляцию в течение 7 мин.

На рис. 2 представлен образец никеля высокой чистоты после анализа методом МСТР.



Рис. 2. Образец никеля высокой чистоты после анализа методом МСТР

Анализ никеля высокой чистоты

В табл. 4 представлены результаты анализа никеля высокой чистоты методом МСТР.

Таблица 4

Массовая доля примесей в образце никеля высокой чистоты ($n = 4$, $P = 0,95$)

Элемент	Массовая доля элемента, мкг/кг		Элемент	Массовая доля элемента, мкг/кг	
	Полученное значение	Аттестованное значение		Полученное значение	Аттестованное значение
Li	0,12±0,03	–	In	0,3±0,1	–
B	0,4±0,1	–	Sn	32±3	35±2
Na	4,1±0,5	–	Sb	300±10	300±10
Mg	6±1	5±2	Te	5±2	–
Al	2,5±0,6	2,2±0,3	Cs	2,3±0,1	–
Si	70±5	68±6	Ba	3,6±0,2	–
P	590±20	600±20	La	0,9±0,2	–
S	120±10	120±10	Ce	0,3±0,1	–
K	1,3±0,3	–	Pr	0,7±0,2	–
Ca	46±5	48±4	Nd	0,5±0,1	–
Sc	0,2±0,1	–	Sm	0,1±0,05	–
Ti	44±6	48±5	Eu	0,1±0,05	–
V	0,4±0,1	–	Gd	0,9±0,2	–
Cr	1,3±0,3	1,5±0,2	Tb	0,5±0,1	–
Mn	22±3	20±3	Dy	0,7±0,1	–
Fe	1600±100	1650±70	Ho	0,6±0,2	–
Co	2000±200	2100±100	Er	0,1±0,05	–
Cu	210±20	200±10	Tm	0,1±0,05	–
Zn	1200±100	1120±50	Yb	0,2±0,1	–
Ga	1,1±0,2	–	Lu	0,3±0,1	–
Ge	0,8±0,1	–	Hf	0,1±0,05	–
As	2,3±0,2	<5	Ta	6±2	5±2
Se	24±3	26±2	W	30±9	25±4
Rb	1,5±0,1	–	Re	0,1±0,05	–
Sr	3,2±0,2	–	Os	0,8±0,2	–
Y	0,8±0,2	–	Ir	0,6±0,2	–
Zr	0,5±0,1	<1	Pt	0,1±0,05	–
Nb	3,0±0,3	<5	Au	0,9±0,2	–
Mo	8,8±0,4	8,6±0,3	Hg	0,2±0,1	–
Ru	0,7±0,2	–	Tl	3±1	–
Rh	0,6±0,1	–	Pb	120±10	125±9
Pd	0,10±0,05	–	Bi	0,6±1	<1
Ag	970±40	950±30	Th	0,1±0,05	–
Cd	260±20	250±20	U	0,6±0,2	–

Для всех аттестованных элементов подтверждается точность полученных результатов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). При этом чистота никеля составила 5N: 99,99923 % (по массе) – рассчитано как разница суммы концентраций примесей от 100 %.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- методом МСТР возможно проводить анализ (определять примеси 68 элементов) никеля высокой чистоты (5N);
- для расчета коэффициентов относительной чувствительности возможно использовать только один стандартный образец состава никеля;
- время предварительной абляции должно составлять не менее 7 мин;
- достоверность результатов анализа подтверждена анализом сертифицированного образца никеля высокой чистоты.

Список источников

1. 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.
2. 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: 01.06.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.
3. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.06.2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-2-3-22.
4. 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. 65–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-65-74.
5. Yoon Y.Y., Lee K.Y., Lee G.H. Neutron activation analysis of high purity nickel by solvent extraction using 2-benzylpyridin/benzene // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1996. Vol. 210. No. 1. P. 55–63.
6. ГОСТ 849–2018. Никель первичный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. С. 3–4.
7. 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.
8. ГОСТ 6689.1–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения меди. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 8–9.
9. ГОСТ 6689.5–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 1–4.
10. ГОСТ 6689.12–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения магния. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 5–6.
11. ГОСТ 6012–98. Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного анализа. Минск: Изд-во стандартов, 1999. С. 1–4.
12. ASTM E2594–09. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. USA, 2014. P. 1–9.
13. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
14. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26. P. 693–726.
16. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2012. № 4. С. 1–15.

References

1. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnyye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
2. 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: June 01, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-11-18.

3. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaew M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 2. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 01, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2023-0-2-3-22.
4. 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 tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-65-73.
5. Yoon Y.Y., Lee K.Y., Lee G.H. Neutron activation analysis of high purity nickel by solvent extraction using 2-benzylpyridin/benzene. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1996, vol. 210, no. 1, pp. 55–63.
6. State Standart 849–2018. *Nickel is primary. Specifications*. Moscow: Standinform, 2018, pp. 3–4.
7. Kablov E.N., Cabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Assessment of compliance of new materials using high -level CO and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
8. State Standart 6689.1–92. *Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for determining copper*. Moscow: Publ. House of Standards, 1992, pp. 8–9.
9. State Standart 6689.5–92. *Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for determining iron*. Moscow: Publ. House of Standards, 1992, pp. 1–4.
10. State Standart 6689.12–92. *Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for determining magnesium*. Moscow: Publ. House of Standards, 1992, pp. 5–6.
11. State Standart 6012–98. *Nickel. Methods of chemical-atom-emission analysis*. Minsk: Publishing House of Standards, 1999, pp. 1–4.
12. ASTM E2594–09. *Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. USA, 2014, pp. 1–9.
13. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS. *Mikrochimica Acta*, 2001, vol. 137, pp. 149–155.
14. Pyupishev A.A., Epova E.N. The spectral interference of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively connected plasma. *Analitika i kontrol*, 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011, vol. 26, pp. 693–726.
16. Ganeyev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analytical mass spectrometry with a smoldering category. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2012, no. 4, pp. 1–15.

Информация об авторах

Алексеев Андрей Владимирович, научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Якимович Павел Витальевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 20.06.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.07.2023.
The article was submitted 20.06.2023; approved and accepted for publication after reviewing 18.07.2023.

Научная статья

УДК 620.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-132-144

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАГНИТОПОРОШКОВОГО КОНТРОЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

И.С. Леднев¹, Е.А. Ходакова¹

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

Аннотация. Рассмотрены основные направления развития методов неразрушающего контроля, в частности магнитопорошкового неразрушающего контроля деталей авиационной техники. Приведены возможности магнитопорошкового контроля и причины необходимости его развития. В качестве основных перспективных направлений развития неразрушающего магнитопорошкового контроля обозначены внедрение автоматизации контроля и применение нейронных сетей, а также математического моделирования процессов при проведении магнитопорошкового контроля.

Ключевые слова: магнитный неразрушающий контроль, магнитопорошковый контроль, несплошности, авиационное производство, оборудование для контроля, магнитный индикатор

Для цитирования: Леднев И.С., Ходакова Е.А. Перспективы развития магнитопорошкового контроля деталей авиационной техники // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-132-144.

Scientific article

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF MAGNETIC PARTICLE INSPECTION OF AIRCRAFT PARTS

I.S. Lednev¹, E.A. Khodakova¹

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

Abstract. The article discusses the main directions of development of methods of non-destructive testing, and in particular magnetic powder non-destructive testing of aircraft parts. The possibilities of magnetic powder control and the reasons for its development are given. with their help, discontinuities, depending on the purpose of control. The development of control automation and the use of neural networks, as well as mathematical modeling of processes in IPC, are identified as the main promising areas for the development of non-destructive magnetic particle control. The experience of the work carried out in these areas is given.

Keywords: magnetic non-destructive testing, magnetic particle inspection, discontinuity, aviation production, monitoring equipment, magnetic indicator

For citation: Lednev I.S., Khodakova E.A. Prospects for the development of magnetic particle inspection of aircraft parts. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-132-144.

Введение

Внедрение в России современных технологий способно ускорить развитие многих направлений отечественной промышленности [1–3]. В современных реалиях ценится каждая деталь, каждая возможность ремонта и повторного использования деталей, так как производство является очень дорогостоящим.

Практика показывает, что недостаточно создать материал, деталь или технологию, нужно проверить качество созданного продукта. Проверить только что изготовленную деталь или деталь, поступившую на ремонт, не разрушив ее, возможно с помощью методов неразрушающего контроля [4–7]. Один из них – магнитопорошковый метод, зарекомендовал себя как простой в исполнении и эффективный, не требующий больших затрат на материалы. Он позволяет за короткое время определить наличие поверхностных и подповерхностных несплошностей на деталях и может применяться для широкой номенклатуры изделий. Метод удобен при определении технического состояния различных машин, механизмов и других технических устройств и сооружений в процессе эксплуатации. Существует также возможность его применения в полевых условиях. Метод ограничен лишь требованиями к уровню магнитной восприимчивости проверяемой детали. Контролю подлежат только ферромагнитные материалы, такие как железо, никель, кобальт и некоторые их сплавы [8].

Благодаря возможности исследовать детали и образцы на наличие большой номенклатуры дефектов магнитопорошковый контроль (МПК) является наиболее распространенным методом магнитного неразрушающего контроля. Он позволяет выявлять такие несплошности, как трещины различного происхождения, надрывы, флокены, расслоения материала, непровары, плены, волосовины, неметаллические и шлаковые включения, пустоты, закаты, пористость и т. д. [9]. Метод рекомендуется для обнаружения мелких трещин на поверхности или под поверхностью материалов, а также поверхностных несплошностей.

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

Перспективы развития магнитопорошкового контроля в авиационной отрасли

В настоящее время большинство авиастроительных предприятий переоснащает участки МПК новыми стационарными дефектоскопами или проводит модернизацию устаревших дефектоскопов, изготовленных в 1970–1980-х годах, для обеспечения актуальных потребностей проведения контроля выпускаемой продукции. Автоматизация процесса проведения контроля до сих пор применяется редко, что связано с высокой стоимостью подобных систем и с проблемами внедрения передовых технологий контроля качества продукции. Основной объем деталей на авиационных предприятиях контролируется вручную. Как известно, вследствие влияния человеческого фактора контроль, проводимый дефектоскопистом вручную, характеризуется высокой трудоемкостью, невысокими надежностью и достоверностью полученных результатов [10]. Поэтому введение автоматизированного контроля может снизить брак на производствах авиационной техники и повысить качество выпускаемых деталей и материалов. Обнаружение большего количества дефектов особенно важно для особо ответственных изделий, так как зарождение и рост усталостных трещин, которые приводят к разрушению материала изделия, происходят под действием циклических нагрузок во время эксплуатации [11]. На основании данных из методических материалов документа [12] можно сделать вывод, что актуальное решение задачи определения безопасного ресурса газотурбинных двигателей сводится к расчету заложенных

несплошностей с предусмотренными количественными параметрами дефектности материала. Таким образом, выводится зависимость ожидаемого количества дефектов в единице массы материала от их размера и/или вероятности их обнаружения при МПК на производствах отраслевых заводов и при эксплуатации изделий газотурбинных двигателей. Считается необходимым проводить анализ возможного разрушения изделия в пределах рассчитанного ресурса из-за несплошностей в материале или несплошностей, образовавшихся в процессе изготовления или эксплуатации. Расчетом вероятности разрушения детали при эксплуатации, в том числе и из-за внутренних несплошностей, не обнаруженных методами неразрушающего контроля, подтверждается ресурс газотурбинных двигателей [12]. Применение метода оценки вероятности нахождения несплошностей позволяет заводу-производителю провести объективное сравнение и определить наиболее эффективную методику контроля и необходимое оборудование. Вероятностные подходы расчета требуют знания количественного параметра, используемого при контроле, – например, размеры металлургических дефектов в материале заготовок дисков газотурбинных двигателей [13]. В настоящее время проведение оценки вероятности обнаружения несплошностей – актуальная задача в основном для конструкторов или проектировщиков деталей и узлов авиационной техники для расчета срока службы, рекомендуемого международными нормативными документами. Сложность проведения подобных расчетов вероятности обнаружения несплошностей заключается в необходимости наработки большого количества данных из экспериментов, которые проводят на образцах с натурными дефектами. Проведение подобных работ всегда очень трудоемко и иногда затруднено производственными обстоятельствами. Альтернативой подобным работам является проведение моделирования процессов МПК. В результате такого моделирования, применяемого в дальнейшем для оценки вероятности обнаружения дефектов, получают массив информации о размерах, типах и расположении несплошностей. В связи с этим моделирование процессов МПК (написание методик, выбор оптимальных режимов контроля, проведение оценки вероятности обнаружения дефектов по методикам МПК) может иметь важное значение при проектировании деталей или узлов и при выборе оборудования для проведения МПК, схем и режимов намагничивания в процессе производства, эксплуатации и ремонта, а также при последующем производстве подобных деталей (проведение МПК изделий с аналогичными конструктивными особенностями).

Помимо повышения спроса на внедрение новых методик неразрушающего контроля, в связи с ростом отечественных производственных мощностей с каждым годом повышается кадровая потребность в компетентных инженерах и дефектоскопистах в области контроля качества продукции. В настоящее время решается сложная задача по созданию и последующему развитию центров обучения, подготовки и сертификации работников в области неразрушающего контроля деталей и узлов авиационной техники [14].

С учетом опыта изучения иностранных нормативных документов по МПК [15–18] и проведения обзора научно-технической литературы можно предположить, что основные перспективы развития неразрушающего контроля, включая и МПК, связаны в первую очередь с развитием автоматизации, а также моделированием процессов с применением нейронных сетей [19–28].

Автоматизация и нейронные сети

В статье [29] рассматривается полностью автоматизированная система технического зрения для проверки всей поверхности коленчатых валов в реальном времени, основанная на методе МПК, позволяющего лучше визуализировать дефекты поверхности

(рис. 1), с последующим визуальным осмотром, который в основном остается ручным процессом, проводимым операторами. Предлагаемая система заменяет этот ручной контроль только в конце процедуры МПК, что позволяет легко интегрировать предлагаемое решение в любую существующую производственную линию без необходимости замены установленного на ней дефектоскопа.

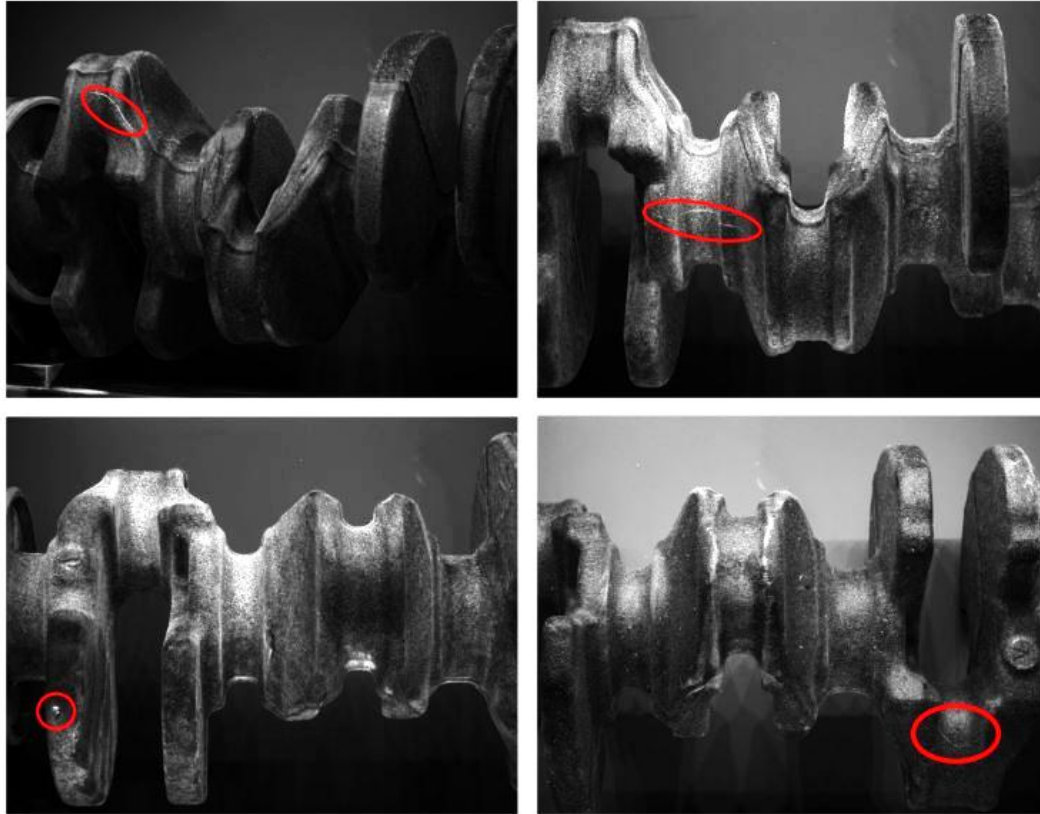


Рис. 1. Индикаторные следы магнитного порошка на поверхности контролируемых коленчатых валов

Шаговый двигатель в сочетании с несколькими камерами обеспечивает контроль всей поверхности коленчатого вала в режиме реального времени. Из-за очень текстурированной поверхности коленчатых валов и разнообразия форм и типов дефектов методы их обнаружения, основанные на алгоритмах глубокого обучения, а точнее сверточных нейронных сетях (convolutional neural network – CNN или ConvNet), становятся более эффективным решением, чем традиционные методы. В статье [30] обсуждаются различные подходы к обнаружению дефектов с помощью CNN – в основном классификация, обнаружение объектов и семантическая сегментация. Приведены преимущества и недостатки каждого подхода для обнаружения дефектов в реальном времени. Сделан вывод, что методы, основанные на семантической сегментации, обеспечивают высочайшую точность локализации дефектов и при этом являются самыми быстрыми для приложений реального времени, хотя и требуют самого большого набора обучающих данных, поскольку для обучения сети можно использовать только дефектные изображения.

Нейронные сети CNN применяются как инструмент по обработке и распознаванию изображений. Встроенный сверточный слой уменьшает большой размер изображений без потери информации, поэтому CNN особенно подходят для МПК.

EfficientNet – это архитектура сверточной нейронной сети и метод масштабирования, который равномерно масштабирует все измерения глубины/ширины/разрешения с использованием составного коэффициента. В отличие от традиционной практики произвольного масштабирования этих факторов, метод EfficientNet равномерно масштабирует ширину, глубину и разрешение сети с помощью набора фиксированных коэффициентов масштабирования.

Авторами статьи [30] изучен метод сегментации дефектов с использованием набора данных о дефектах, обнаруженных с помощью МПК (рис. 2). Подтверждено, что кодировщик EfficientNet, используемый в качестве основы U-Net, эффективен и не требует модели, содержащей большое количество параметров. Авторам удалось достичь показателя В2 в 84,04 %, используя U-Net в качестве модели сегментации, мощный кодировщик и оптимальную функцию потерь.

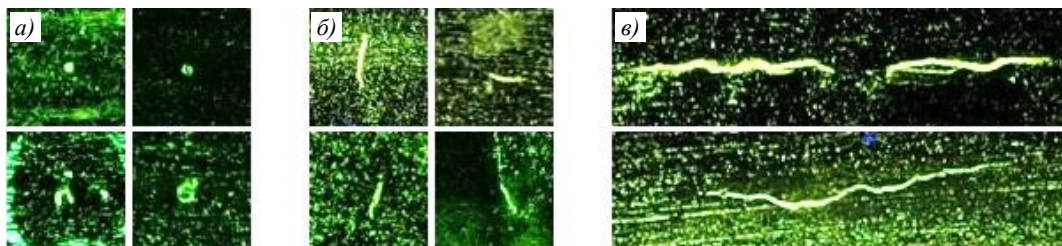


Рис. 2. Примеры дефектов: точечные (а), линейные (б) и линейные протяженные (в)

Сверточная нейронная сеть U-Net считается одной из стандартных архитектур CNN для задач сегментации изображений, когда нужно не только определить класс изображения целиком, но и сегментировать его области по классу, т. е. создать маску, которая будет разделять изображение на несколько классов.

В статье [31] авторы сосредоточились только на областях, содержащих дефекты, но необходимо также рассмотреть бездефектные области. Поэтому создан набор изображений бездефектной области из ~3000 исходных изображений размером 512×512 пикселей. В результате определено несколько случаев, когда ошибочно обнаружены ложные индикаторные следы, похожие на дефекты.

В области компьютерного зрения функции представляют изображения, которые можно использовать для описания и понимания информации. Углы, края и цвета – это примеры функций низкого уровня, тогда как отдельные элементы являются примерами функций высокого уровня.

Особенности имеют решающее значение в компьютерном зрении, поскольку они облегчают представление и анализ визуального ввода. Алгоритмы могут находить закономерности и корреляции в фотографиях, извлекая и описывая их с помощью функций, а затем делая прогнозы или выводы на основе этих знаний.

Алгоритмы компьютерного зрения могут достигать высокого уровня точности и понимания визуального ввода путем интеграции информации низкого и высокого уровня. Так, алгоритм компьютерного зрения может идентифицировать наличие объектов на изображении, используя низкоуровневые характеристики, такие как края и углы. Затем система может использовать характеристики высокого уровня, такие как объекты или сцены, для классификации и идентификации содержимого или сценария изображения.

В статье [31] предложен новый метод идентификации трещин при МПК колец подшипников, который основан на визуальных характеристиках и функциях высокого

уровня. Дефектные участки с несплошностями в виде трещин определяют путем выделения осевой линии для получения приблизительного местоположения дефектов, что сокращает время вычислений модели CNN. При применении модуля СА к оригинальной модели MobileNetV3 предложенная модель может автоматически извлекать высокоуровневые характеристики предполагаемых областей с дефектами и идентифицировать их с высокой точностью. Эксперименты проведены на основе набора данных о дефектах колец подшипников (рис. 3). Экспериментальные результаты показывают, что предлагаемый метод обеспечивает скорость запоминания 96,5 %, точность 91,7 % и среднее время обнаружения 9,33 с. Предполагается, что модель может уменьшить влияние сложного текстурированного фона и ложных индикаций, а извлеченные высокоуровневые характеристики из моделей CNN обладают высокой степенью детектирования и эффективностью идентификации индикаций магнитного порошка.

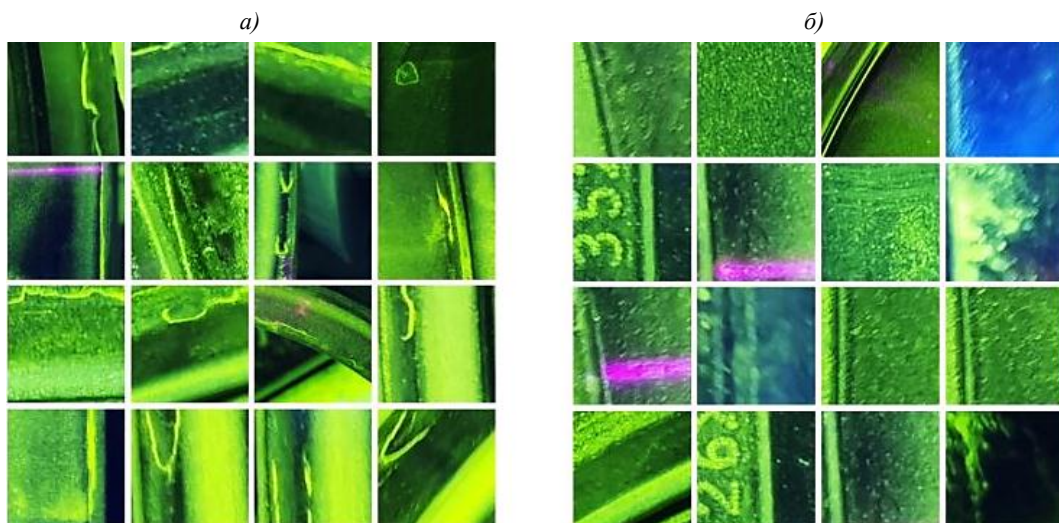


Рис. 3. Дефектные (а) и бездефектные участки (б), подобранные для обучения нейронной сети

В статье [32] предложен метод автоматизации магнитопорошкового люминесцентного контроля, основанный на оценке возникающего магнитного поля. Измерения показывают, что величина магнитного поля не является достаточным показателем способности обнаружения дефекта. Результаты сравниваются с обычно используемыми датчиками. Метод основан на измерении векторного магнитного поля и последующей обработке данных, т. е. вычислении магнитного импульса на сферической детектирующей частице.

Вероятность обнаружения (Probability of Detection – POD) – это статистически оцениваемая функция вероятности обнаружения дефекта в зависимости от его длины, т. е. вероятность того, что возможный дефект будет детектирован, полагая при этом, что он находится на контролируемой поверхности. Подробности применения МПК, такие как метод намагничивания, направление и напряженность магнитного поля, а также используемые магнитные порошки для обнаружения, в этих исследованиях не упоминаются. Оценивается только средняя производительность МПК. При этом правильная технология МПК имеет важное значение для успешного обнаружения дефектов. Новый метод оценки магнитного поля, предложенный в данной статье, может быть использован для оптимизации применения МПК и увеличения POD. Метод является более быстрым и подходящим для тестирования, проектирования и разработки современных устройств для МПК, а также для автоматической генерации и оптимизации магнитного поля.

Моделирование процесса

В работе [33] представлены две модели и численные методы для моделирования полного процесса намагничивания и размагничивания объектов, которые проходят МПК. В частности, рассчитана остаточная плотность магнитного потока в цилиндрических образцах после каждого из следующих этапов: продольное намагничивание, циркулярное намагничивание и окончательное размагничивание после контроля. Предлагаемая методология основана на скалярных моделях, включающих магнитный гистерезис. На рис. 4 и 5 представлены кривые остаточной плотности магнитного потока после циркулярного и продольного намагничивания соответственно.

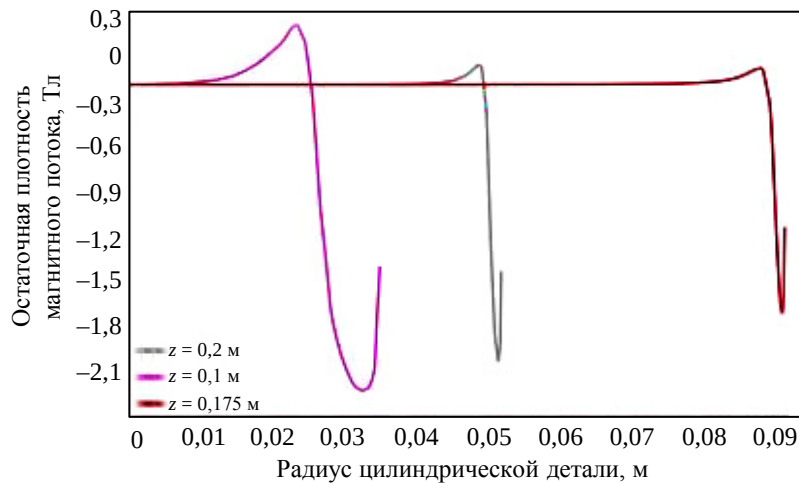


Рис. 4. Остаточная плотность магнитного потока (θ -составляющая) после циркулярного намагничивания (z – радиус цилиндрической детали)

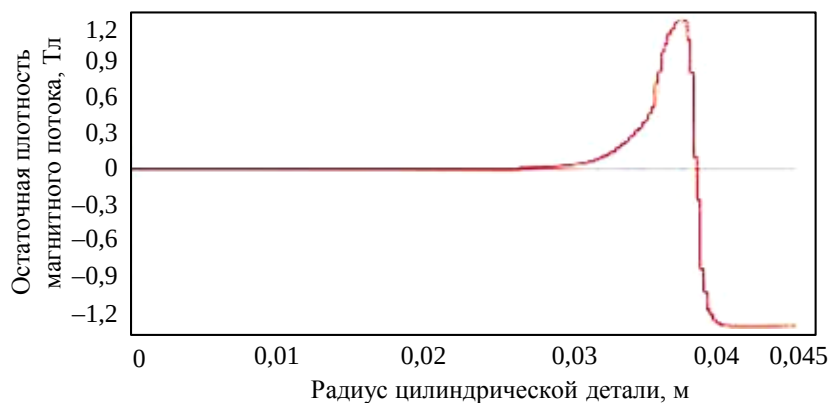


Рис. 5. Остаточная плотность магнитного потока (z -составляющая) после продольного намагничивания

Полученные результаты этапа размагничивания свидетельствуют о том, что для достижения лучших результатов следует использовать циркулярное размагничивание. При сравнении рис. 6 и 7 видно, что при циркулярном размагничивании (за исключением случая с 12 циклами) существует не такая большая зависимость остаточной плотности потока от количества циклов, как в случае продольного намагничивания. Кроме того, при циркулярном размагничивании достигаются более низкие значения остаточной плотности магнитного потока.

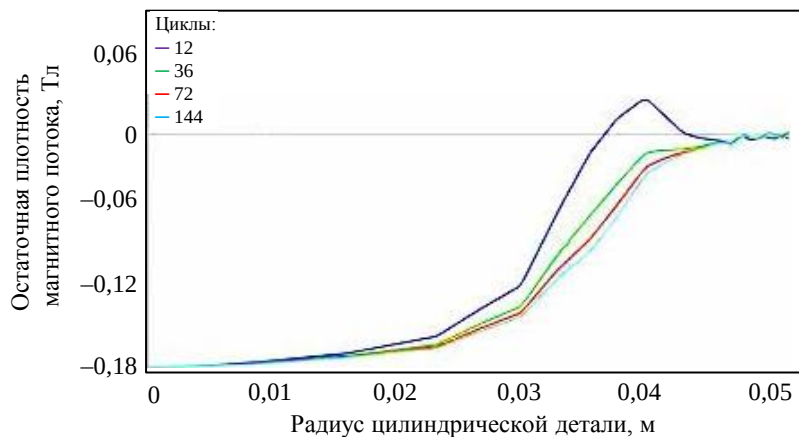


Рис. 6. Зависимость плотности остаточного магнитного потока (θ -составляющая) от радиуса цилиндрической детали при циркулярном размагничивании (сравнение количества циклов)

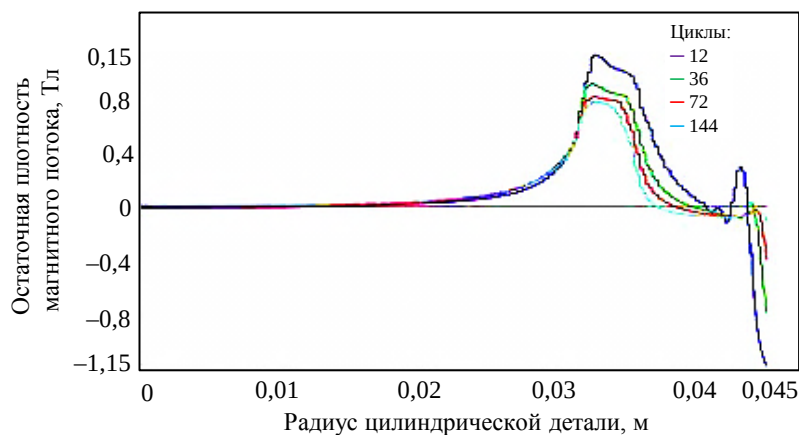


Рис. 7. Зависимость остаточной плотности потока (z -составляющая) от радиуса цилиндрической детали при продольном размагничивании (сравнение количества циклов)

Для создания магнитного поля с регулируемой интенсивностью и высокой однородностью с помощью специализированного программного обеспечения авторами статьи [34] создана имитационная модель магнитного поля полого цилиндра, помещенного в соленоид, путем изменения частоты источника возбуждения внешнего магнитного поля, стационарных условий и низкочастотного магнитного поля обмотки соленоида. Методами численного анализа электромагнитного поля являются дифференциальный и интегральный методы. Дифференциальный метод также включает методы конечно-разностного и конечно-элементного анализа, в то время как разностный метод не подходит для граничных условий, являющихся сложными и нерегулярными. Метод конечных элементов – это численный метод, основанный на интерполяции разбиения по вариационному принципу, при котором делят область решения на множество небольших блоков, находят приближенное решение для каждого блока, а затем выводят глобальное решение. Чем точнее построение сетки и меньше площадь искажения, тем точнее решение. Применяемое программное обеспечение используется для анализа электромагнитного поля полого цилиндра, помещенного в соленоид.

Результаты моделирования показывают, что при частоте внешнего возбуждения < 100 Гц напряженность магнитного поля после проникновения в объект контроля составляет 61,9 % от напряженности магнитного поля возбуждения и экспоненциально

убывает с увеличением частоты возбуждения. Пространственное распределение магнитного поля соленоида (помимо параметров самого соленоида) оказывает большее влияние на распределение магнитного потока в пространстве.

Заключения

Описаны и проанализированы основные перспективы развития неразрушающего МПК:

- внедрение и развитие систем автоматизации контроля;
- применение нейронных сетей при обработке результатов контроля;
- математическое моделирование физических процессов контроля.

Анализ перспективных направлений показал, что:

- существует необходимость развития и внедрения систем автоматизации контроля;
- применение нейронных сетей при обработке результатов контроля снизит влияние человеческого фактора;
- математическое моделирование физических процессов контроля поможет лучше понимать процессы при МПК;
- необходимо внедрение новых методик при сертификации персонала – сертифицированный работник должен владеть навыками работы с новым оборудованием, определять, в каком направлении возможна автоматизация МПК, проводить оценку вероятности нахождения дефектов.

Помимо основных направлений, указанных в данной статье, также следует отметить дополнительное обучение и повышение квалификации персонала, проводящего контроль. Несмотря на сложность физических основ МПК, технология проведения контроля не вызывает сложностей у исполнителя, если он руководствуется грамотно составленной документацией, имеет качественные дефектоскопические материалы и исправное оборудование. Повышение квалификации дефектоскопистов может снизить влияние человеческого фактора при невыявлении дефектов.

Список источников

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Шевченко Ю.Н., Гриневич А.В., Кочанов Д.И. Проблемы паспортизации авиационных материалов на современном этапе // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 388–396.
4. Чертищев В.Ю., Оспенникова О.Г., Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Определение размера и глубины залегания дефектов в многослойных сотовых конструкциях из ПКМ по величине механического импеданса // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 72–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-72-94.
5. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (56). С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
6. Скоробогатко Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. К вопросу об экотоксичности и эффективности различных классов промышленных неионогенных ПАВ, используемых при очистке металлических поверхностей в процессе капиллярного контроля деталей авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.

7. 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: 07.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
8. ГОСТ Р 56512–2015. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Типовые технологические процессы. М.: Стандартинформ, 2016. 56 с.
9. ГОСТ Р ИСО 9934-1–2011. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Часть 1. Основные требования. М.: Стандартинформ, 2019. 16 с.
10. Ложкова Д.С., Краснов И.С., Далин М.А. Оценка дефектности заготовок дисков ГТД из титановых сплавов // *Контроль. Диагностика*. 2016. № 7. С. 61–67. DOI: 10.14489/td.2016.07.pp.061-067.
11. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твёрдых тел. М.: Металлургия, 1971. 264 с.
12. Методические материалы для реализации требований к основным деталям двигателя, ресурс которых устанавливается в циклах: РЦ АП-33.70-1 / Межгосударственный авиационный комитет. М.: Авиаиздат, 2012. 31 с.
13. 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.
14. СДАНК-01-2020. Правила аттестации и основные требования к лабораториям неразрушающего контроля. URL: <https://ntcexpert.ru/documents/sdank-01-2020.pdf> (дата обращения: 13.06.2023).
15. ISO 9934-1. Non-destructive testing. Magnetic particle testing. Part 1: General principles. Geneva: ISO, 2001. 14 p.
16. DIN EN 1369-2013. Founding – Magnetic particle testing. Deutsches Institut für Normung e.V., 2013, 26 p.
17. ASTM E1444/E1444M. Standard Practice for Magnetic Particle Testing for Aerospace. ASTM International (ASTM), 2022. 16 p.
18. ASTM E709-21. Standard Guide for Magnetic Particle Testing. ASTM International (ASTM), 2021. 48 p.
19. Mariani S., Rendu Q., Urbani M., Sbarufatti C. Causal dilated convolutional neural networks for automatic inspection of ultrasonic signals in non-destructive evaluation and structural health monitoring // *Mechanical Systems and Signal Processing*. Elsevier, 2021. 21 p. DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.107748.
20. Rawat W., Wang Z. Deep Convolutional Neural Networks for Image Classification: A Comprehensive Review // *Neural Computation*. 2017. Vol. 29. No. 9. P. 2352–2449. DOI: 10.1162/neco_a_00990.
21. Tout K., Meguenani A., Urban J.P. et al. Automated vision system for magnetic particle inspection of crankshafts using convolutional neural networks // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021. Vol. 112. P. 3307–3326. DOI: 10.1007/s00170-020-06467-4.
22. Link R., Riess N. NDT 4.0-significance and implications to NDT–automated magnetic particle testing as an example // *12th European Conference on Non-Destructive Testing (ECNDT 2018)*. 2018. Vol. 15. P. 6.
23. Antonio S., Fulginei F., Faba A. et al. Vector Hysteresis Processes for Innovative Fe-Si Magnetic Powder Cores: Experiments and Neural Network Modeling // *Magnetochemistry*. 2021. Vol. 7. No. 2. P. 18. DOI: 10.3390/magnetochemistry7020018.
24. Ferguson M., Ak R., Lee Y.-T.T., Law K. H. Automatic localization of casting defects with convolutional neural networks // *2017 International conference on big data*. 2017. P. 1726–1735.
25. Chen Y., Feng B., Kang Y. et al. A novel thermography-based dry magnetic particle testing method // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2022. Vol. 71. P. 1–9. DOI: 10.1109/TIM.2022.3165742.

26. Wong B.S., Low Y.G., Wang X. et al. 3D finite element simulation of magnetic particle inspection // 2010 IEEE Conference on Sustainable Utilization and Development in Engineering and Technology. 2010. P. 50–55. DOI: 10.1109/STUDENT.2010.5687008.
27. Zolfaghari A., Zolfaghari A., Kolahan F. Reliability and sensitivity of magnetic particle nondestructive testing in detecting the surface cracks of welded components // Nondestructive Testing and Evaluation. 2018. Vol. 33. No. 3. P. 290–300. DOI: 10.1080/10589759.2018.1428322.
28. Apostol E.S., Nedelcu A., Daniel D.V. et al. Mathematical modeling of eddy current non-destructive testing // 10th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering. 2017. P. 469–474. DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905088.
29. Tout K., Meguenani A., Urban J.-P., Cudel C. Automated vision system for magnetic particle inspection of crankshafts using convolutional neural networks // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2021. Vol. 112. P. 3307–3326. DOI: 10.1007/s00170-020-06467-4.
30. Ueda A., Lu H., Kamiya T. Deep-Learning Based Segmentation Algorithm for Defect Detection in Magnetic Particle Testing Images // Proceedings of International Conference on Artificial Life and Robotics. 2021. Vol. 26. P. 235–238. DOI: 10.5954/ICAROB.2021.GS3-1.
31. Yang Y., Yang Y., Li L. et al. Automatic Defect Identification Method for Magnetic Particle Inspection of Bearing Rings Based on Visual Characteristics and High-Level Features // Applied Sciences. 2022. Vol. 12 (3). P. 1293. DOI: 10.3390/app12031293.
32. Staněk P., Škvor Z. Automated Magnetic Field Evaluation for Magnetic Particle Inspection by Impulse // Journal of Nondestructive Evaluation. 2019. Vol. 38. Art. 75. DOI: 10.1007/s10921-019-0615-4.
33. Bermúdez A., Gómez D., Piñeiro M. et al. Numerical Simulation of Magnetization and Demagnetization Processes // IEEE Transactions on Magnetics. 2017. Vol. 53. No. 12. P. 1–6. DOI: 10.1109/TMAG.2017.2743069.
34. Mao B., Lan T., Deng W. Simulation of Magnetic Field Penetration of Cylindrical Cavity with Wound Solenoid // Advances in Computer Science Research. 2016. Vol. 58. URL: <https://www.atlantispress.com/article/25868834.pdf> (дата обращения: 07.06.2023).

References

1. 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.
2. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N., Shevchenko Yu.N., Grinevich A.V., Kochanov D.I. Problems of certification of aviation materials at the present stage. *75 years. Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 388–396.
4. Chertishchev V.Yu., Ospennikova O.G., Boichuk A.S., Dikov I.A., Generalov A.S. Determination of the size and depth of defects in multilayer PCM honeycomb structures based on the mechanical impedance value. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 72–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-72-94.
5. Kosarina E.I., Krupnina O.A., Demidov A.A., Mikhaylova N.A. Digital optical pattern and its dependence on the radiation image at non-destructive testing by method of digital radiography. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
6. Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Revisiting the ecotoxicity and efficiency of different classes of industrial nonionic surfaces used for cleaning metal surfaces in the process of capillary control of details of the aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 07, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
7. 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: June 07, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.

8. State Standard R 56512–2015. *The control is non-destructive. Magnetic particle method. Typical technological processes*. Moscow: Standartinform, 2016, 56 p.
9. State Standard R ISO 9934-1–2011. *The control is non-destructive. Magnetic particle method. Part 1. Basic requirements*. Moscow: Standartinform, 2019, 16 p.
10. Lozhkova D.S., Krasnov I.S., Dalin M.A. Evaluation of defectiveness of blanks of GTE disks from titanium alloys. *Kontrol. Diagnostika*, 2016, no. 7, pp. 61–67. DOI: 10.14489/td.2016.07.pp.061-067.
11. Ekobori T. *Physics and mechanics of destruction and strength of solid bodies*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 264 p.
12. *Methodological materials for the implementation of the requirements for the main parts of the engine, the resource of which is set in cycles*: Aviation Regulations-33.70-1. Moscow: Aviaizdat, 2012, 31 p.
13. 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.
14. SDANK-01-2020. *Rules for attestation and basic requirements for non-destructive testing laboratories*. Available at: <https://ntcexpert.ru/documents/sdank-01-2020.pdf> (accessed: June 13, 2023).
15. ISO 9934-1. *Non-destructive testing. Magnetic particle testing. Part 1: General principles*. Geneva: ISO, 2001, 14 p.
16. DIN EN 1369-2013. *Founding – Magnetic particle testing*. Deutsches Institut für Normung e.V., 2013, 26 p.
17. ASTM E1444/E1444M. *Standard Practice for Magnetic Particle Testing for Aerospace*. ASTM International (ASTM), 2022, 16 p.
18. ASTM E709-21. *Standard Guide for Magnetic Particle Testing*. ASTM International (ASTM), 2021, 48 p.
19. Mariani S., Rendu Q., Urbani M., Sbarufatti C. Causal dilated convolutional neural networks for automatic inspection of ultrasonic signals in non-destructive evaluation and structural health monitoring. *Mechanical Systems and Signal Processing*. Elsevier, 2021, 21 p. DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.107748.
20. Rawat W., Wang Z. Deep Convolutional Neural Networks for Image Classification: a Comprehensive Review. *Neural Computation*, 2017, vol. 29, no. 9, pp. 2352–2449. DOI: 10.1162/neco_a_00990.
21. Tout K., Meguenani A., Urban J.P. et al. Automated vision system for magnetic particle inspection of crankshafts using convolutional neural networks. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, vol. 112, pp. 3307–3326. DOI: 10.1007/s00170-020-06467-4.
22. Link R., Riess N. NDT 4.0-significance and implications to NDT–automated magnetic particle testing as an example. *12th European Conference on Non-Destructive Testing (ECNDT 2018)*, 2018, vol. 15, p. 6.
23. Antonio S., Fulginei F., Faba A. et al. Vector Hysteresis Processes for Innovative Fe-Si Magnetic Powder Cores: Experiments and Neural Network Modeling. *Magnetochemistry*, 2021, vol. 7 no. 2, p. 18. DOI: 10.3390/magnetochemistry7020018.
24. Ferguson M., Ak R., Lee Y.-T.T., Law K. H. Automatic localization of casting defects with convolutional neural networks. *2017 International conference on big data*, 2017, pp. 1726–1735.
25. Chen Y., Feng B., Kang Y. et al. A novel thermography-based dry magnetic particle testing method. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2022, vol. 71, pp. 1–9. DOI: 10.1109/TIM.2022.3165742.
26. Wong B.S., Low Y.G., Wang X. et al. 3D finite element simulation of magnetic particle inspection. *2010 IEEE Conference on Sustainable Utilization and Development in Engineering and Technology*, 2010, pp. 50–55. DOI: 10.1109/STUDENT.2010.5687008.
27. Zolfaghari A., Zolfaghari A., Kolahan F. Reliability and sensitivity of magnetic particle nondestructive testing in detecting the surface cracks of welded components. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 2018, vol. 33, no. 3, pp. 290–300. DOI: 10.1080/10589759.2018.1428322.
28. Apostol E.S., Nedelcu A., Daniel D.V. et al. Mathematical modeling of eddy current non-destructive testing. *10th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering*, 2017, pp. 469–474. DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905088.

29. Tout K., Meguenani A., Urban J.-P., Cudel C. Automated vision system for magnetic particle inspection of crankshafts using convolutional neural networks. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, vol. 112, pp. 3307–3326. DOI: 10.1007/s00170-020-06467-4.
30. Ueda A., Lu H., Kamiya T. Deep-Learning Based Segmentation Algorithm for Defect Detection in Magnetic Particle Testing Images. *Proceedings of International Conference on Artificial Life and Robotics*, 2021, vol. 26, pp. 235–238. DOI: 10.5954/ICAROB.2021.GS3-1.
31. Yang Y., Yang Y., Li L. et al. Automatic Defect Identification Method for Magnetic Particle Inspection of Bearing Rings Based on Visual Characteristics and High-Level Features. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12 (3), p. 1293. DOI: 10.3390/app12031293.
32. Staněk P., Škvor Z. Automated Magnetic Field Evaluation for Magnetic Particle Inspection by Impulse. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 2019, vol. 38, art. 75. DOI: 10.1007/s10921-019-0615-4.
33. Bermúdez A., Gómez D., Piñeiro M. et al. Numerical Simulation of Magnetization and Demagnetization Processes. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2017, vol. 53, no. 12, pp. 1–6. DOI: 10.1109/TMAG.2017.2743069.
34. Mao B., Lan T., Deng W. Simulation of Magnetic Field Penetration of Cylindrical Cavity with Wound Solenoid. *Advances in Computer Science Research*, 2016, vol. 58. Available at: <https://www.atlantispress.com/article/25868834.pdf> (accessed: June 07, 2023).

Информация об авторах

Леднев Игорь Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 13.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.07.2023.
The article was submitted 13.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 18.07.2023.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



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

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

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

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



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



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



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

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



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

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



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

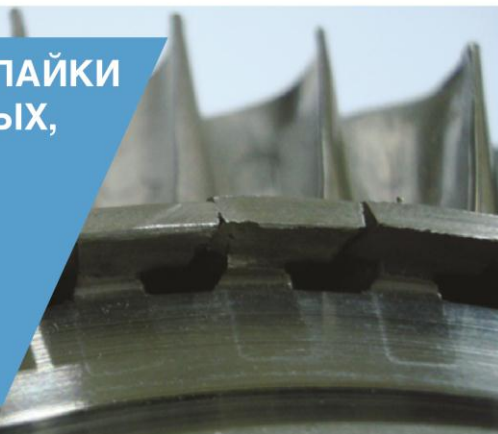
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

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

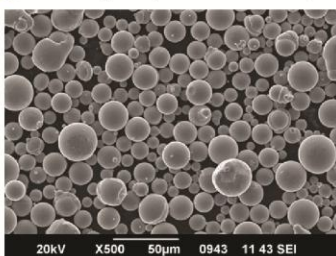
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ПАЙКИ

РАЗРАБОТКА ПРИПОЕВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.

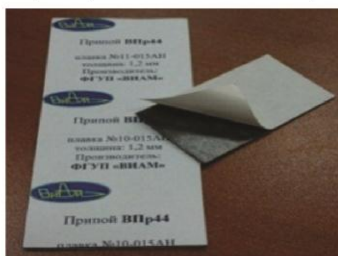


ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И РЕМОНТЕ ГТД: НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

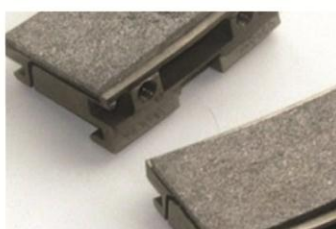
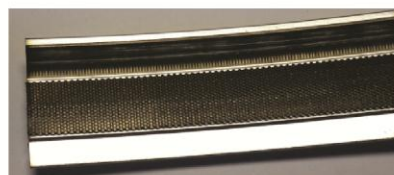
- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.



- 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.

МЫ СЕРИЙНО ПРОИЗВОДИМ И ПОСТАВЛЯЕМ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр28;
- никелевые – ВПр7, ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40;
- медно-никелевые – ВПр1, ВПр4.



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СВАРКИ

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

5 000 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 перемешиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей;
- разработку технологий ремонта деталей методом сварки;
- трансфер технологий для различных отраслей промышленности.

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

на правах рекламы

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



СОПЛА ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ

ВЫПУСКАЮТСЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ СОПЛА ШИРОКОГО РЯДА ТИПОРАЗМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ

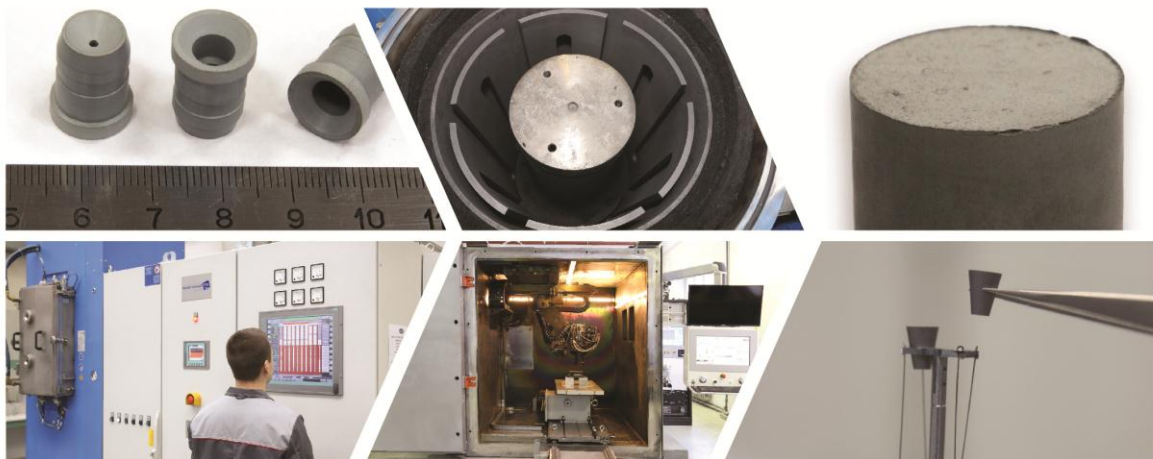
Производственные мощности

130 кг

керамического композиционного материала в год

5000 шт. сопел в год

1 500 – 2 000 шт. катодов в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку составов и технологий изготовления керамических материалов конструкционного и функционального назначения;
- керамический композиционный материал ВМК-17;
- сопла из ВМК-17 диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм;
- керамические эмиттеры 4,7 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры диаметром 6,0 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры сложной формы по чертежам заказчика.

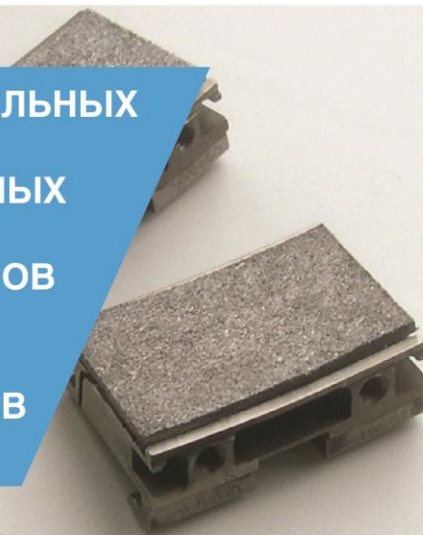
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

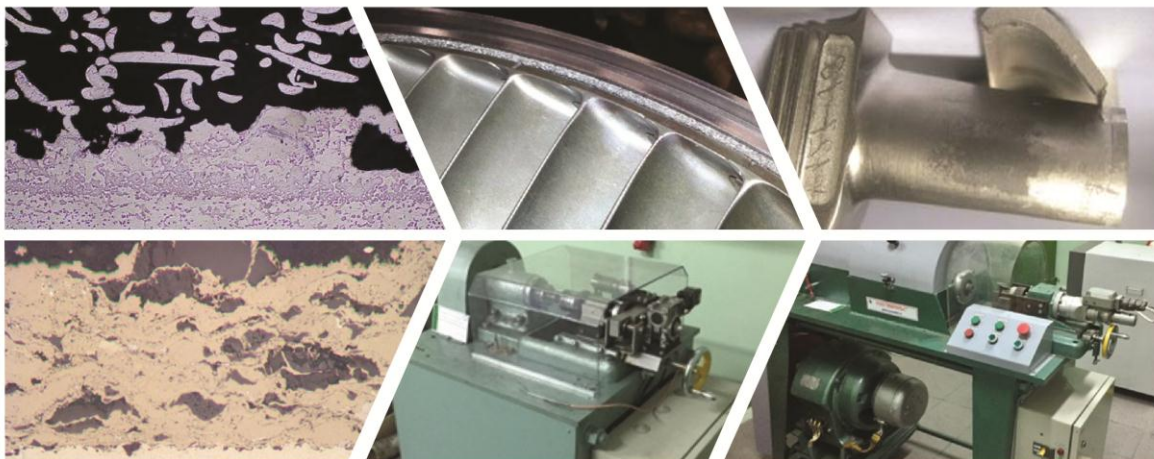
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

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.

**ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ
ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ.**

**ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ.**



Производственные мощности:

40 т растворных
связующих
в год

25 T

расплавных
связующих
в год

100

**M² формообразующих
оснасток**

50 000 пог.м

препрегов на
основе растворных
связующих

30 000

листов
стекло- и
оргопластиков

500 000 пог.м клеевых препрегов
марки КМКС

350 000

```
препреги нового поколения
```

1 200 шт заготовок
панелей пола

20 Т заготовок изделий из ПКМ

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- клеевые препреги;
- препреги на основе расплавных связующих;
- клеевые пленки;
- заготовки панелей пола;
- заготовки обтекателей;
- заготовки гибких и жестких патрубков для СКВ ЛА;
- процессинг изготовления продукции на основе давальческих материалов;
- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих;

- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерные связующие;
- листовой органопластик;
- формообразующие оснастки из GRV\$
- листовой органопластик
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком;
- дополнительное профессиональное образование «Технология ремонта изделий из ПКМ».

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

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru; 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 ПРОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные
мощности:

29 т бериллийсодержащие
стали и сплавы в год

209 единиц технологического
и исследовательского оборудования

10 т препрегов
ПКМ в год

7700 м²

площадь
производственных
помещений

13 производственных
участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление 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 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 и 1000 мм: ПУ-4э-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 котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного 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

на правах рекламы

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

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ, АККРЕДИТОВАННЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫМ
АГЕНТСТВОМ ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА
(РОСАВИАЦИЯ), ВХОДЯЩИЙ
В МЕЖДУНАРОДНУЮ СЕТЬ СТАНЦИЙ
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
ATLAS MATERIAL TESTING TECHNOLOGY LLC.



Основные
показатели:

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц испытательного
и исследовательского
оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

Центр климатических испытаний расположен в приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) с коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039 и C3-C5 по ISO 9223)

Атмосферный испытательный полигон:

Открытая площадка –
до **10000**
образцов одновременно



Площадка под навесом –
до **1000**
образцов одновременно



Силовой пол с нагрузкой
до **500 МПа**



Площадка для испытаний
узлов и конструкций –
288 м²



Испытания при совместном воздействии
климатических факторов,
статических и циклических нагрузок



Метеостанция,
работающая в непрерывном
автоматическом режиме



Лабораторные исследования:



Физико-механические
испытания



Исследования методами
неразрушающего контроля



Металлофизические
исследования



Химико-аналитические
исследования



Исследования теплофизических
свойств



Электрохимия
и исследования покрытий



Испытания при повышенной
температуре и влаге



Испытания при повышенных и пониженных
температурах, а также при их знако-
переменном воздействии



Испытания в коррозионно-
активных средах



Испытания и исследования
систем защиты

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- натурные испытания металлических и неметаллических материалов, систем защиты, конструкций, в том числе при совместном воздействии механических нагрузок и климатических факторов;
- полный комплекс лабораторных испытаний и исследований материалов, элементов конструкций, а также систем защиты;
- разработку, подбор, отработку методов и средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений для металлических и неметаллических материалов, конструкций и изделий;
- установление сроков службы материалов в предполагаемых условиях эксплуатации.

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

на правах рекламы

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