

№8
(138)
2024

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 8 (138) август 2024

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (НИЦ «Курчатовский институт»)

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

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

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

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

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

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

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

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

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Полимерные материалы

Polymer materials

Гуров Д.А., Цапенко А.Н., Павлюкович Н.Г. 3
Эффект взаимной стабилизации полиэфир-эфиркетона и термотропных жидкокристаллических полимеров в полимерных композициях на их основе для 3D-печати

Gurov D.A., Tsapenko A.N., Pavlukovich N.G.
Effect of mutual stabilization of polyetheretherketone and thermotropic liquid crystal polymers in polymer composites based on them for 3D printing

Евдокимов А.А., Герасимов Д.М., Вахрушева Я.А., Венедиктова М.А., Богдан Л.М. 19
Исследование влияния компонентов на свойства герметизирующего жгутового материала для автоклавного формования полимерных композиционных материалов

Evdokimov A.A., Gerasimov D.M., Vakhrusheva Ya.A., Venediktova M.A., Bogdan L.M.
Investigation of the effect of components on the properties of sealing harness material for autoclave molding of polymer composite materials

Лукина Н.Ф., Исаяев А.Ю., Смирнов О.И., Саландо Р.П. 28
Свойства клея ВК-106 для крепления термоусаживаемых трубок в конструкции электрических жгутов

Lukina N.F., Isayev A.Yu., Smirnov O.I., Salando R.P.
Properties of VK-106 adhesive for fastening of heat-shrinkable tubes in the design of electric plaits

Композиционные материалы

Composite materials

Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Кан А.Ч., Соловьева Н.А. 38
Исследование коррозионной стойкости гибридных слоистых металлополимерных материалов

Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Kan A.Ch., Solovyova N.A.
Research of corrosion resistance of the hybrid layered metal polymeric materials

Балинова Ю.А., Луговой А.А., Бутаков В.В. 48
Перспективы использования тугоплавких оксидов для твердооксидных топливных элементов

Balinova Yu.A., Lugovoy A.A., Butakov V.V.
Application trends of high temperature refractory oxides for solid oxides fuel cells

Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Колмогоров А.Ю., Гуров Д.А., Чайникова А.С. 64
Возможность применения технологии послойного наплавления (FDM) для получения керамических изделий

Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Kolmogorov A.Yu., Gurov D.A., Chainikova A.S.
Possibility of using layer-by-layer deposition technology (FDM) to produce ceramic products

**Защитные и функциональные
покрытия**

**Фомина М.А., Сибилева С.В., Демин С.А.,
Васильев А.С.** Термоиндикаторные мате-
риалы и их применение

**Горлов Д.С., Чесноков Д.В., Закля-
кова О.В., Черединов П.Д.** Влияние режи-
ма работы источника отрицательного по-
тенциала при градиентном осаждении за-
щитного покрытия на стойкость к воздей-
ствию сульфидно-оксидной коррозии и ока-
линостойкость

**Protective and functional
coatings**

**Fomina M.A., Sibileva S.V., Demin S.A., Va-
siliev A.S.** Thermal indicator materials and
their application

**Gorlov D.S., Chesnokov D.V., Zaklya-
kova O.V., Cheredinov P.D.** The effect of the
operating mode of the negative potential
source during gradient deposition of the pro-
tective coating on the resistance to sulfide
oxide corrosion and scale resistance

Испытания материалов

Безносюк А.Н., Алексеев А.В. Определе-
ние элементов платиновой группы в никеле-
вых сплавах методом масс-спектрометрии с
индуктивно связанной плазмой

**Шорстов С.Ю., Дмитриев Н.С., Разма-
хов М.Г., Скуридина Н.С.** Методические
особенности исследования плотности
металлопорошковых композиций при повы-
шенной температуре

Material tests

Beznosyuk A.N., Alekseev A.V. Determina-
tion of platinum group elements in nickel alloys
by inductively coupled plasma mass spectrom-
etry method

**Shorstov S.Yu., Dmitriev N.S., Razma-
khov M.G., Skuridina N.S.** Methodological
features of studying the density of metal
powder compositions at high temperature

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18

ЭФФЕКТ ВЗАИМНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Д.А. Гуров¹, А.Н. Цапенко¹, Н.Г. Павлюкович¹

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

Аннотация. Рассмотрены и обоснованы эффекты взаимной диффузии, выраженные в характере температурных зависимостей вязкости и других теплофизических характеристик расплава нити на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и жидкокристаллических полимеров (ЖКП), в том числе в зависимости от скорости печати и концентрации жидкокристаллической фазы. Охарактеризованы релаксационные переходы внутри самого филамента и пленки, полученной из него методом 3D-печати. Показано, что введение ЖКП в термопластичную матрицу на основе ПЭЭК способно стабилизировать вязкостное поведение расплава нити в процессе ее затвердевания.

Ключевые слова: аддитивные технологии, послойная экструзия полимерной нити, полиэфирэфиркетон, полукристаллический полимер, термотропные жидкокристаллические полимеры, стабилизация, коробление

Для цитирования: Гуров Д.А., Цапенко А.Н., Павлюкович Н.Г. Эффект взаимной стабилизации полиэфирэфиркетона и термотропных жидкокристаллических полимеров в полимерных композитах на их основе для 3D-печати // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.

Scientific article

EFFECT OF MUTUAL STABILIZATION OF POLYETHERETHERKETONE AND THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS IN POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM FOR 3D PRINTING

D.A. Gurov¹, A.N. Tsapenko¹, N.G. Pavlukovich¹

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 effects of mutual diffusion, expressed in the nature of the temperature dependences of viscosity and other thermophysical characteristics of the melt of a filament based on polyetheretherketone (PEEK) and liquid crystal polymers (LCP), including depending on the printing speed and the content of the LC phase, are considered and substantiated. Relaxation transitions inside the fiber itself and the film obtained from it by 3D printing are characterized. It has been shown that the introduction of LCP into a thermoplastic matrix based on PEEK can stabilize the viscous behavior of the melt of a thread during its solidification.

Keywords: additive technologies, fused deposition modeling, polyetheretherketone, semi-crystalline polymer, thermotropic liquid crystal polymers, stabilization, warpage

For citation: Gurov D.A., Tsapenko A.N., Pavlukovich N.G. Effect of mutual stabilization of polyetheretherketone and thermotropic liquid crystal polymers in polymer composites based on them for 3D printing. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.

Введение

Развитие аддитивных технологий – одно из ключевых направлений, обеспечивающих переход к четвертой промышленной революции (Индустрия 4.0) [1, 2]. Одной из таких технологий является FDM-печать полимерными материалами.

Нерешенной проблемой FDM-печати полимерами являются нестабильность и отклонение геометрических размеров напечатанного изделия от компьютерной модели, в том числе коробление [3]. Контролируя режимы печати – например, такие как скорость, температура стола, камеры и сопла 3D-принтера – становится возможным влиять на ее стабильность [4]. Другим подходом к стабилизации поведения расплава полимерной нити является введение функционализированных различными способами разных наполнителей, например углеродных [5].

Однако эта проблема является особенно актуальной при FDM-печати деталей частично кристаллическими полимерами, в частности полиэфирэфиркетонам (ПЭЭК) [6–9].

Термотропные жидкокристаллические полимеры (ЖКП) в свою очередь обладают уникальными свойствами жидких кристаллов, образованных из жестких органических молекул асимметричной вытянутой формы – мезогенов. В области температур, превышающих температуры жидкокристаллического (ЖК) перехода, образуется система с явно выраженной анизотропией: мезогены выстраиваются по направлению приложенного сдвига, формируя жидкокристаллическую нематическую фазу из стержнеобразных молекул [10].

Известно, что в частично кристаллических полимерных смесях и композиционных материалах на основе ПЭЭК и углеродного волокна на поверхности наполнителя, являющегося в данном случае центром кристаллизации, в процессе охлаждения после термоформования композиционного материала формируется транскристаллическая фаза [11].

Изменяя концентрацию ЖКП и скорость подачи материала в головку экструдера, можно контролировать размер транскристаллической фазы и ее количество, а также скорость кристаллизации ПЭЭК за счет изменения плотности мезогенной фазы ЖКП внутри ПЭЭК.

Данная работа посвящена исследованию показателей межслоевой диффузии и вязкости полимерных смесей ПЭЭК и ЖКП различных составов с целью оптимизации технологического процесса переработки методом послойной экструзии полимерной нити.

Материалы и методы

Монослойные образцы типа пленок, напечатанные из филаментов различных составов, включающих ПЭЭК и ЖКП на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты, изготовлены методом FDM (рис. 1).

Для печати использовали промышленный принтер с размером области печати 500×500×500 мм. У принтера отсутствовал дополнительный отдельный нагрев стола и принудительное охлаждение зоны печати. Печать проводили на столе построения из силикатного стекла толщиной 5 мм. Из-за особенностей строения 3D-принтера (нагрев зоны стола построения происходит за счет нагрева камеры) максимальная достигнутая стабильная температура нагрева рабочего стола построения для печати составила 170 °C при температуре камеры, равной 250 °C.



Рис. 1. Фотография образцов типа пленок

Пленки, полученные методом FDM-печати, проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в инертной атмосфере в режиме сканирования при постоянной скорости нагрева, равной 10 °С/мин. Для оценки влияния последующей выкладки расплавленной нити в процессе печати на свойства уже сформированного слоя образцы подвергали повторному нагреву.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов монослойных пленок выполнен в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$), в диапазоне угла $2\theta = 3\text{--}40$ градусов, с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 40 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы High Score и базы данных PDF-2.

Проведены реологические исследования расплава монослойных пленок композита ПЭЭК/ЖКП из филаментов составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, 40%ЖКП + 60%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (здесь и далее – % (по массе)), полученных методом FDM-печати, в диапазоне температур 250–380 °С с частотой осцилляции, равной 1, 4, 10, 40 и 100 Гц.

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

Результаты и обсуждение

Термограммы, полученные методом ДСК, представлены на рис. 2–4. На их основании по значениям величины площади под максимумом плавления можно рассчитать степень кристалличности соединения ПЭЭК.

Для пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °С	100	150	165
Степень кристалличности, %, при термосканировании:			
– первом	31,0	28,8	29,2
– повторном	35,0	29,0	27,9

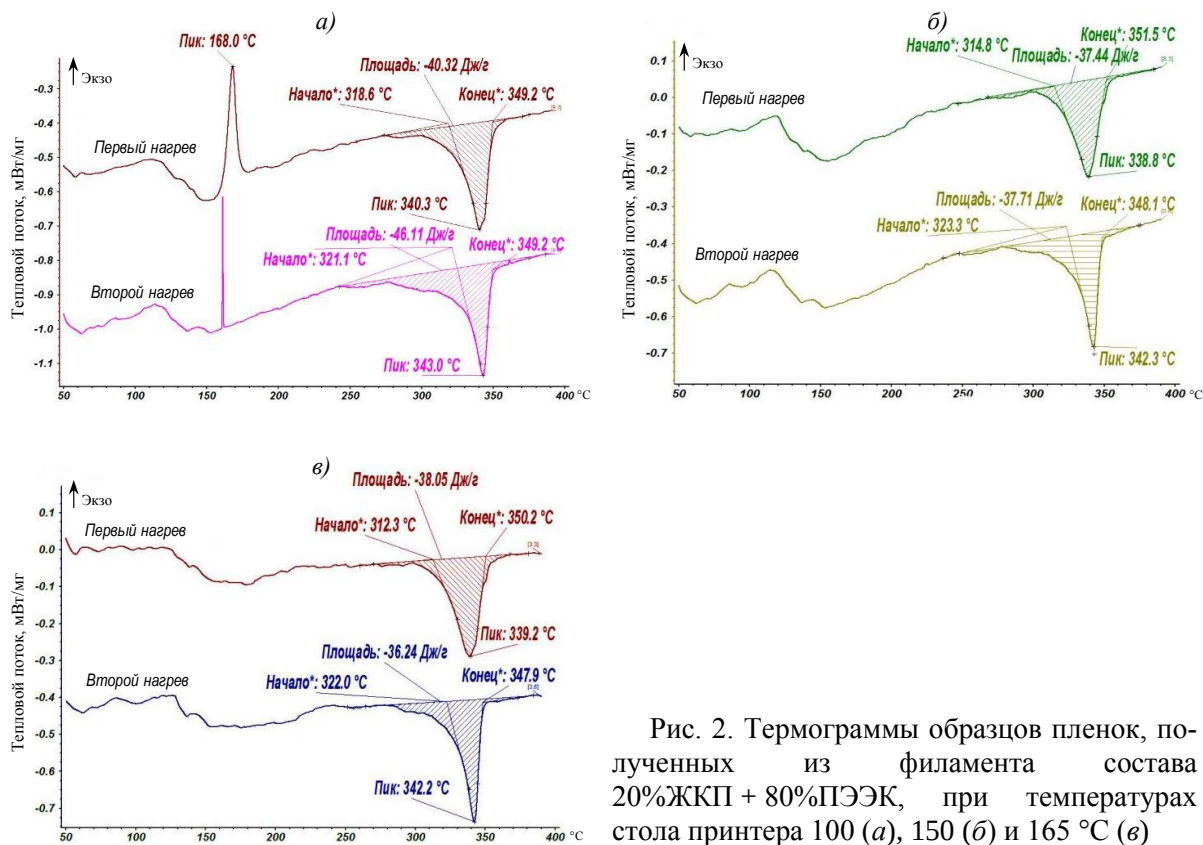


Рис. 2. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а), 150 (б) и 165 °C (в)

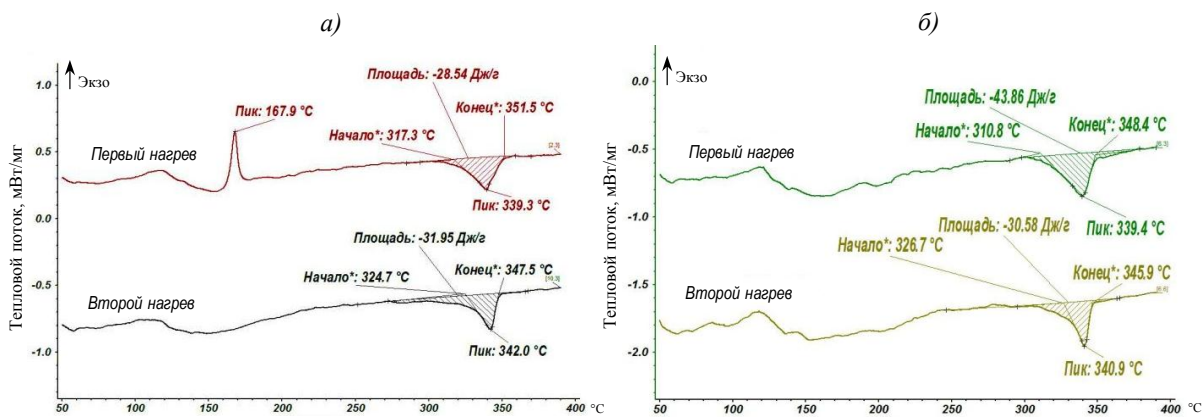


Рис. 3. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а) и 150 (б)

Для пленок, полученных из филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °C	100	150
Степень кристалличности, %, при термосканировании:		
– первом	21,9	33,8
– повторном	24,6	23,5

Для пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °C	100	150	170
Степень кристалличности, %, при термосканировании:			
– первом	21,9	28,8	29,2
– повторном	35,0	29,0	27,9

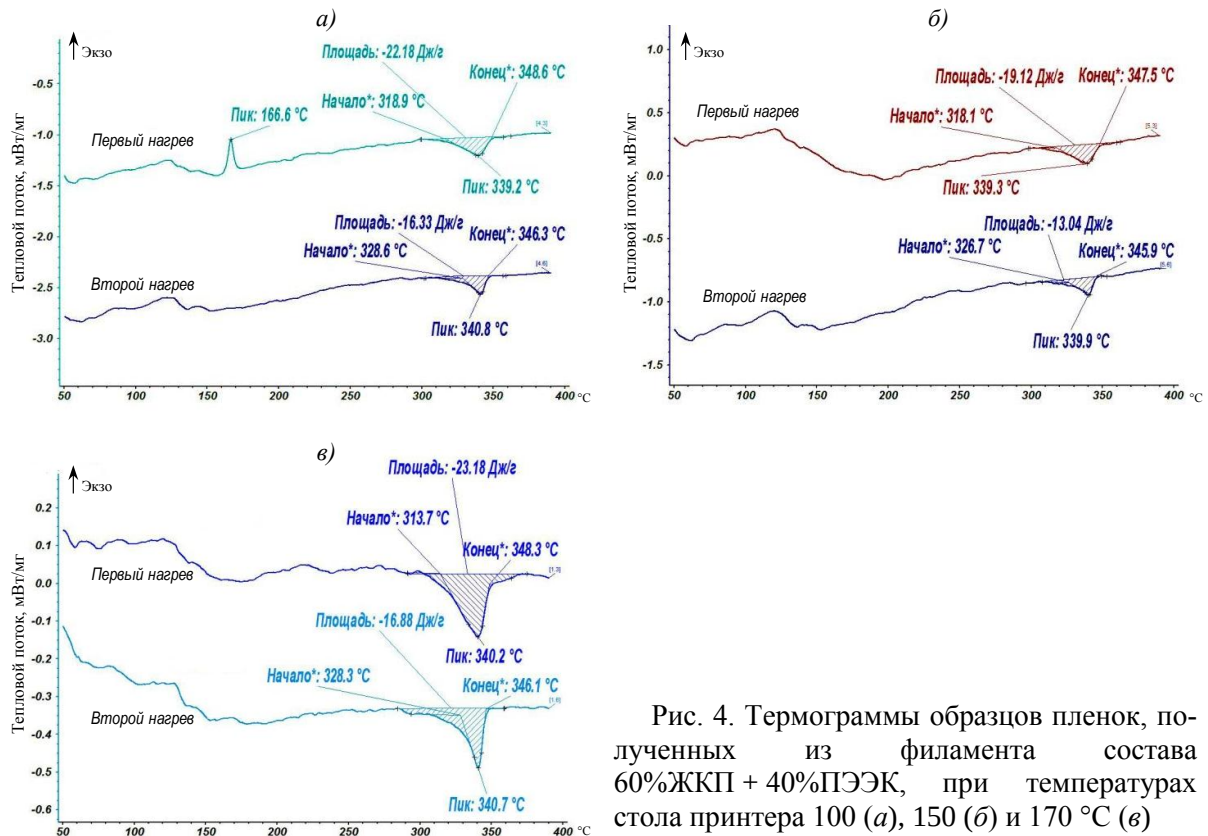


Рис. 4. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а), 150 (б) и 170 °C (в)

Таким образом, установлено, что степень кристалличности в образцах типа «пленок» изменяется немонотонно в зависимости от концентрации ЖКП-фазы и температуры нагрева стола печати. Минимальные значения степени кристалличности соответствуют составу 60%ЖКП + 40%ПЭЭК и температуре стола принтера 100 °C.

На термограммах пленок, полученных из филаментов трех исследованных составов (рис. 2–4), при печати с температурой стола принтера, равной 100 °C, наблюдается пик «холодной кристаллизации» при температуре 167–168 °C [12, 13]. При повторном сканировании для состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2) он сохранился, однако наблюдается смещение в сторону уменьшения температуры. Для пленок, полученных из филаментов составов 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3) и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), при повторном сканировании данный пик не сохранялся.

На всех образцах пленок температура стеклования не менялась и составила ~145 °C, что хорошо согласуется с научно-техническими литературными данными для температуры стеклования ПЭЭК [14]. Отметим, что при повторном сканировании ширина ступеньки теплоемкости для образцов всех исследованных составов в области фазового перехода второго рода сдвигалась в сторону увеличения температурного диапазона.

Согласно теории Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ), это может свидетельствовать об уменьшении свободного объема и увеличении времени релаксации аморфной фазы ПЭЭК [15].

В образце состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2), напечатанном при температуре стола принтера, равной 165 °С, можно наблюдать еще один, по-видимому, релаксационный переход в области температур 210–220 °С, который, исходя из высокого значения температуры, свидетельствует о большем ограничении молекулярной подвижности второй подсистемы, а значит – о наличии еще одной, более плотной аморфной фазы ПЭЭК, которая в работах [16–18] определена как кристаллическая. При этом зависимость теплоемкости от температуры становится еще более выраженной при повторном нагреве образца. Отметим наличие на термограммах ЖК-перехода в области температуры 280 °С [19].

В образце состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3), напечатанном при температуре стола принтера, равной 150 °С, можно также наблюдать еще один, по-видимому, релаксационный переход в области температур 210–220 °С, интерпретируемый авторами как соответствующий более плотной аморфной фазе в ПЭЭК (так же как и в случае с составом 20%ЖКП + 80%ПЭЭК).

При повторном сканировании пленки состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), напечатанной при температуре стола принтера, равной 170 °С, можно наблюдать появление дополнительного ярко выраженного фазового перехода второго рода в области температуры 170 °С. Как и в образцах других составов, которые печатали на «горячем» столе принтера, на термограммах можно наблюдать еще один релаксационный переход в области температур 210–220 °С.

На всех исследованных образцах пленок различных составов, напечатанных при температуре стола принтера, равной 100 °С, на кривой тепловыделения можно наблюдать максимумы, по-видимому, связанные с процессом «холодной кристаллизации», т. е. с высокой скоростью охлаждения напечатанных пленок. В этом случае процесс кристаллизации не успевает полностью завершиться до момента возникновения ограничений подвижности макромолекул, а следовательно, материал находится в метастабильном состоянии. При повторном нагреве процесс кристаллизации полностью завершается. Величина тепловыделения при плавлении в процессе повторного нагрева оказывается больше по сравнению с первым циклом только в случае пленок составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 40%ЖКП + 60%ПЭЭК, напечатанных при температуре стола принтера, равной 100 °С. Во всех остальных образцах (независимо от температуры стола принтера) при печати теплота плавления (а значит, и степень кристалличности) при повторном сканировании уменьшалась, а температура стеклования менялась незначительно и составила ~145 °С. Это означает, что при температурах стола принтера >150 °С процесс кристаллизации не затрудняется из-за снижения подвижности полимерных цепей и метастабильное состояние кристаллической фазы, которое, как считают авторы [16], может приводить к появлению напряжений и короблению в процессе печати, практически не возникает при послойном наплавлении полимерной нити.

Во всех образцах пленок с различной концентрацией ЖК-фазы, напечатанных при повышенной температуре стола принтера, равной 170 °С, наблюдался переход второго рода в диапазоне температур 200–250 °С, который, исходя из значений температуры, предположительно находится внутри аморфной фазы ПЭЭК. Данный переход [17, 18] можно связать с процессом «отжига», так как образцы пленок во время печати находились при температуре камеры ~270 °С в инертной атмосфере.

На рис. 5 и 6 приведены дифрактограммы однослойных пленок композиций составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, полученных методом FDM-печати на 3D-принтере при фиксированной скорости движения сопла принтера, равной 30 мм/с, и температуре сопла 465 °С при различных температурах стола построения.

Методом РСА определена степень кристалличности образцов монослойных пленок. При использовании полимерного композиционного филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК степень кристалличности образцов, напечатанных при температурах стола построения 100, 150 и 165 °С, составила 9,5; 24,5 и 25,5 % соответственно (рис. 5). При использовании полимерного композиционного филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК степень кристалличности образцов, напечатанных при температурах стола построения 100, 150 и 170 °С, составила 19; 20 и 23 % соответственно (рис. 6).

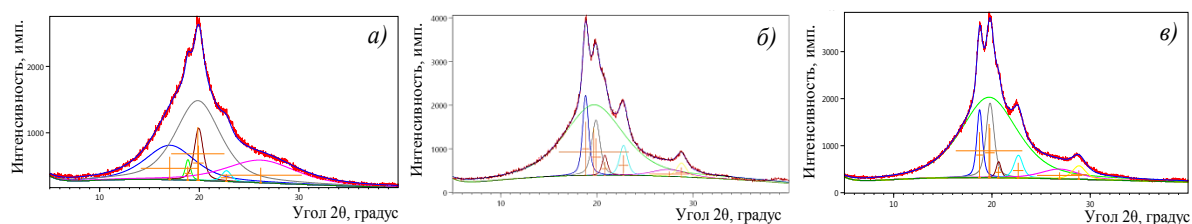


Рис. 5. Дифрактограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

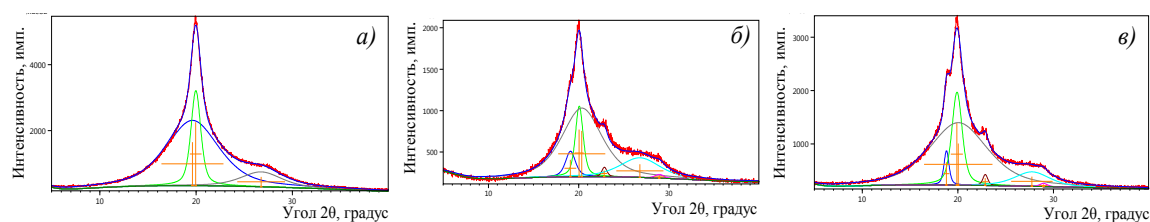


Рис. 6. Дифрактограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

Полученные данные свидетельствуют о прямой корреляции между величиной степени кристалличности и температурой стола построения. На всех исследованных концентрациях ЖК-фазы в композиционных пленках на основе ЖКП и ПЭЭК с увеличением температуры стола построения степень кристалличности повышается для частично кристаллических полимеров, получаемых методом 3D-печати [20].

На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь ($\tan\delta$) для пленок состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (в отличие от пленок состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК) можно наблюдать практически симбатный характер зависимостей тангенса потерь $\tan\delta$ от температуры при нагреве и охлаждении в диапазоне температур, соответствующих расплавному состоянию фазы ПЭЭК (300–380 °С), при этом само значение $\tan\delta \approx 1$ (особенно это заметно при температурах стола построения >150 °С), что свидетельствует о том, что наблюдаемая композиционная расплавная фаза взаимно стабилизирована. Резкий рост вязкости при температурах <280 °С связан с кристаллизацией фазы ПЭЭК. Наблюдаемый рост вязкости при нагреве пленок следует связать с релаксационными процессами или структурными превращениями внутри фазы ПЭЭК, возникших в процессе изготовления филаментов, а также при печати пленок методом FDM из-за длительной выдержки при повышенной температуре камеры печати.

Реологическим методом исследован гистерезис вязкости расплава монослойных пленок композита ПЭЭК/ЖКП из филаментов составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, полученных методом FDM-печати на 3D-принтере при фиксированной скорости движения сопла принтера, равной 30 мм/с, и температуре сопла 465–470 °С при различных температурах стола построения 100, 150 и 170 °С (рис. 7, 8).

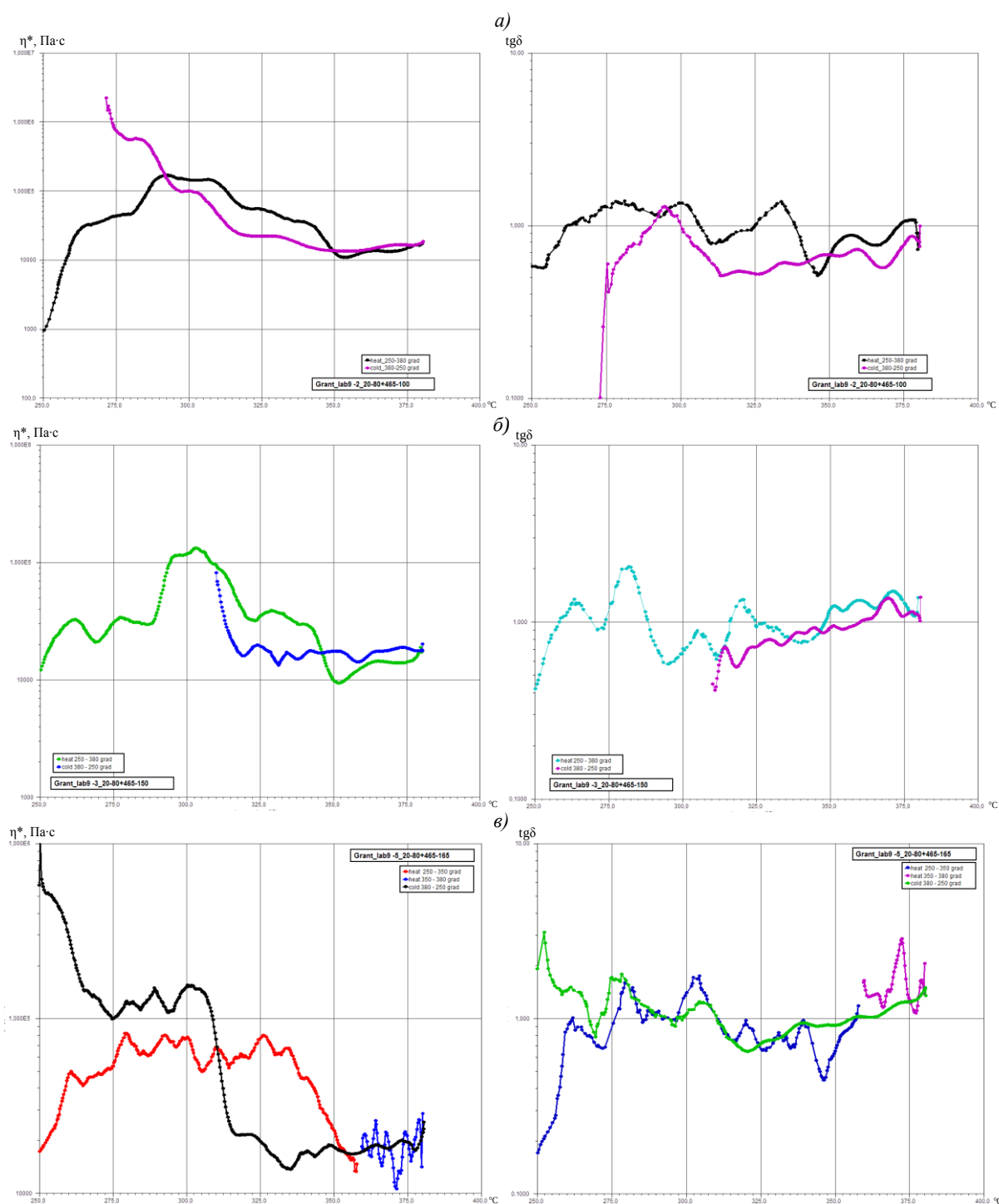


Рис. 7. Реологические зависимости пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

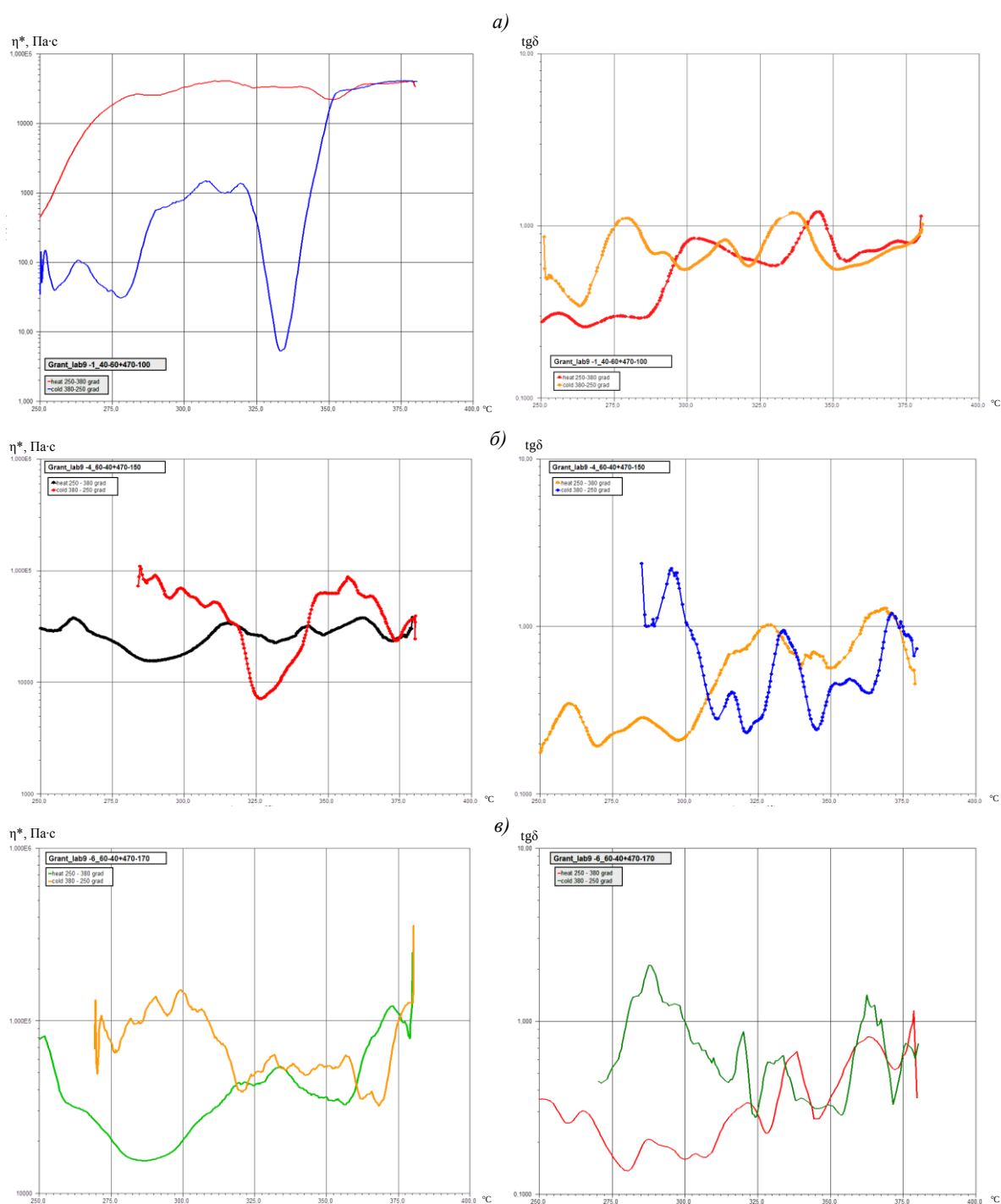


Рис. 8. Реологические зависимости пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

Для более глубокого понимания структурных превращений аморфных и кристаллических фаз ПЭЭК и мезофазы ЖКП в композиционном филаменте на их основе непосредственно после его изготовления и в пленке, полученной из него в процессе 3D-печати, проведены реологические исследования пленок и филаментов различных составов в широком диапазоне частот и температур. Сравнительный анализ полученных данных представлен на рис. 9.

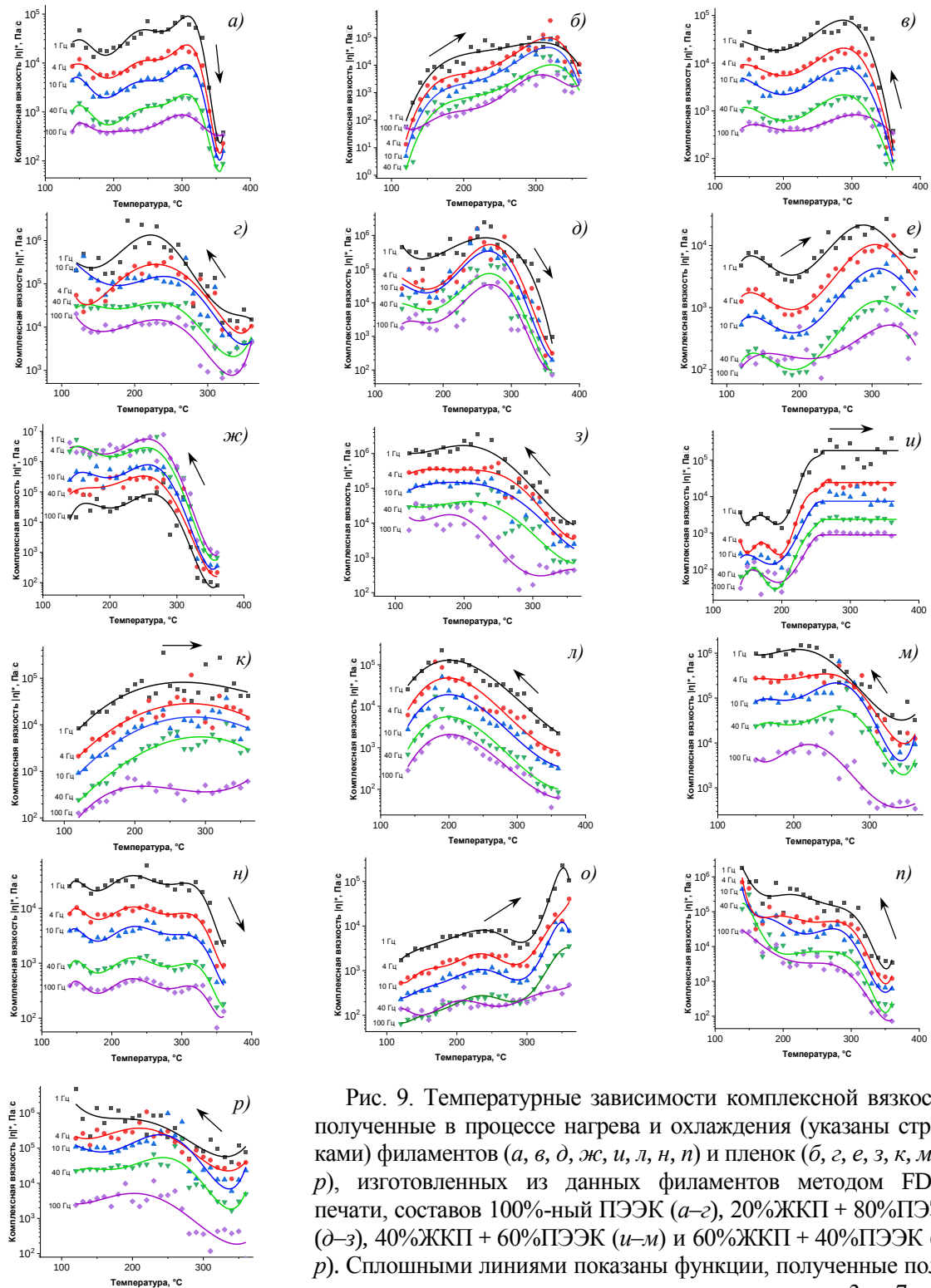


Рис. 9. Температурные зависимости комплексной вязкости, полученные в процессе нагрева и охлаждения (указаны стрелками) филаментов (а, в, д, ж, и, л, н, п) и пленок (б, г, е, з, к, м, о, р), изготовленных из данных филаментов методом FDM-печати, составов 100%-ный ПЭЭК (а–г), 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (д–з), 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (и–м) и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (н–р). Сплошными линиями показаны функции, полученные полиномом с варьируемыми значениями n в интервале от 3 до 7

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, а) при нагреве можно наблюдать три релаксационных максимума при температурах 150, 240 и 320 °С. Практически во всем диапазоне температур от 170 до 320 °С на частотах от 1 до 100 Гц наблюдается рост вязкости. Данные частоты соответствуют надмолекулярным структурам внутри материала. После температуры

320 °С происходит резкое снижение вязкости с минимумом в области температуры 350 °С, что можно соотнести с температурой плавления кристаллической фазы ПЭЭК. Необычное поведение (рост вязкости с увеличением температуры), а также наличие нескольких релаксационных переходов можно связать с коаксиальной структурой самого филамента, которая возникает в процессе его изготовления, включающем вытяжку на натяжном устройстве. На внешней поверхности филамент имеет более плотный слой, внутри – более мягкий (например, подобные структуры описаны в работе [21]). Более плотному аморфному слою на реологических спектрах соответствует температура релаксации 320 °С, более мягкому 150 °С. Это хорошо соотносится с теорией ВЛФ о взаимозаменяемости температуры и частоты перехода, когда более высокая температура соответствует более высокой частоте, а значит – меньшему свободному объему и более плотной фазе [22, 23]. Взаимная диффузия жестких внешних и внутренних мягких слоев филамента проявляется на спектрах вязкости в виде промежуточного метастабильного третьего релаксационного состояния (подобные мезофазы описаны в работах [24, 25]), соответствующего температуре 240 °С. На полученных температурных зависимостях вязкости пленки, напечатанной из филамента состава 100%-ный ПЭЭК, при нагреве (рис. 9, б) можно наблюдать два релаксационных максимума при температурах 170 и 320 °С. Во всем температурном диапазоне от 120 до 320 °С на частотах от 1 до 100 Гц (как и в случае с филаментом) наблюдается рост вязкости. После температуры 320 °С происходит снижение вязкости. Экстраполируя функцию $\eta(t)$, полученную семичленным полиномом, можно предположить, что минимум находится в области температур 400 °С. Таким образом, в образцах пленки можно наблюдать сдвиг в область увеличения температур для точек стеклования и плавления, что можно связать с увеличением размера кристаллитов и аморфных агрегатов или их уплотнения в процессе печати за счет релаксации промежуточной фазы (которая проявлялась в виде третьего (отдельного) релаксационного состояния на спектрах вязкости филамента при 240 °С) во время длительного нахождения в камере в процессе печати при температуре 265 °С. При охлаждении филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, в) на полученных температурных зависимостях вязкости можно наблюдать два максимума: при температуре 290 °С и в области 150 °С – при этом первый можно соотнести с кристаллизацией, а второй – со стеклованием. При охлаждении пленки, напечатанной из филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, г), на полученных температурных зависимостях вязкости можно наблюдать максимум при температуре 220 °С. Экстраполируя функцию $\eta(t)$, полученную четырехчленным полиномом, можно предположить, что второй максимум находится в области температуры 120 °С. Сдвиг максимумов в реологических спектрах пленки можно соотнести со снижением скорости кристаллизации, а также снижением скорости перехода из вязкоэластичного состояния в стеклообразное.

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 9, д) при нагреве можно наблюдать два релаксационных максимума – один в области температуры 150 °С, другой в области температуры 270 °С. Минимум вязкости находится в области температуры 360 °С. Таким образом, можно предположить, что добавление 20%-ный ЖКП в филамент действует как разуплотнение твердой фазы оболочки коаксиальной структуры филамента. При нагреве полученной пленки на реологических спектрах (рис. 9, е) наблюдаются два релаксационных максимума в области температур 140 и 300 °С. На образцах пленки резкого снижения вязкости при плавлении не наблюдается, а минимум вязкости сдвинут в область температур ~370 °С. При охлаждении филамента этого состава резкий рост вязкости в результате кристаллизации начинается с температуры 350 °С с двумя выраженными особенностями в виде максимумов при температурах 270 и 160 °С. В случае с пленкой этого состава (рис. 9, з) кристаллизация начинается с температуры 350 °С, однако затем максимумы вязкости наблюдаются неявно, скорее, форма зависимости

вязкости от температуры напоминает ступеньку (или сигмоидальную зависимость с выходом на плато в области температуры 230 °С), после которой вязкость незначительно зависит от температуры во всем диапазоне измеряемых частот. Это свидетельствует об отсутствии изменения свободного объема в результате стеклования.

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 9, *и*) при нагреве можно наблюдать один релаксационный максимум в области температуры 170 °С, затем при 200 °С наблюдается резкий рост вязкости и выход на плато в области температуры 250 °С. По-видимому, данное снижение подвижности макромолекул в широком диапазоне температур связано с уплотнением внешней оболочки коаксиального композиционного филамента за счет фазы ЖКП. Пленка на основе филамента этого состава (рис. 9, *к*) имеет еще более слабо выраженную зависимость вязкости от температуры при нагреве после выхода на плато при температуре 250 °С. Выраженных максимумов во всем диапазоне частот и температур при нагреве пленки этого состава не наблюдается. При охлаждении филамента этого состава (рис. 9, *л*) максимум вязкости приходится на температуру 200 °С. При охлаждении пленки наблюдается максимум в области температуры 250 °С, а затем со снижением температуры вязкость практически не меняется (рис. 9, *м*).

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 9, *н*) при нагреве можно наблюдать три релаксационных максимума в области температур 150, 220 и 310 °С. После температуры 310 °С наблюдается резкое снижение вязкости в результате плавления с минимумом в области температуры 370 °С. Зависимость вязкости от температуры имеет характер, схожий с составом 100%-ный ПЭЭК. В случае с пленкой данного состава (рис. 9, *о*) при нагреве вязкость растет до достижения температуры 260 °С, затем снижается до минимума значения вязкости при температуре 300 °С, что связано, по-видимому, с температурой ЖК-перехода внутри фазы ЖКП, а потом снова резко возрастает при последующем повышении температуры. Этот эффект хорошо известен для ЖК-полимеров, когда с ростом температуры вязкость может резко увеличиваться [26]. В процессе охлаждения филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 9, *п*) полученные температурные зависимости вязкости имеют характер, схожий с процессом его нагрева, а именно – наблюдаются три максимума релаксации в области температур 300, 200 и 120 °С. Возрастание вязкости при температуре 320 °С связано с кристаллизацией ПЭЭК. При охлаждении пленки этого состава (рис. 9, *р*) кристаллизация затруднена и полностью заканчивается при температуре 240 °С, затем зависимость вязкости от температуры имеет слабо выраженный характер.

Таким образом, на основании полученных реологических данных можно утверждать, что изготовленные методом экструзии филаменты имеют сложную коаксиальную структуру. Высокая температура сопла, а также наличие деформаций растяжения из-за натяжного устройства, которые необходимы для стабильного получения филамента требуемого диаметра с минимальными отклонениями по толщине, приводят к возникновению уплотненной внешней оболочки, которая в свою очередь проявляется в виде высокотемпературного релаксационного перехода. При этом существует третья аморфная микрофаза, представляющая собой результат взаимодиффузии жесткой и мягкой аморфных микрофаз ПЭЭК, которая, возможно, при этом еще и структурирована, т. е. имеет 3D-шитую структуру за счет процесса окисления [27–31].

Заключения

Таким образом, можно предположить, что охлажденная нить расплава ПЭЭК получаемая непосредственно в процессе изготовления, а также в ходе FDM-печати, имеет коаксиальное строение. При этом внутренний и внешний слои имеют различную микроструктуру, а, следовательно, различные свойства: внешний слой – более плотный и, вероятно, более жесткий по сравнению с внутренним слоем. Косвенным подтверждением

этой гипотезы могут являться данные, полученные реологическим методом при осциллирующем режиме, где приведены температурные зависимости для филамента и тонкой однослойной пленки ПЭЭК, полученной при 3D-печати. Одним из характерных отличий вида этих кривых является отсутствие максимума на кривой температурной зависимости вязкости пленки ПЭЭК в области температур 150–160 °С, который ярко выражен в случае исследования филамента. Наличие мезофазного перехода ЖКП на спектрах вязкости можно наблюдать только при высоких концентрациях ЖК-фазы. Повышение вязкости с ростом температуры свидетельствует о возникающем взаимодействии между аморфными микрофазами различной плотности внутри ПЭЭК, которые при пониженных температурах имеют границу раздела микрофаз. Состав 40%ЖКП + 60%ПЭЭК имеет самое стабильное состояние расплава, однако для печати намного важнее поведение материала в области низкотемпературного релаксационного перехода, так как именно с ним связано коробление и усадка напечатанных образцов. Исходя из этого предположения, наиболее стабильной является пленка состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, вязкость которой практически не изменяется в зависимости от температуры в процессе охлаждения после температуры 200 °С, а значит материал данного состава стабилен при печати, что свидетельствует о том, что в образцах будут отсутствовать напряжения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ М.А. Гусевой, Г.Б. Эльдяевой, А.Г. Загоре, П.Л. Журавлевой за проведенные реологические, теплофизические и рентгеноструктурные исследования.

Работа выполнена при поддержке РНФ (соглашение № 22-23-01167 от 11.01.2022).

Список источников

1. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
2. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Павленко С.А., Гусева М.А., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Исследование влияния теплового режима FDM-печати на структурирование и коробление образцов полиэтилена // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
5. Пыхтин А.А., Сорокин А.Е., Ларионов С.А., Лонский С.Л. Исследование влияния нековалентных модификаторов на структуру и свойства полимерных филаментов для FDM-печати на основе АБС-пластика и углеродных наночастиц // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-36-44.
6. Киринов Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонатов // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
7. Armillotta A., Bellotti M., Cavallaro M. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. 2018. Vol. 50. P. 140–152.
8. Alsoufi M., El-Sayed A. Warping Deformation Of Desktop 3D Printed Parts Manufactured By Open Source Fused Deposition Modeling (FDM) System // International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering. 2017. Vol. 17. P. 7–16.

9. Schumacher C., Schöppner V., Fels C. A method to evaluate the process-specific warpage for different polymers in the FDM process // PROCEEDINGS OF PPS-34: The 34th International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers. 2019. Vol. 2065. No. 1. P. 0300571–0300575.
10. Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К. и др. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений // Высокомолекулярные соединения. Сер.: С. 2020. Т. 62. № 2. С. 145–165. DOI: 10.31857/S230811472002003X.
11. Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И. и др. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона // Пластические массы. 2023. № 1–2. С. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
12. D'amore A., Kenny J.M., Nicolais L. Dynamic-Mechanical and Dielectric Characterization of PEEK Crystallization // Polymer Engineering and Science. 1990. Vol. 30. No. 5. P. 314–320.
13. Fournies C., Dosie`re M., Koch M.H.J., Roovers J. Cold Crystallization of Narrow Molecular Weight Fractions of PEEK // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 8133–8138.
14. Jonas A., Legras R. Relation between PEEK Semicrystalline Morphology and Its Subglass Relaxations and Glass Transition // Macromolecules. 1993. Vol. 26. P. 813–824.
15. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // Journal of the American Chemical Society. 1955. Vol. 77. P. 3701–3705.
16. Lannunziata E., Colucci G., Minetola P., Giubilini A. Effect of annealing treatment and infill percentage on 3D printed PEEK samples by Fused Filament Fabrication // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2024. Vol. 131. P. 5209–5222.
17. Gardea F., Glaz B., Riddick J. et al. Thermally activated energy dissipation in semi-crystalline polymer nanocomposites // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 134. P. 275–286.
18. Choupin T. Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters: PhD thesis. Paris: Ecole nationale superieure d'arts et metiers, 2017. P. 16.
19. Gotsisa A.D., Odriozola M.A. Extensional viscosity of a thermotropic liquid crystalline polymer // Journal of Rheology. 2000. Vol. 44. No. 5. P. 1205–1223.
20. Vanaei H.R., Raissi K., Deligant M. et al. Toward the understanding of temperature effect on bonding strength, dimensions and geometry of 3D-printed parts // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55. No. 29. P. 14677–14689.
21. Ma Q., Pyda M., Mao B., Cebe P. Relationship between the rigid amorphous phase and mesophase in electrospun fibers // Polymer. 2013. Vol. 54. No. 10. P. 2544–2554.
22. Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P. Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests // European Polymer Journal. 2013. Vol. 49. No. 8. P. 2214–2222.
23. Righetti M.C. Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid) // Advances in Polymer Science. 2017. Vol. 279. P. 195–234.
24. Sirota E.B. Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology // Macromolecules. 2007. Vol. 40. No. 4. P. 1043–1048.
25. Androsch R., Di Lorenzo M.L., Schick C., Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene) // Polymer. 2010. Vol. 51. No. 21. P. 4639–4662.
26. Kiss G. Anomalous Temperature Dependence of Viscosity of Thermotropic Polyesters // Journal of Rheology. 1986. Vol. 30. No. 3. P. 585–599.
27. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakymasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of Thermo-Oxidative Transformations of Unstabilized and Stabilized Poly(ether ether ketone) // Polymer Science, Series B. 2019. Vol. 61. No. 5. P. 582–588.
28. Al Lafi A.G., Parker D.J., Hay J.N. The crosslinking of poly (ether ether ketone): Thermally and by irradiation // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. P. 41999.
29. Tsotra P., Toma M., Pascual A. et al. Thermo-oxidative degradation of PEEK at high temperatures // ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials. 2018. P. 1–8.
30. Zhou Z., Zhang S., Mu J. et al. Effect of Antioxidants on the Stability of Poly(ether ether ketone) and the Investigation on the Effect Mechanism of the Antioxidants to Poly(ether ether ketone) // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2012. Vol. 49. P. 571–577.

31. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W. et al. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. P. 709–718.

References

1. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Pavlenko S.A., Guseva M.A., Pykhtin A.A., Larionov S.A. Investigation of the influence of the thermal regime of FDM printing on the structuring and warping of polyethylene samples. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Larionov S.A., Sorokin A.E. Influence of the technological FDM-modes of the press and structure of used materials on physic-mechanical characteristics of FDM-models (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 10 (82), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
5. Pykhtin A.A., Sorokin A.E., Larionov S.A., Lonskii S.L. Study of the influence of non-covalent modifiers on the structure and properties of polymer filaments for FDM-printing based on ABS-plastic and carbon nanoparticles. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-36-44.
6. Kirin B.S., Lonskii S.L., Petrova G.N., Sorokin A.E. Materials for the 3D-printing on the basis of polyetheretherketones. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 03. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
7. Armillotta A., Bellotti M., Cavallaro M. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2018, vol. 50, pp. 140–152.
8. Alsoufi M., El-Sayed A. Warping Deformation Of Desktop 3D Printed Parts Manufactured By Open Source Fused Deposition Modeling (FDM) System. *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, 2017, vol. 17, pp. 7–16.
9. Schumacher C., Schöppner V., Fels C. A method to evaluate the process-specific warpage for different polymers in the FDM process. *PROCEEDINGS OF PPS-34: The 34th International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers*, 2019, vol. 2065, no. 1, pp. 0300571–0300575.
10. Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K. et al. Heat-resistant polymeric materials based on liquid crystal compounds. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: S*, 2020, vol. 62, no. 2, pp. 145–165. DOI: 10.31857/S230811472002003X.
11. Lyashenko E.Yu., Yakovleva K.A., Andreeva T.I. et al. Composite materials based on polyetheretherketone. *Plasticheskie massy*, 2023, no. 1–2, pp. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
12. D'amore A., Kenny J.M., Nicolais L. Dynamic-Mechanical and Dielectric Characterization of PEEK Crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 1990, vol. 30, no. 5, pp. 314–320.
13. Fournies C., Dosie`re M., Koch M.H.J., Roovers J. Cold Crystallization of Narrow Molecular Weight Fractions of PEEK. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 8133–8138.
14. Jonas A., Legras R. Relation between PEEK Semicrystalline Morphology and Its Subglass Relaxations and Glass Transition. *Macromolecules*, 1993, vol. 26, pp. 813–824.
15. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, pp. 3701–3705.
16. Lannunziata E., Colucci G., Minetola P., Giubilini A. Effect of annealing treatment and infill percentage on 3D printed PEEK samples by Fused Filament Fabrication. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2024, vol. 131, pp. 5209–5222.

17. Gardea F., Glaz B., Riddick J. et al. Thermally activated energy dissipation in semi-crystalline polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 134, pp. 275–286.
18. Choupin T. *Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters*: PhD thesis. Paris: Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2017, p. 16.
19. Gotsisa A.D., Odriozola M.A. Extensional viscosity of a thermotropic liquid crystalline polymer. *Journal of Rheology*, 2000, vol. 44, no. 5, pp. 1205–1223.
20. Vanaei H.R., Raissi K., Deligant M. et al. Toward the understanding of temperature effect on bonding strength, dimensions and geometry of 3D-printed parts. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, no. 29, pp. 14677–14689.
21. Ma Q., Pyda M., Mao B., Cebe P. Relationship between the rigid amorphous phase and mesophase in electrospun fibers. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 10, pp. 2544–2554.
22. Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P. Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests. *European Polymer Journal*, 2013, vol. 49, no. 8, pp. 2214–2222.
23. Righetti M.C. Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid). *Advances in Polymer Science*, 2017, vol. 279, pp. 195–234.
24. Sirota E.B. Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 4, pp. 1043–1048.
25. Androsch R., Di Lorenzo M.L., Schick C., Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). *Polymer*, 2010, vol. 51, no. 21, pp. 4639–4662.
26. Kiss G. Anomalous Temperature Dependence of Viscosity of Thermotropic Polyesters. *Journal of Rheology*, 1986, vol. 30, no. 3, pp. 585–599.
27. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of Thermo-Oxidative Transformations of Unstabilized and Stabilized Poly(ether ether ketone). *Polymer Science, Series B*, 2019, vol. 61, no. 5, pp. 582–588.
28. Al Lafi A.G., Parker D.J., Hay J.N. The crosslinking of poly (ether ether ketone): Thermally and by irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, p. 41999.
29. Tsotra P., Toma M., Pascual A. et al. Thermo-oxidative degradation of PEEK at high temperatures. *ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials*, 2018, pp. 1–8.
30. Zhou Z., Zhang S., Mu J. et al. Effect of Antioxidants on the Stability of Poly(ether ether ketone) and the Investigation on the Effect Mechanism of the Antioxidants to Poly(ether ether ketone). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2012, vol. 49, pp. 571–577.
31. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W. et al. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, pp. 709–718.

Информация об авторах

Гуров Дмитрий Александрович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Павлюкович Надежда Геннадьевна, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry A. Gurov, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Nadezhda G. Pavlukovich, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.12.2023.
The article was submitted 01.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.12.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-19-27

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕГО ЖГУТОВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Евдокимов¹, Д.М. Герасимов¹, Я.А. Вахрушева¹, М.А. Венедиктова¹, Л.М. Богдан¹

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

Аннотация. Приведены результаты исследований оптимального компонентного состава герметизирующего жгутового материала и влияния каждого из компонентов на физико-механические характеристики полученных композиций. Рассмотрены составы на основе диметилвинилсилоксанового каучука с такими ингредиентами, как Ковелос, технический углерод, диатомит, мел, сополимер БМК-5, продукт ТМФТ и пероксид дикумила. На основании проведенных исследований экспериментальных композиций определены ингредиенты, которые можно использовать для дальнейшей разработки оптимальной рецептуры герметизирующего материала, применимого при автоклавном формовании.

Ключевые слова: герметизирующий жгут, эластомерный материал, ингредиенты, диметилвинилсилоксановый каучук, автоклавное формование

Для цитирования: Евдокимов А.А., Герасимов Д.М., Вахрушева Я.А., Венедиктова М.А., Богдан Л.М. Исследование влияния компонентов на свойства герметизирующего жгутового материала для автоклавного формования полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-19-27.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF SEALING HARNESS MATERIAL FOR AUTOCLAVE MOLDING OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

A.A. Evdokimov¹, D.M. Gerasimov¹, Ya.A. Vakhrusheva¹, M.A. Venediktova¹, L.M. Bogdan¹

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

Abstract. The results of studies of the optimal component composition of the sealing harness material and the assessment of the effect of each component on the physico-mechanical characteristics of the resulting mixtures are described. Compositions based on dimethylvinylsiloxane rubber with ingredients such as covelos, carbon black and diatomite, chalk, BMK-5 copolymer and TMFT product, dicumyl peroxide are considered. Based on the conducted studies of experimental compositions, the ingredients most applicable for further development of the optimal formulation of the sealing material used in autoclave molding have been determined.

Keywords: sealing harness, elastomeric material, ingredients, dimethylvinylsiloxane rubber, autoclave forming

For citation: Evdokimov A.A., Gerasimov D.M., Vakhrusheva Ya.A., Venediktova M.A., Bogdan L.M. Investigation of the effect of components on the properties of sealing harness material for autoclave molding of polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-19-27.

Введение

В настоящее время для реализации процесса формования крупногабаритных ответственных деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) используют вспомогательные расходные материалы, такие как вакуумная пленка, дренажный материал, герметизирующий жгут, шланги подачи связующего и вакуума [1–4]. При этом формование деталей осуществляется под давлением, создаваемым внутри автоклава, а также вакуумом внутри пакета-заготовки в широком диапазоне температур (от 20 до 300 °С и выше) в зависимости от используемого связующего [5–7]. Качество получаемых деталей в значительной степени зависит от возможности удержания вакуума внутри пакета-заготовки на протяжении всего технологического цикла формования изделия. Это в свою очередь возможно благодаря применению вакуумной пленки и герметизирующего жгута, обладающих высокой газонепроницаемостью: вакуумная пленка обеспечивает герметичность пакета-заготовки, а герметизирующий жгут – герметичность соединения вакуумного мешка и формирующей оснастки.

Для получения термостойких изделий ПКМ формуют при повышенных температурах, для чего используют вспомогательные материалы, температура эксплуатации которых превышает температуру технологического процесса. Главным образом для этого применяют полиимидную пленку и высокотемпературный герметизирующий жгут, температура эксплуатации которых достигает 400 °С.

Основными производителями высокотемпературных вспомогательных материалов являются компании Stevik (Франция), Diatex (Франция), Solvay (США), Airtech Advanced Materials Group (США, Великобритания, Люксембург, Китай) [5]. Однако ввиду санкций, наложенных на отечественные предприятия этими компаниями, использование термостойких герметизирующих жгутов иностранного производства крайне затруднительно. В настоящее время отечественная промышленность освоила выпуск вакуумной полиимидной пленки с температурой эксплуатации до 400 °С и герметизирующего жгута с температурой эксплуатации до 205 °С, необходимых для формования деталей из ПКМ. Актуальной задачей является разработка эластомерного материала для изготовления герметизирующего жгута с температурой эксплуатации >205 °С.

Герметизирующий жгут, применяемый при изготовлении изделий из ПКМ в процессах автоклавного формования и вакуумной инфузии при повышенных температурах, должен обладать следующими эксплуатационными характеристиками:

- высокая стойкость к длительному воздействию высоких температур и экспонированию в воздушной среде, а также в среде с повышенным содержанием азота;
- низкая скорость вулканизации на воздухе при комнатной температуре для максимального увеличения срока эксплуатации;
- высокая адгезия к металлической оснастке и вакуумной пленке на протяжении всего технологического процесса, возможность легко отделяться от них после завершения формования.

Принципиальную схему изготовления герметизирующих жгутов можно представить в виде последовательности двух технологических операций – смешивание исходных компонентов и формование готового изделия.

Цель данной работы – подбор оптимальной рецептуры герметизирующего жгута и оценка влияния полученного состава на его физико-механические характеристики.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные уплотнительные материалы» при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [8–10].

Материалы и методы

При разработке составов герметизирующей композиции в качестве полимерной основы выбран диметилвинилсилоксановый каучук. В качестве наполнителей в каждую из экспериментальных композиций вводили Ковелос (20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), а также исследовали влияние технического углерода, мела и диатомита на хладотекучесть композиций (содержание каждого компонента составило 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). В качестве модификаторов адгезии применяли сополимер БМК-5 и продукт ТМФТ в количестве 15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, в качестве вулканизирующего компонента – пероксид дикумила в количестве 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Композиции изготавливали путем последовательного добавления компонентов в каучук при смешивании на лабораторных вальцах типа См 350 150/150 без дополнительного нагрева.

Для оценки влияния исследуемых ингредиентов на физико-механические характеристики полученных композиций определяли термостойкость по ГОСТ 9.024–74, адгезионную прочность при отслаивании от металлической подложки (сталь 12Х18Н10Т и Ст.3) – по ГОСТ 411–77, относительное удлинение – по ГОСТ 270–75 и твердость по Шору А – по ГОСТ 263–75.

Результаты и обсуждение

Герметизирующий жгут является эластомерной композицией в невулканизованном виде, представляющей собой заготовку плоского или профилированного сечения большой длины. Для удобства использования его наматывают на картонную шпулю, а для предотвращения слипания – прокладывают силиконизированной бумагой. К такому материалу в полном объеме можно применить закономерности, используемые при выборе полимерной основы (каучука), составлении рецептур и обосновании технологий изготовления герметиков [11].

Термостойкость материалов на основе полимеров зависит от химической природы и структуры каучука. Каждый тип каучука обладает уникальными свойствами. Из эластомерных материалов, применяемых в настоящее время, при температурах $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ способны длительно работать лишь материалы на кремнийорганической основе [12]. Поэтому в данном исследовании использован диметилвинилсилоксановый каучук, выпускаемый отечественной промышленностью и обладающий термостойкостью, а также высокой первоначальной липкостью. Данный каучук содержит неперекрещенные связи и концевые гидроксильные функциональные группы, что позволяет проводить как холодную вулканизацию путем введения наполнителей (структурирующих компонентов) и катализатора (отвердителя), так и вулканизацию с помощью органических пероксидов под воздействием повышенных температур [13].

Изготовлены восемь экспериментальных эластомерных композиций, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав экспериментальных композиций герметизирующего жгутового материала

Состав экспериментальных композиций герметизирующего лакового материала			
Условный номер композиции	Наполнитель	Модификатор адгезии	Вулканизирующий компонент
1	Диатомит, Ковелос	Продукт ТМФТ	–
2			Пероксид дикумила
3			–
4	Мел, Ковелос		Пероксид дикумила
5			–
6	Технический углерод, Ковелос		Сополимер БМК-5
7		–	
8			Пероксид дикумила

С целью определения применимости изготовленных эластомерных композиций для проведения автоклавного формования определены их физико-механические характеристики. Работоспособность жгутового материала при автоклавном формовании зависит от следующих показателей:

– твердость по Шору А, позволяющая оценить возможность сохранения формы, полученной при формовании, на протяжении длительного времени в процессе хранения и применения. Ненаполненные кремнийорганические каучуки обладают крайне низкой прочностью и, как следствие, высокой хладотекучестью при комнатной температуре. Для придания материалу формы жгута и устойчивости его в таком виде длительное время используют активные (усиливающие) наполнители. Наиболее подходящими активными наполнителями кремнийорганических каучуков являются: диоксид кремния (Аэросил или Ковелос), гидратированный диоксид кремния (белая сажа), диатомит, технический углерод, а также их сочетания. Содержание активных наполнителей в смеси, как правило, составляет 20–60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [14];

– прочность связи с металлом подложки при отслаивании (к сталям 12Х18Н10 и Ст.3). Для обеспечения и поддержания вакуума в процессе автоклавного формования герметизирующие жгутовые материалы должны обладать адгезионной прочностью между разнородными поверхностями. При автоклавном формовании используют, как правило, металлическую подложку и вакуумную пленку. В качестве компонентов, обеспечивающих адгезионную прочность, применяют модификаторы адгезии (называемые также промоторами клейкости) – это вещества, добавляемые в композицию для повышения прочности связи герметиков с субстратом за счет увеличения их липкости. Под липкостью понимают обеспечение практически мгновенного адгезионного контакта, достаточного для достижения монолитности адгезионного соединения при малых скоростях деформирования. Промышленно применяемые модификаторы адгезии представляют собой олигомеры углеводородных соединений, содержащие активные группы в молекуле (гидроксильные, карбоксильные и т. д.) [14]. Все модификаторы применяют в разных температурных диапазонах. С целью обеспечения адгезии при повышенных температурах в данной работе исследовано влияние кремнийорганической смолы (продукт ТМФТ – титан-кремнийорганический олигомер) и сополимера БМК-5, представляющего собой сополимер метакриловой кислоты и ее эфиров (20%-ный раствор в толуоле);

– относительное удлинение при разрыве, позволяющее определить степень сшивки макромолекул каучука в смеси вулканизирующими компонентами. В качестве вулканизирующих компонентов для кремнийорганических каучуков используют различные органические пероксиды [14, 15]. Наиболее широкое распространение получили пероксид дитретбутила, пероксид дикумила и пероксид бензоила, каждый из которых имеет свою температуру разложения. Для создания жгутового материала, обладающего максимальной термостойкостью, в данной работе использован пероксид дикумила, имеющий температуру разложения 300 °С. Обычно вулканизирующие компоненты вводят в дозировках 0,1–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [14–17].

Для определения каждой характеристики испытано по три образца экспериментальной композиции. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Значения твердости по Шору А всех исследуемых композиций оказались сопоставимы и составили 16 усл. ед. Небольшое отклонение наблюдали у композиций, содержащих сополимер БМК-5 к качестве модификатора адгезии. Чем выше показатель твердости, тем ниже хладотекучесть эластомерного материала. При достижении значений твердости по Шору А >15 усл. ед. материал теряет способность изменять форму без воздействия нагрузки, т. е. перестает быть хладотекучим [18, 19]. Это позволяет

хранить его в течение длительного времени перед использованием. Следовательно, все наполнители, вводимые в состав композиций, пригодны для формования герметизирующего жгутового материала, удовлетворяющего требованиям по продолжительности хранения и сроку эксплуатации.

Таблица 2

Физико-механические характеристики экспериментальных композиций герметизирующего материала

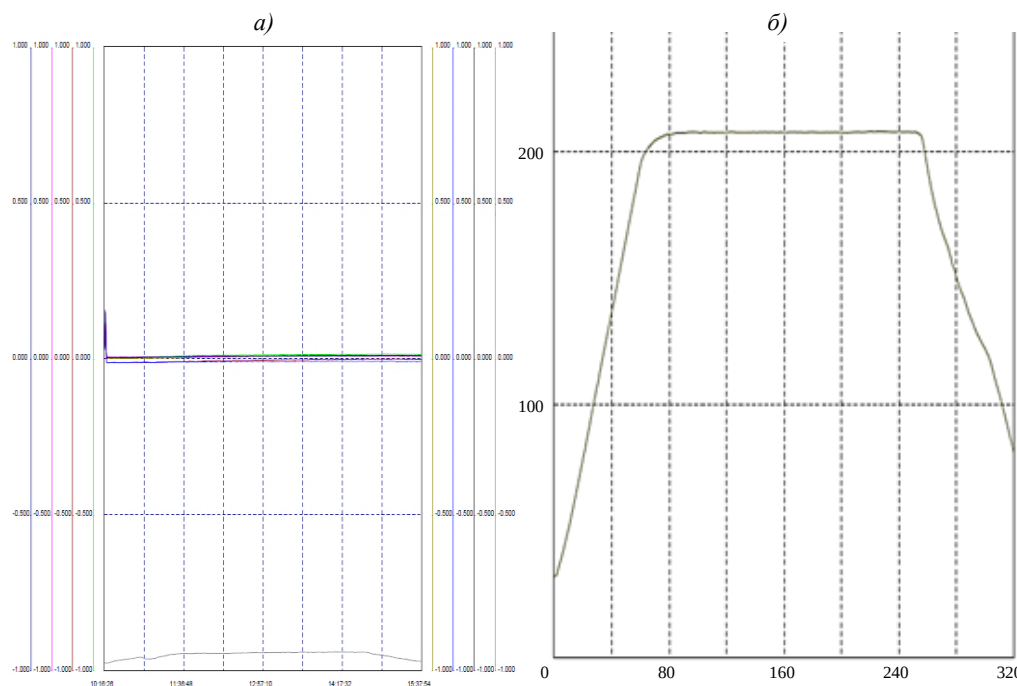
Условный номер композиции	Твердость по Шору А*, усл. ед.	Прочность связи*, кПа, при отслаивании от подложки из стали		Относительное удлинение при разрыве*, %	
		12Х18Н10	Ст.3	до воздействия температуры	после воздействия температуры 205 °С в течение 24 ч
1	16	35,28	31,36	100	78
2				101	87
3		36,26	21,56	85	84
4				101	87
5		41,16	37,24	90	88
6		43,12		91	89
7	15	31,36	29,4	84	78
8		32,34	26,46	86	80

* Указаны средние значения, определяемые из выборки для трех образцов.

Показатели адгезии герметизирующих композиций к стали 12Х18Н10 были больше, чем к стали Ст.3. Наибольшее значение прочности связи к обоим типам подложки имели композиции 5 и 6, содержащие продукт ТМФТ в качестве модификатора адгезии, а также технический углерод и Ковелос в качестве наполнителя. Наименьшее значение прочности связи с подложкой из стали 12Х18Н10 имели композиции 7 и 8, включающие сополимер БМК-5, из стали Ст.3 – композиции 3 и 4.

При испытаниях после длительного воздействия температуры 205 °С (в течение 24 ч) значения относительного удлинения при разрыве для композиции с пероксидом дикумила оказались больше, чем для композиции без вулканизирующего компонента. Это может свидетельствовать о протекающих процессах сшивки макромолекул каучука после частичного разложения пероксида дикумила в ходе термообработки. Кроме того, выявлено, что сохранение свойств после выдержки при повышенной температуре составило от 78 до 99 % в зависимости от состава: наименьшие значения выявлены у композиции 1, а наибольшие – у композиций 3, 5 и 6. Высокие показатели сохранения свойств свидетельствуют о стойкости исследуемых композиций к воздействию повышенной температуры.

Для оценки применимости полученных эластомерных композиций для изготовления изделий из ПКМ собраны пакеты-заготовки для имитации технологического режима автоклавного формования. Процесс автоклавного формования проводили следующим образом. Собранные пакеты-заготовки при помощи встроенных штуцеров путем откачки воздуха внутри сборки проверяли на отсутствие потери вакуума в системе и обеспечение требуемой герметизации за счет применяемых композиций жгутового материала. Собранные пакеты-заготовки помещали в автоклав, в котором выдерживали при температуре 210 °С в течение 3 ч при постоянном контроле температуры и вакуума (см. рисунок).



Графики контроля вакуума (а) и температуры (б) в процессе автоклавного формования

При испытании всех герметизирующих композиций жгутового материала нарушения сплошности пакетов-заготовок и снижения вакуума в процессе автоклавного формования не выявлено. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность сборки герметичных пакетов-заготовок при проведении автоклавного формования в режиме подачи вакуума при температуре 210 °С на протяжении всего процесса.

После автоклавного формования пакеты-заготовки разбирали и осуществляли визуальный контроль состояния поверхности металлической подложки из стали 12Х18Н10 на наличие остатка герметизирующего жгутового материала после его удаления.

Установлено, что композиции 3–8 выдержали испытания в процессе автоклавного формования и удалялись с поверхности подложки без остатка. Композиции 1 и 2, содержащие диатомит в качестве наполнителя, с подложки разобранного пакета-заготовки удалялись не полностью, на поверхности подложки выявлен остаток материала. Наличие остатка герметизирующего жгутового материала свидетельствует о процессе «привулканизации» к подложке. Таким образом, композиции 1 и 2 непригодны для применения в качестве герметизирующего жгутового материала для автоклавного формования.

Заключения

В ходе проведенных исследований влияния компонентов на свойства герметизирующего жгутового материала на основе диметилвинилсилоксанового каучука для автоклавного формования ПКМ выявлено, что наилучшими наполнителями являются мел и технический углерод. Образцы, включающие диатомит, не полностью удалялись с поверхности подложки после проведения эксперимента, поэтому непригодны для использования в процессе автоклавного формования. Наиболее пригодными для изготовления жгутового материала являются композиции, содержащие в качестве модификатора адгезии продукт ТМФТ.

Однако для выявления оптимальной рецептуры требуется проведение дополнительных исследований, направленных на определение влияния концентраций ингредиентов на свойства конечного продукта. Целесообразно исследовать стойкость оптимальной рецептуры к воздействию более высоких температур для определения максимального температурного диапазона эксплуатации. Кроме того, необходимо провести технологическое опробование и отработку процесса формования жгутового материала из полученной оптимальной эластомерной композиции различными способами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность начальнику сектора А.В. Коваленко за оказанную помощь в проведении исследований и консультацию при написании статьи в части описания технологического режима автоклавного формования ПКМ, сборке пакета-заготовки, а также предоставление данных исследований композиций герметизирующих жгутовых материалов.

Список источников

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // Полимерные материалы. 2005. № 8. С. 23–26.
2. Евдокимов А.А. Полимерный композиционный материал, изготавливаемый по технологии вакуумной инфузии с формообразованием при температурах до 40 °С: дис. ... канд. техн. наук. М., 2020. 116 с.
3. 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: 16.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
4. CYCOM 2237 Polyimide Resin System. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. AECM-00034. URL: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (дата обращения: 15.02.2024).
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-69.
6. 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.
7. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. 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.
10. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.

11. Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.
12. Шетц М. Силиконовый каучук. М.: Химия, 1975. 400 с.
13. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975. 112 с.
14. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1, 2. 1385 с.
15. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. / под ред. А.А. Берлина и Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
16. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.
17. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия, 1968. 464 с.
18. Технология резины: рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
19. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.

References

1. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials based on them. *Polimernye materialy*, 2005, no. 8, pp. 23–26.
2. Evdokimov A.A. *Polymer composite material manufactured using vacuum infusion technology with shaping at temperatures up to 40 °C*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2020, 116 p.
3. 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: February 16, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
4. CYCOM 2237 Polyimide Resin System. *Technical Data Sheet*. Available at: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (accessed: February 15, 2024).
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 16, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-69.
6. 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.
7. Tkachuk A.I., Donetsk K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: February 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
8. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Reports of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
10. Kablov E.N., Antipov V.V. The role of new generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
11. Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeyev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 16, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

12. Schetz M. *Silicone rubber*. Moscow: Khimiya, 1975, 400 p.
13. Dolgov O. N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. *Organosilicon liquid rubbers and materials based on them*. Leningrad: Khimiya, 1975, 112 p.
14. *The big handbook of the rubber manufacturer*: in 2 parts. Еды. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozov. Moscow: Tekhninform, 2012, part 1, 2, 1385 p.
15. *Rubber and resin. Science and technology*: trans. from Engl. Eds. A.A. Berlin and Yu.L. Morozov. Dolgoprudny: Intellect, 2011, 768 p.
16. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. *Technology of elastomer materials*. Moscow: Istek, 2009, 502 p.
17. Hoffman V. *Vulcanization and vulcanizing agents*. Leningrad: Khimiya, 1968, 464 p.
18. *Rubber technology: formulation and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dik. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2010, 620 p.
19. Agayants I.M. *Five centuries of rubber and rubber*. Moscow: Modern-A, 2002, 432 p.

Информация об авторах

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

Герасимов Дмитрий Михайлович, начальник участка, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вахрушева Яна Андреевна, начальник Научно-исследовательского отделения, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Венедиктова Мария Анатольевна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Богдан Людмила Михайловна, начальник группы логистики, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Dmitriy M. Gerasimov, Head of production area, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yana A. Vakhrusheva, Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ludmila M. Bogdan, Head of logistics group, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.07.2024.

The article was submitted 03.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 17.07.2024.

Научная статья

УДК 621.792.053

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-28-37

СВОЙСТВА КЛЕЯ ВК-106 ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ ТРУБОК В КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖГУТОВ

Н.Ф. Лукина¹, А.Ю. Исаев¹, О.И. Смирнов¹, Р.П. Саландо¹

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

Аннотация. Исследованы свойства эпоксидного клея ВК-106, предназначенного для соединения при температуре плавления изделий из термоусаживаемых материалов с оболочками электрических жгутов и корпусами электрических разъемов с последующим отверждением при комнатной температуре. Приведены данные сравнительного анализа прочностных характеристик клеевых соединений, выполненных с использованием клея ВК-106, до и после воздействия внешних факторов.

Ключевые слова: эпоксидный клей холодного отверждения, тиксотропность, термоусаживаемые трубки, электрические жгуты, клеевые соединения, прочность при сдвиге, ремонтпригодность

Для цитирования: Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Смирнов О.И., Саландо Р.П. Свойства клея ВК-106 для крепления термоусаживаемых трубок в конструкции электрических жгутов // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-28-37.

Scientific article

PROPERTIES OF VK-106 ADHESIVE FOR FASTENING OF HEAT-SHRINKABLE TUBES IN THE DESIGN OF ELECTRIC PLAITS

N.F. Lukina¹, A.Yu. Isayev¹, O.I. Smirnov¹, R.P. Salando¹

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

Abstract. Results of research of the properties of VK-106 epoxy thixotropic adhesive intended for connection of products from heat-shrinkable materials with the shells of electric plaits and the bodies of electric connectors at melting point temperature with the subsequent curing of adhesive joint at room temperature are presented. The data on keeping of strength characteristics of the adhesive joints executed with use of VK-106 adhesive, after influence of external factors in comparison with the initial characteristics are provided.

Keywords: epoxy adhesive of cold curing, thixotropy, heat-shrinkable tubes, electric plaits, adhesive joints, shear strength, maintainability

For citation: Lukina N.F., Isayev A.Yu., Smirnov O.I., Salando R.P. Properties of VK-106 adhesive for fastening of heat-shrinkable tubes in the design of electric plaits. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-28-37.

Введение

В настоящее время в авиационной промышленности для соединения изделий из термоусаживаемых материалов (например, трубок) с оболочками жгутов и корпусами электрических разъемов нашел широкое применение эпоксидный клей марки Adhesive S-1125 Kit 8 производства фирмы TE Connectivity (США), который поставляется расфасованным в сдвоенные картриджи. В готовом для использования виде клей Adhesive S-1125 Kit 8 представляет собой пастообразный состав, который отверждается при комнатной температуре. Клей Adhesive S-1125 Kit 8 работоспособен в интервале температур от -60 до $+150$ °С и выдерживает кратковременное (до 5 мин) воздействие температур от 200 до 250 °С. Клей является ремонтпригодным и позволяет производить демонтаж клеевого соединения при проведении ремонтных работ по замене термоусаживаемых трубок. Однако в настоящее время клей Adhesive S-1125 Kit 8 на отечественный рынок не поставляется, в связи с чем необходимо его импортозамещение на российский аналог [1].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ранее разработан ряд эпоксидных клеев холодного отверждения, которые нашли широкое применение в авиационной промышленности [2–8]. Клей ВК-9 холодного отверждения (ТУ 1-595-14-842–2004) применяется для клеевых, клеесварных и клеерезьбовых соединений из стали, алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, неметаллических материалов в конструкциях, работающих при температурах от -60 до $+125$ °С длительно. В составе клеевых конструкций одноразового действия клей выдерживает воздействие температур до 250 °С. Клей ВК-9 при склеивании алюминиевого сплава типа Д16-АТ обеспечивает прочность соединения $14,7$; $4,9$ и $2,9$ МПа при температурах 20 , 125 и 150 °С соответственно. Клей ВК-27 холодного отверждения (ТУ 1-595-14-692–2008) широко используется для выполнения клеевых и клееклепанных соединений в конструкциях из алюминиевых и титановых сплавов, сталей и композиционных материалов, работающих в интервале температур от -60 до $+80$ °С длительно (1000 ч), при температуре 180 – 250 °С – кратковременно (30 мин). За счет наличия эластификатора клей ВК-27 в сравнении с клеем ВК-9 обеспечивает более высокий уровень прочностных характеристик при склеивании металлических и полимерных композиционных материалов: 24 ; 7 и 4 МПа при температурах 20 , 80 и 125 °С соответственно. Быстроотверждающийся эпоксидный пастообразный клей холодного отверждения марки ВК-93 (ТУ 1-595-12-943–2008) предназначен для оперативного ремонта, в том числе в полевых условиях, деталей и агрегатов из металлических и композиционных материалов (стекло- и углепластиков), имеет начальную прочность ≥ 7 МПа через 5 ч после начала отверждения. После полного отверждения при комнатной температуре прочность клеевых соединений достигает $28,0$; $14,5$ и $10,5$ МПа при температурах 20 , 80 и 100 °С соответственно. Клей рекомендован для применения в диапазоне температур от -60 до $+80$ °С и характеризуется устойчивостью к воздействию климатических факторов [9–15].

Однако опробование клеев холодного отверждения перечисленных марок взамен импортного клея Adhesive S-1125 Kit 8 показало, что они не обеспечивают склеивания термоусаживаемых материалов с температурой плавления ≥ 200 °С с металлами и термопластами и не являются ремонтпригодными.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ выполнена научно-исследовательская работа, в рамках которой разработан клей марки ВК-106 холодного отверждения с характеристиками на уровне импортного аналога – клея Adhesive S-1125 Kit 8. Клей ВК-106 обладает тиксотропными свойствами, легко и равномерно наносится на склеиваемые поверхности, не стекая с них, не содержит растворителя и поэтому не требует открытой выдержки после нанесения, имеет продолжительную жизнеспособность (не менее 2 ч).

Излишки клея после термоусадки термоусаживаемого изделия (трубки) легко удаляются. Последующее отверждение клеевых соединений проводится при температуре 20 ± 3 °С. Клей ВК-106 работоспособен при температурах от -60 до $+150$ °С, выдерживает кратковременное воздействие температуры 175 °С и является ремонтпригодным, что позволяет при необходимости выполнять замену термоусаживаемого элемента в конструкции электрического жгута.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16–22].

Материалы и методы

Объект исследований – клей марки ВК-106 (ТУ 20.52.10-081-07545412–2022).

Механические характеристики при сдвиге определяли по ГОСТ 14759–69. Воздействие термического старения изучали в соответствии с СТО 1-595-20-101–2016, тепловлажностного старения – ГОСТ 9.707–81, изменения температуры среды (термоциклирования) – ГОСТ 9.707–81, условий камеры тропического климата – СТП 1-595-20-100–2002.

Результаты и обсуждение

Клей марки ВК-106 представляет собой полимерную композицию на основе эпоксидной смолы и включает смесь наполнителей, определяющих оптимальный уровень его технологических свойств. Клей поставляется в виде комплекта из двух компонентов, которые тщательно перемешиваются перед употреблением, а также расфасованным в двоянные картриджи (по аналогии с импортным клеем Adhesive S-1125 Kit 8). Клей ВК-106 предназначен для соединения электрических разъемов с электрическими жгутами с помощью изделий (в основном трубок) из термоусаживаемых материалов с температурой плавления до 200 °С в самолетостроении.

Исследованы механические характеристики клея ВК-106 в исходном состоянии и после экспозиции в условиях действия внешних факторов, в том числе термического старения, термоциклирования, факторов, имитирующих климатические условия (вода, влага, тепловлажностное старение, условия камеры тропического климата) [23–28].

В табл. 1 представлены данные, отражающие зависимость свойств клея ВК-106 от температуры в диапазоне от -60 до $+175$ °С.

Таблица 1

Механические свойства соединений, выполненных клеем ВК-106, в исходном состоянии

Склеиваемые материалы	Прочность клеевых соединений при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С				
	-60	20	100	150	175
Алюминиевый сплав Д16-АТ (Ан.Окс.хром)	$\frac{8,1-11,8}{9,5}$	$\frac{14,2-18,7}{16,0}$	$\frac{8,7-10,9}{9,8}$	$\frac{2,9-3,6}{3,3}$	$\frac{2,1-3,1}{2,5}$
Медный сплав М1 (травленный)	–	$\frac{15,3-16,2}{15,5}$	–	$\frac{3,0-3,5}{3,2}$	–

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

Свойства клея ВК-106 в исходном состоянии, а также характер их изменения в зависимости от температуры испытаний соответствуют основным показателям импортного аналога – клея Adhesive S-1125 Kit 8.

Уровень сохраняемости свойств клеевых соединений, изготовленных с применением клея ВК-106, относительно свойств в исходном состоянии при температуре 20 °С составляет 91 и 86 % после термического старения при температуре 100 °С в течение 500 и 1000 ч соответственно (табл. 2). Уровень прочностных показателей при температуре испытаний 20 °С после выдержки при температуре 150 °С в течение 100 ч практически не изменился.

Таблица 2

**Прочность при сдвиге соединений сплава Д16-АТ (Ан.Окс.хром),
выполненных клеем ВК-106, после термического старения**

Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	150
100	500	<u>14,1–15,0</u> 14,5	<u>3,7–3,9</u> 3,8
	1000	<u>13,4–14,3</u> 13,8	<u>3,2–4,1</u> 3,5
150	100	<u>16,3–17,2</u> 16,6	<u>3,7–4,5</u> 4,2

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

Анализ характера изменения прочностных показателей клея ВК-106 после термического старения относительно показателей прочности в исходном состоянии при температуре испытаний 150 °С показал следующее. После воздействия температуры 100 °С в течение 500 ч прочностные показатели увеличились на 15 %, 100 °С в течение 1000 ч – на 6 %, 150 °С в течение 100 ч – на 27,3 %.

Установлен характер воздействия переменных температур (10 циклов по режиму: 150 °С в течение 4,5 ч, 20 °С в течение 18,5 ч, –60 °С в течение 1 ч) на прочность соединений, выполненных клеем ВК-106, при температурах испытаний 20 и 150 °С (табл. 3).

Таблица 3

**Прочность при сдвиге соединений сплава Д16-АТ (Ан.Окс.хром),
выполненных клеем ВК-106, после термоциклирования**

Температура испытания, °С	Прочность при сдвиге*, МПа
20	<u>14,4–16,7</u> 15,4
150	<u>3,1–4,7</u> 3,8

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

Показано, что клей ВК-106 способен выдерживать циклический перепад температур: уровень сохраняемости прочностных показателей при сдвиге после экспозиции в условиях действия термоциклирования относительно исходных прочностных показателей при температуре испытаний 20 °С составил 96,3 %. Прочностные показатели образцов с клеем ВК-106 после экспозиции в условиях термоциклирования при температуре испытаний 150 °С повысились на 15 %.

Выполнена оценка характера изменения прочностных показателей образцов под воздействием климатических факторов – влаги, воды, тепловлажностной среды (при температуре 60 °С и влажности 85 %), условий камеры тропического климата, натурной экспозиции в условиях действия климата г. Москвы и г. Геленджика (табл. 4).

Таблица 4

Прочность соединений сплава Д16-АТ (Ан.Окс.хром), выполненных клеем ВК-106, после воздействия климатических факторов

Воздействующий фактор	Продолжительность выдержки	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	150
Влажность 98 %	30 сут	<u>14,5–17,5</u> 16,0	<u>3,0–3,5</u> 3,2
Вода		<u>14,5–17,5</u> 16,0	<u>3,0–3,5</u> 3,2
Тепловлажностная среда	3 мес.	<u>11,0–14,5</u> 13,0	<u>2,4–2,7</u> 2,6
Камера тропического климата		<u>12,5–15,0</u> 13,5	<u>2,3–2,8</u> 2,5
Умеренный климат промышленной атмосферы (г. Москва)	6 мес.	<u>15,5–18,5</u> 16,0	<u>2,4–3,0</u> 2,8
Умеренно теплый климат приморской атмосферы (г. Геленджик)		<u>11,0–15,5</u> 13,5	<u>2,7–3,4</u> 3,0

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

Более агрессивным является воздействие на образцы с клеем ВК-106 тепловлажностной среды, условий камеры тропического климата и натурных испытаний в умеренно теплом климате приморской атмосферы (г. Геленджик) (при температуре испытаний 20 °С). Снижение прочности образцов по отношению к контрольным показателям после действия климатических факторов при температуре испытаний 20 °С составило 16–19 %. Прочность образцов сохранилась на более высоком уровне после экспозиции в воде и влаге.

Оценка коррозионной агрессивности показала, что клей ВК-106 может применяться в контакте с титановыми сплавами, нержавеющей сталью, конструкционными сталями с гальваническими покрытиями и алюминиевыми сплавами с анодно-оксидными покрытиями с учетом допустимых нагревов для контактирующих материалов.

Отработана технология использования клея ВК-106 для соединения термоусаживаемых элементов с электрическими разъемами. На рис. 1–5 представлены этапы технологического процесса изготовления конструктивно-подобного образца «термоусаживаемая трубка + электрический разъем» с использованием клея ВК-106.

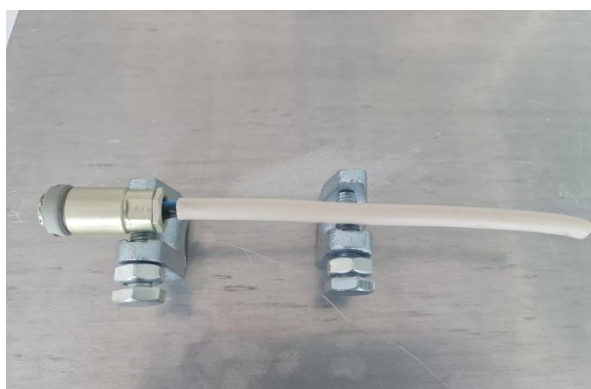


Рис. 1. Электрический разъем в исходном состоянии



Рис. 2. Нанесение клея ВК-106 на склеиваемые поверхности

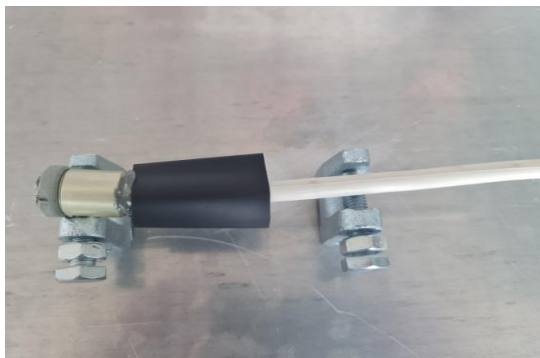


Рис. 3. Размещение термоусаживаемой трубки



Рис. 4. Термоусадка трубки с помощью фена



Рис. 5. Конструктивно-подобный образец «термоусаживаемый элемент + электрический разъем», изготовленный с использованием клея ВК-106

Опробование конструктивно-подобного образца «термоусаживаемый элемент + электрический разъем» показало, что клей ВК-106 обладает сочетанием оптимальных технологических свойств и прочностных характеристик в составе клеевых соединений. Клей ВК-106 является тиксотропным составом, не стекает с поверхности склеиваемых материалов, удобен для нанесения, не течет в процессе термоусадки трубки, работоспособен в широком диапазоне температур. Кроме того, установлено, что клей ВК-106 является ремонтпригодным и позволяет при необходимости выполнять ремонт по замене термоусаживаемой трубки [29–34].

Заключения

Разработан эпоксидный клей марки ВК-106, предназначенный для соединения при температуре плавления изделий из термоусаживаемых материалов с оболочками электрических жгутов и корпусами электрических разъемов с последующим отверждением клеевого соединения при температуре 20 °С.

Установлено влияние внешних факторов, в том числе термического старения, термоциклирования, воды, влаги, тепловлажностного старения, условий камеры тропического климата, натурных испытаний, на характер изменения прочностных характеристик клеевых соединений. Проанализирован характер изменения прочностных свойств клеевых соединений, выполненных с использованием клея ВК-106, после воздействия внешних факторов в сравнении с исходными показателями.

Приведены этапы технологического процесса изготовления конструктивно-подобного образца «термоусаживаемый элемент + электрический разъем», изготовленного с использованием клея ВК-106. Подтверждена возможность использования клея по данному назначению.

Таким образом, клей ВК-106, предназначенный для использования в конструкции электрических жгутов, имеет оптимальное сочетание технологических и физико-механических характеристик. Клей ВК-106 обладает тиксотропными свойствами, за счет чего не стекает со склеиваемых поверхностей, работоспособен в диапазоне температур от -60 до $+150$ °С, является ремонтпригодным. Все перечисленные свойства позволяют рекомендовать клей ВК-106 для замены эпоксидного клея марки Adhesive S-1125 Kit 8 производства фирмы TE Connectivity (США), который в настоящее время широко используется для аналогичных целей.

Благодарности

Авторы выражают благодарность О.А. Стародубцевой за участие в разработке клея ВК-106.

Список источников

1. TE Connectivity. URL: <https://www.te.com/usa-en/product-657863-000html> (дата обращения: 21.03.2024).
2. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 27–36.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
5. 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: 21.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
6. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 231–242.
7. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения в авиационных конструкциях слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
8. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости, ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 276 с.
9. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
10. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.
11. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 38–42.
12. Петрова А.П. Вспенивающиеся клеи и их применение в авиастроении // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 1. С. 2–5.
13. Исаев А.Ю., Павлюк Б.Ф., Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Балабанова О.С. Влияние модификации эпоксидных клеев холодного отверждения эластомерами на ресурсную прочность клеевых соединений // Труды ВИАМ. 2020. № 9 (91). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-27-34.
14. Малышева Г.В., Гращенков Д.В., Гузева Т.А. Оценка технологичности использования клеев и клеевых препрегов при изготовлении трехслойных панелей // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.

15. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Аниховская Л.И. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2002. № 1. С. 61–65.
16. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Шокин Г.И., Куцевич К.Е., Попкова Е.А. Метод оценки и факторы, влияющие на качество склеивания обшивки с сотовым наполнителем в конструкциях пола и интерьера воздушных судов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
17. Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Шарова И.А. Клеи с пониженной горючестью для авиационной техники // *Сб. тр. VI Междунар. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести»*. Вологда, 2011. С. 102–104.
18. Застрогина О.Б., Швеи Н.И., Серкова У.А., Вешкин Е.А. Пожаробезопасные материалы на основе феноло-формальдегидных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 7. С. 22–27.
19. Ахмадиева К.Р., Петрова А.П., Шошева А.Л., Боков В.В. Теплостойкий полиимидный клей конструкционного назначения // *Труды ВИАМ*. 2023. № 6 (124). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-15-24.
20. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
21. Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Сарычев И.А., Вавилова М.И. Влияние винифлекса российского и китайского производства на свойства связующего ВФТ и стеклотекстолита на его основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
22. Аниховская Л.И., Минаков В.Т. Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники // *Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002*. М.: МИСИС; ВИАМ, 2002. С. 315–325.
23. Донской А.А., Баритко Н.В. Самозатухающие герметики низкой плотности // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2006. № 9. С. 10–12.
24. Батизат В.П., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Клеи для склеивания конструкций из металлов и композиционных материалов // *Авиационная промышленность*. 1983. № 11. С. 15–17.
25. Батизат В.П., Аниховская Л.И., Власова В.И. и др. Особенности применения высокопрочных конструкционных клеев // *Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 1982. С. 207–211.
26. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Новые вибропоглощающие материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 2. С. 51–54.
27. Петрова А.П. Основные этапы технологии склеивания // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 2. С. 24–30.
28. Фридляндер И.Н., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В., Дементьева Л.А. Композиционные клеевые и слоистые металло-полимерные композиты // *Машиностроение: энциклопедия в 40 т*. М.: Машиностроение, 2001. Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / под ред. И.Н. Фридляндера, Е.Н. Каблова. С. 814–831.
29. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевых сплавов с применением анодного оксидирования // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 1. С. 34–38.
30. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Кулик Т.А. Свойства эпоксидных клеев, модифицированных олигосульфонами // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 11. С. 3–7.
31. Куршубадзе И.В., Петрова А.П. Работоспособность клеевых соединений в условиях морских субтропиков // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 12. С. 14–17.
32. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Куцевич К.Е., Бузник В.М. О возможности использования материалов на основе клеевых препрегов в Арктических условиях // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 2. С. 12–16.
33. Шведкова А.К., Петрова А.П., Бузник В.М. Климатическая стойкость композиционных материалов на основе клеевых препрегов в континентальных арктических условиях // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. № 1. С. 19–25.
34. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Смирнов О.И. Влияние адгезионного грунта ЭП-0234 на свойства клеевых соединений, полученных с применением клея ВК-36 // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-39-48.

References

1. *TE Connectivity*. Available at: <https://www.te.com/usa-en/product-657863-000html> (accessed: March 21, 2024).
2. Kablov E.N. Main directions of development of materials for aerospace engineering of the 21st century. *Perspektivnye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
3. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Kablov E.N. The role of fundamental research in creating new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
5. 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: March 21, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
6. Grashchenkov D.V., Chursova L.V. Strategy of development of composite and functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 5, pp. 231–242.
7. Antipov V.V., Serebrennikova N.Yu., Kononov A.N., Nefedova Yu.N. Perspectives of application of fiber metal laminate materials based on aluminum alloys in aircraft design. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
8. *Aviation materials: a reference book in 13 vols.* Ed. E.N. Kablov. 7th ed., add. and rev. Moscow: VIAM, 2019, vol. 10: Adhesives, sealants, rubbers, hydraulic fluids, part 1: Adhesives, adhesive prepregs, 276 p.
9. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive prepregs: a textbook*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
10. Petrova A.P., Donskoy A.A. *Adhesives. Sealants*. St. Petersburg: Professional, 2008, 589 p.
11. Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. New polymeric binding for perspective methods of manufacturing of constructional fibrous PCM. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 38–42.
12. Petrova A.P. Foaming adhesives and their application in aircraft manufacturing. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2015, no. 1, pp. 2–5.
13. Isaev A.Yu., Pavlyuk B.Ph., Petrova A.P., Lukina N.Ph., Balabanova O.S. Effect of modification of cold cured epoxy adhesives with elastomers on the resource strength of adhesive joint. *Trudy VIAM*, 2020, no. 9 (91), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 21, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-27-34.
14. Malysheva G.V., Grashchenkov D.V., Guzeva T.A. Evaluation of technological use efficiency of adhesives and glue prepregs in the manufacture of three-layer panels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.
15. Kablov E.N., Minakov V.T., Anikhovskaya L.I. Adhesives and materials based on them for repair of aircraft structures. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2002, no. 1, pp. 61–65.
16. Shershak P.V., Yakovlev N.O., Shokin G.I., Kutsevich K.E., Popkova E.A. Evaluation method and factors influencing the bonding quality between face and honey-comb cores in floor and interior aircraft panels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
17. Dementyeva L.A., Tyumeneva T.Yu., Sharova I.A. Low-flammability adhesives for aviation equipment. *VI Int. Conf. «Low-flammability polymeric materials»*. Vologda, 2011, pp. 102–104.
18. Zastrogina O.B., Shvets N.I., Serkova U.A., Veshkin E.A. Fire-safe materials based on phenol-formaldehyde binders. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 7, pp. 22–27.
19. Akhmediyeva K.R., Petrova A.P., Shosheva A.L., Bokov V.V. Heat-resistant polyimide adhesive of constructive purposes. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 21, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-15-24.
20. Kutsevich K.E., Tyumeneva T.Yu., Petrova A.P. Influence of fillers on properties of adhesive prepregs and PCM on their basis. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 51–55.
21. Zastrogina O.B., Serkova E.A., Sarychev I.A., Vavilova M.I. Influence of Russian and Chinese vinyflex on the properties of the VFT binder and fiberglass based on it. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.

22. Anikhovskaya L.I., Minakov V.T. Adhesives and adhesive prepregs for advanced aerospace products. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS; VIAM, 2002, pp. 315–325.
23. Donskoy A.A., Baritko N.V. Low-density self-extinguishing sealants. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2006, no. 9, pp. 10–12.
24. Batizat V.P., Anikhovskaya L.I., Dementyeva L.A. Adhesives for bonding metal and composite structures. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 1983, no. 11, pp. 15–17.
25. Batizat V.P., Anikhovskaya L.I., Vlasova V.I. et al. Features of the application of high-strength structural adhesives. *Aviation materials*. Moscow: VIAM, 1982, pp. 207–211.
26. Syty Yu.V., Sagomonova V.A., Kislyakova V.I., Bolshakov V.A. New vibro absorbing materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 2, pp. 51–54.
27. Petrova A.P. Main stages of gluing technology. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 2, pp. 24–30.
28. Fridlyander I.N., Anikhovskaya L.I., Senatorova O.G., Sidelnikov V.V., Dementyeva L.A. Composite adhesive and layered metal-polymer composites. *Mechanical Engineering: Encyclopedia in 40 vols*. Moscow: Mashinostroenie, 2001, vol: II-3: Non-ferrous metals and alloys. Composite metallic materials. Eds. I.N. Fridlyander, E.N. Kablov, pp. 814–831.
29. Karimova S.A., Pavlovskaya T.G., Petrova A.P. Surface preparation of aluminum alloys using anodic oxidation. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 1, pp. 34–38.
30. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Kulik T.A. Properties of epoxy adhesives modified with oligosulfones. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2005, no. 11, pp. 3–7.
31. Kurshubadze I.V., Petrova A.P. Performance of adhesive joints in marine subtropical conditions. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2005, no. 12, pp. 14–17.
32. Petrova A.P., Dementyeva L.A., Kutsevich K.E., Buznik V.M. On the possibility of using materials based on adhesive prepregs in Arctic conditions. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2015, no. 2, pp. 12–16.
33. Shvedkova A.K., Petrova A.P., Buznik V.M. Climatic resistance of composite materials based on adhesive prepregs in continental arctic conditions. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2016, no. 1, pp. 19–25.
34. Petrova A.P., Lukina N.F., Isaev A.Yu., Smirnov O.I. The effect of the adhesive primer EP-0234 on the properties of adhesive compounds obtained using adhesive VK-36. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-39-48.

Информация об авторах

Лукина Наталия Филипповна, главный научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Саландо Руфина Петровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalia F. Lukina, Chief Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Rufina P. Salando, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.07.2024.

The article was submitted 23.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 27.07.2024.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-38-47

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГИБРИДНЫХ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.Ф. Железина¹, Г.С. Кулагина¹, А.Ч. Кан¹, Н.А. Соловьева¹

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

Аннотация. Проведено комплексное исследование коррозионной стойкости гибридного слоистого металлополимерного материала класса «алюминий–органопластик» в соответствии с методиками, принятыми для различных классов материалов: металлов, полимерных композитов, клеевых соединений. Установлено, что для гибридного материала характерны общие с металлом закономерности в развитии коррозии на поверхности и торцах образцов, а также имеется ряд особенностей, которые обусловлены слоистой структурой металлокомпозита, проницаемостью слоев органопластика для влаги и электролитов.

Ключевые слова: металлополимерный материал, органопластик, алюминий, коррозия, оксидирование

Для цитирования: Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Кан А.Ч., Соловьева Н.А. Исследование коррозионной стойкости гибридных слоистых металлополимерных материалов // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-38-47.

Scientific article

RESEARCH OF CORROSION RESISTANCE OF THE HYBRID LAYERED METAL POLYMERIC MATERIALS

G.F. Zhelezina¹, G.S. Kulagina¹, A.Ch. Kan¹, N.A. Solovyova¹

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

Abstract. Complex research of corrosion resistance of the hybrid layered metal polymer material «aluminum–organoplastic» has been conducted according to the techniques accepted for different classes of materials: metals, polymer composites, adhesive compounds. It is established that the hybrid material has corrosion on surface and at the ends of the samples such as a metal alloy has. An there is also a number of features which are caused by layered structure of the metal composite, the permeability of layers of organoplastic to moisture and electrolytes.

Keywords: metal polymer material, organoplastic, aluminum, corrosion, anodic oxidation

For citation: Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Kan A.Ch., Solovyova N.A. Research of corrosion resistance of the hybrid layered metal polymeric materials. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-38-47.

Введение

Одно из направлений современного авиационного материаловедения – разработка гибридных (комбинированных) слоистых материалов, в которых тонкие металлические листы сочетаются с высокопрочными армированными полимерными композитами. Создание таких материалов позволяет решить важную задачу, не решаемую за счет модификации металлов, а именно – обеспечить одновременное увеличение прочности и вязкости разрушения [1–4].

Для безопасно повреждаемых обшивок планера самолетов в России созданы трещиностойкие алюмополимерные материалы марок АЛОП (класса «алюминий–органопластик») и СИАЛ (класса «алюминий–стеклопластик»). Эти материалы, а также их зарубежные аналоги ARALL и GLARE обеспечивают торможение и остановку усталостных трещин в обшивках, повышают их устойчивость к локальным повреждениям, поверхностным дефектам и другим концентраторам напряжений [5–8].

Для изготовления облегченных и стойких к механическому удару деталей летательных аппаратов предложен комбинированный материал класса «магний–органопластик» [9]. Для элементов планера, подверженных при эксплуатации критическим акустическим воздействиям и вибрациям, эффективен материал класса «титан–органопластик» [10]. Для силовых конструкций с повышенными требованиями к конструкционной жесткости рекомендованы комбинированные материалы, содержащие слои высокомодульного углепластика (материалы классов «алюминий–углепластик» и «титан–углепластик») [11–13].

Важным требованием к материалам авиационного назначения является сохранение характеристик в условиях эксплуатации или длительного хранения, в том числе при воздействии неблагоприятных факторов внешней среды. Коррозионные процессы, протекающие в комбинированных материалах, имеют чрезвычайно сложную природу. Слоистость структуры, наличие нескольких поверхностей раздела («волокно–полимер», «металл–полимер»), проницаемость слоев пластика для электролитов – все это определяет специфику взаимодействия комбинированных материалов с внешней средой и обуславливает потенциальную опасность возникновения коррозии. Процессы, приводящие к ухудшению служебных характеристик комбинированных материалов при неблагоприятных условиях, можно условно разделить на следующие группы [14–19]:

- коррозия внешних металлических поверхностей;
- коррозия на границе раздела «металл–полимер»;
- нарушение адгезионных связей между слоями металла и полимерного композита;
- снижение уровня механических характеристик слоев полимерного композита в результате тепловлажностного старения;
- изменение эпюры остаточных напряжений в металлических и полимерных слоях вследствие их релаксации;
- физико-химические процессы, вызывающие коррозию вследствие особенностей контактирующих материалов (например, электрохимическая коррозия алюминиевого сплава при контакте с углепластиком за счет различия электрических потенциалов).

Для изучения коррозионных процессов, происходящих в комбинированных слоистых материалах под влиянием внешней среды, необходим комплексный подход, включающий методологии, используемые для исследования различных групп материалов: металлов, покрытий, клеевых соединений и полимерных композитов.

В данной статье приведены сведения о коррозионной стойкости комбинированных материалов класса «алюминий–органопластик», а также результаты исследования

процессов, протекающих в слоях комбинированного материала, на внутренних поверхностях раздела и влияющих на коррозию материала в целом.

Материалы и методы

Исследованы комбинированные слоистые материалы класса «алюминий–органопластик». В составе слоев органопластика использовали наполнитель из арамидных волокон (ткань или жгут) и эпоксикаучуковое пленочное связующее с температурой отверждения 120 °С. Типовая структура материала класса «алюминий–органопластик»: сплав Д16ч.-АТ (3 слоя толщиной 0,5 мм) и органопластик (2 слоя толщиной 0,15 мм).

Материал класса «алюминий–органопластик» изготовлен методом автоклавного формования. Листы из сплава Д16ч.-АТ предварительно подвергали анодному оксидированию (в хромовокислотном, сернокислотном или фосфорнокислотном электролите) для защиты от коррозии и повышения прочности адгезионного соединения с полимером. Укладку жгутового наполнителя осуществляли методом намотки на плоскую оправку.

После автоклавного формования листы из материала класса «алюминий–органопластик» подвергали пластическому деформированию для оптимизации остаточных термических напряжений.

Образцы для проведения испытаний изготовлены методом механической обработки.

Коррозионную стойкость материала класса «алюминий–органопластик» исследовали в соответствии с методологическими подходами, используемыми для металлов [20–22]. Проводили испытания материала класса «алюминий–органопластик» на общую коррозию и коррозию под напряжением. Образцы выдерживали в коррозионно-активных средах в свободном состоянии (общая коррозия) и под действием изгибающих напряжений, уровень которых составлял 70 % от предела текучести (коррозия под напряжением). Для коррозионных испытаний использовали камеры солевого тумана, тропического климата, а также тепла и влаги. В камерах создали следующие условия:

- камера тропического климата (циклический режим испытаний): 8 ч при температуре 50±5 °С и влажности 100 %, 12 ч при температуре 20±5 °С и влажности 100 %, 8 ч при температуре 20±5 °С и влажности 65 %;

- камера тепла и влаги: температура 70 °С, относительная влажность 98 % (образцы устанавливали в эксикаторе над поверхностью воды);

- камера солевого тумана: распыление 5%-ного раствора NaCl в течение 3 мин с периодичностью 20 мин при температуре 35 °С.

Для исследования изменений, происходящих под воздействием агрессивных сред в структуре слоистого материала класса «алюминий–органопластик», в слоях металла и органопластика, на границах их раздела, использовали методологические подходы, принятые при изучении полимерных композиционных материалов [23–25]. Методом крутильных колебаний определяли динамический модуль сдвига и тангенс угла механических потерь слоистого композита [26].

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

Результаты и обсуждение

Общая коррозия и коррозия под напряжением

Результаты испытаний образцов материала класса «алюминий–органопластик» на общую коррозию (в свободном состоянии) и коррозию под напряжением с использованием методологии, принятой для алюминиевых сплавов, приведены в таблице.

Коррозионную стойкость оценивали по изменению внешнего вида образцов, характеру и глубине коррозионных поражений. В процессе выдержки в коррозионно-активной среде наблюдали появление очагов коррозии на поверхности и торцах образцов. Видимые расслоения по границе металлических и полимерных слоев отсутствовали. Степень коррозионных поражений образцов зависит от ряда факторов: коррозионной активности среды, типа подготовки поверхности алюминиевых листов, входящих в состав слоистого материала, присутствия изгибающих нагрузок.

**Коррозионная стойкость образцов слоистого материала
класса «алюминий–органопластик» после 6 мес. испытаний**

Условия испытания	Коррозия	Электролит для подготовки поверхности алюминиевых листов	Площадь поверхности/ торца, занятая продуктами коррозии, %	Макси- мальная глубина корро- зии, мкм	Время до появле- ния кор- розии, сут
Камера солевого тумана	Под напряжением	Хромовокислотный	90/80	102	30
	Общая		28/25	54	36
	Под напряжением	Сернокислотный	20/60	48	28
	Общая		15/40	31	46
	Под напряжением	Фосфорнокислот- ный	100/80	204	10
	Общая		100/100	276	25
Камера тропическо- го климата	Под напряжением	Хромовокислотный	10/30	24	50
	Общая		5/15	18	170
	Под напряжением	Сернокислотный	5/20	10	85
	Общая		Нет/нет	Нет	–
	Под напряжением	Фосфорнокислот- ный	40/30	51	40
	Общая		25/10	35	76
Камера тепла и влаги	Общая	Хромовокислотный	Нет/нет	Нет	–
	Под напряжением	Сернокислотный	Нет/нет	Нет	–
	Общая		Нет/нет	Нет	–
	Общая	Фосфорнокислот- ный	15/20	12	167

При испытаниях на общую коррозию и коррозию под напряжением комбинированного материала класса «алюминий–органопластик» проявляются закономерности, типичные для монолитных листов алюминиевого сплава Д16ч.-АТ. Наибольшая коррозионная стойкость получена для материала класса «алюминий–органопластик», в котором листы алюминиевого сплава предварительно подвергали анодному оксидированию в сернокислотном электролите с образованием анодно-оксидного покрытия с высоким уровнем защитных свойств. В работах [27, 28] показано, что современные технологии анодного оксидирования позволяют обеспечить коррозионную стойкость алюминиевых сплавов при воздействии агрессивных факторов внешней среды, включая морские условия.

Коррозионная стойкость образцов материала класса «алюминий–органопластик» при испытаниях на общую коррозию и коррозию под напряжением снижается с увеличением активности среды. Наименьшая коррозионная стойкость слоистого материала наблюдается в камере солевого тумана. Присутствие изгибающей нагрузки (коррозия под напряжением) усиливает коррозионные поражения поверхности и торцов образцов материала класса «алюминий–органопластик».

Влияние коррозионных сред на состояние внутренних слоев материала класса «алюминий–органопластик»

Типовые испытания комбинированного материала позволяют судить о коррозии металла на поверхности и торцах образцов, но не дают представления о процессах, протекающих в слоях органопластика и металла, на границе их раздела, внутренних металлических поверхностях, контактирующих со слоями органопластика. Для оценки влияния коррозионных сред на изменение внутреннего состояния слоистого материала класса «алюминий–органопластик» использован метод крутильных колебаний, позволяющий определить динамический модуль сдвига – характеристику, чувствительную к изменению структуры полимерного композита и адгезионных связей на границах слоев металла и органопластика.

Исследовали узкие (шириной 10 мм) образцы с незащищенными торцами. В процессе выдержки в коррозионных средах наблюдали уменьшение модуля сдвига образцов материала класса «алюминий–органопластик» (рис. 1), что свидетельствует об изменении состояния слоев металла и органопластика, а также внутренних поверхностей раздела.

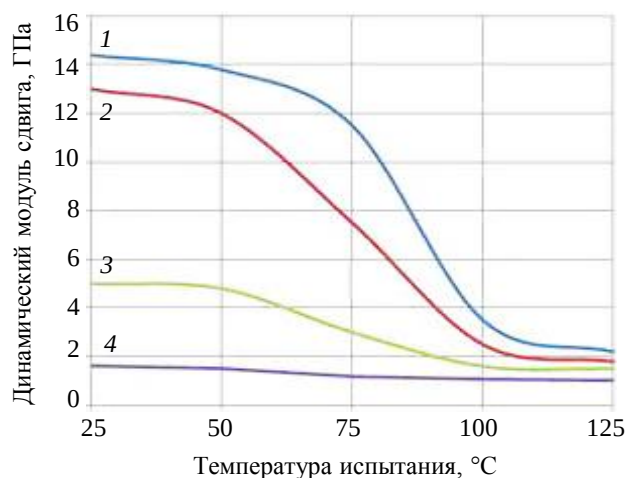


Рис. 1. Зависимость динамического модуля сдвига образцов материала класса «алюминий–органопластик» с незащищенными торцами в исходном состоянии (1) и после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 60 (2), 90 (3) и 120 сут (4) от температуры

На рис. 2 показано, что в процессе выдержки в агрессивной среде увеличиваются масса образцов и их толщина вблизи незащищенных торцов. По-видимому, увеличение массы и толщины является совместным результатом поглощения влаги и электролитов слоями органопластика, а также появления продуктов коррозии на внутренних поверхностях металла вблизи незащищенных торцов. В реальных конструкциях, чтобы исключить возможность появления коррозии на внутренних поверхностях металлических листов вблизи отверстий, крепежа, стыков, необходимо использовать защитные лакокрасочные покрытия, герметики для предотвращения сорбции влаги и электролитов в слоях полимерного композита.

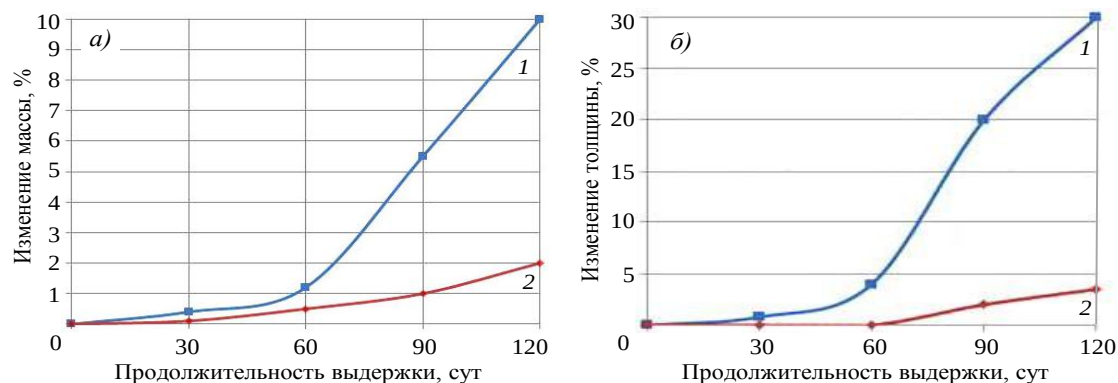


Рис. 2. Изменение массы (а) и толщины (б) образцов материала класса «алюминий–органопластик» без защиты (1) и с защитой (2) торцов после выдержки в 3%-ном растворе NaCl

Методом крутильных колебаний также выявлены особенности поведения слоистого материала класса «алюминий–органопластик» при коррозионных испытаниях под действием изгибающих нагрузок. На рис. 3 показаны зависимости динамического модуля сдвига материала класса «алюминий–органопластик» от продолжительности выдержки в коррозионной среде при наличии изгибающей нагрузки различных уровней. Испытаны образцы, подвергнутые пластическому деформированию до уровня остаточной деформации 0,5 % для оптимизации остаточных термических напряжений.

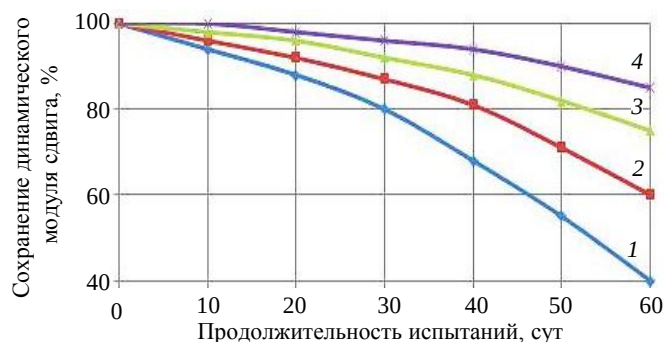


Рис. 3. Зависимость динамического модуля сдвига образцов материала класса «алюминий–органопластик» в свободном состоянии (1) и при постоянном воздействии изгибающих напряжений 80 (2), 100 (3) и 130 МПа (4) от продолжительности коррозионных испытаний

Установлено, что значение динамического модуля образцов, экспонированных без нагрузки, уменьшается в большей степени, чем у образцов под изгибающей нагрузкой в диапазоне напряжений 80–130 МПа. Наибольшую коррозионную стойкость имели образцы, экспонированные при максимальном уровне изгибающих напряжений 130 МПа. Полученные результаты подтверждают, что механические напряжения существенно замедляют отрицательное воздействие коррозионно-активной среды на состояние внутренних поверхностей слоистого материала класса «алюминий–органопластик». Можно предположить, что напряжения, возникающие в слое органопластика, способствуют замедлению процессов переноса влаги и электролитов на внутренние металлические поверхности, вследствие чего сопротивление коррозии увеличивается.

Заключения

Исследована коррозионная стойкость гибридного материала класса «алюминий–органопластик». В соответствии с методиками, принятыми для металлов, проведены испытания на общую коррозию и коррозию под напряжением. Показано, что для материала

класса «алюминий–органопластик» характерны общие с металлом закономерности развития коррозии на поверхности и торцах образцов. Коррозионная стойкость металлокомпозита, так же как и алюминиевого сплава, зависит от агрессивности коррозионной среды, защитных свойств анодно-оксидного покрытия, предыстории материала (в частности, предварительного пластического деформирования с целью оптимизации остаточных напряжений или при формообразовании деталей требуемой конфигурации).

В то же время отмечены особенности протекания коррозионных процессов в материале класса «алюминий–органопластик», которые обусловлены слоистостью структуры, проницаемостью слоев органопластика для влаги и электролитов. Методом крутильных колебаний выявлено снижение модуля сдвига узких (шириной 10 мм) образцов с незащищенными лакокрасочным покрытием торцами при длительном воздействии агрессивной среды. В процессе выдержки в растворе NaCl наблюдали также увеличение массы и толщины образцов, что, по-видимому, является результатом поглощения влаги и появления продуктов коррозии на внутренних поверхностях металла.

Обнаружено, что изгибающие напряжения замедляют отрицательное воздействие коррозионно-активной среды на состояние внутренних поверхностей материала класса «алюминий–органопластик» (снижение динамического модуля сдвига проявляется в меньшей степени). Сделано предположение, что наличие изгибающих напряжений в слоях органопластика, «заневоленного» между листами алюминиевого сплава, способствует замедлению процессов переноса влаги и электролитов на внутренние металлические поверхности, вследствие чего сопротивление коррозии увеличивается.

Для обеспечения коррозионной стойкости элементов конструкций из комбинированного материала класса «алюминий–органопластик» при длительной эксплуатации в обще- и всеклиматических условиях применимы типовые методы защиты: анодно-оксидные покрытия листов алюминиевого сплава, лакокрасочные покрытия, герметики для усиления защиты в местах отверстий, стыков, крепежа и т. д.

Список источников

1. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Y., Konovalov A.N. Fiber Metal Laminates Based on Aluminum–Lithium Alloy Sheets in New-generation Aircraft // *Russian Engineering Research*. 2021. Vol. 41. No. 3. P. 215–221.
2. Podzhivotov N.Y., Kablov E.N., Antipov V.V. et al. Laminated Metal-Polymeric Materials in Structural Elements of Aircraft // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. No. 2. P. 211–221.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // *Цветные металлы*. 2016. № 8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Машинская Г.П., Железина Г.Ф. Алюминий // *Большая Российская энциклопедия: в 35 т. М.: Большая российская энциклопедия*, 2005. Т. 1. С. 518.
5. Антипов В.В., Серебрянникова Н.Ю., Коновалов А.Н., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения в авиационных конструкциях слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
6. Mashinskaya G.P., Zhelezina G.F., Senatorova O.G. Laminated Fibrous Metal – Polymer Composites // *Soviet Advanced Composites Technology Series* / eds. J.N. Fridleander, I.H. Marshall. 1995. No. 3: Metal Matrix Composites. P. 487–570.
7. Gunnink J.W., Vlot A., De Vries T.J., Van Der Hoeven W. Glare technology development 1997–2000 // *Applied Composite Materials*. 2002. No. 9. P. 201–219.
8. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Гирш Р.И., Серебрянникова Н.Ю., Коновалов А.Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и композитов в конструкциях летательных аппаратов нового поколения // *Вестник машиностроения*. 2020. № 12. С. 46–52.
9. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С. Арамидные органотекстолиты для ударостойких авиационных конструкций // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 3. С. 358–364. DOI: 10.1134/S0044461819030101.

10. Железина Г.Ф., Колобков А.С., Кулагина Г.С., Кан А.Ч. Демпфирующие свойства гибридных слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых, титановых сплавов и слоев органопластика // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-10-19.
11. Акмеев А.Р., Гуляев И.Н., Ильичев А.В., Иванов Н.В. Исследование механического поведения металлокомпозита (алюминий–углепластик) с адаптивной схемой армирования // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3 (48). С. 43–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-43-49.
12. Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Путырский С.В., Крохина В.А. Титанополимерные слоистые материалы // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-56-62.
13. Арисланов А.А., Гончарова Л.Ю., Ночовная Н.А., Гончаров В.А. Перспективы использования титановых сплавов в слоистых композиционных материалах // Труды ВИАМ. 2015. № 10. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
14. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.
15. Старцев О.В., Кротов А.С., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И., Антипов В.В., Гращенков Д.В. Сорбция и диффузия влаги в слоистых металлополимерных композиционных материалах типа «СИАЛ» // Материаловедение. 2011. № 12. С. 38–44.
16. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. № 5 (65). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
17. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.
18. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
19. Антипов В.В., Курс М.Г., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю. Натурные климатические испытания металлополимерных композиционных материалов типа СИАЛ в морском климате // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-56-64.
20. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-02-76-87.
21. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.
22. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозионности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.
23. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16.
24. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
25. Старцев В.О. Старение полимерных композиционных материалов в морской воде (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-148-170.

26. Способ измерения параметров свободно затухающих колебаний крутильного маятника: пат. RU 2258912 Рос. Федерация; заявл. 14.05.03; опубл. 20.08.05.
27. Дуюнова В.А., Козлов И.А., Оглодков М.С., Козлова А.А. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
28. Фомина М.А., Волков И.А., Вдовин А.И., Ямщиков Е.И. Исследование защитной способности анодно-оксидного покрытия с экологически улучшенной технологией наполнения // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Y., Konovalov A.N. Fiber Metal Laminates Based on Aluminum–Lithium Alloy Sheets in New-generation Aircraft. *Russian Engineering Research*, 2021, vol. 41, no. 3, pp. 215–221.
2. Podzhivotov N.Y., Kablov E.N., Antipov V.V. et al. Laminated Metal-Polymeric Materials in Structural Elements of Aircraft. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 211–221.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. New-generation aluminum-lithium alloys and layered aluminum-glass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Mashinskaya G.P., Zhelezina G.F. Alor. *The Great Russian Encyclopedia*: in 35 vols. Moscow, 2005, vol. 1, p. 518.
5. Antipov V.V., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N., Nefedova Yu.N. Perspectives of application of fiber metal laminate materials based on aluminum alloys in aircraft design. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
6. Mashinskaya G.P., Zhelezina G.F., Senatorova O.G. Laminated Fibrous Metal – Polymer Composites. *Soviet Advanced Composites Technology Series*. Eds. J.N. Fridleander, I.H. Marshall. 1995, no. 3: Metal Matrix Composites, pp. 487–570.
7. Gunnink J.W., Vlot A., De Vries T.J., Van Der Hoeven W. Glare technology development 1997–2000. *Applied Composite Materials*, 2002, no. 9, pp. 201–219.
8. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N. Engineered layered materials based on sheets of aluminum-lithium alloys and fiberglass in the structures of new-generation aircraft. *Vestnik mashinostroyeniya*, 2020, no. 12, pp. 46–52.
9. Zhelezina G.F., Voynov S.I., Solovieva N.A., Kulagina G.S. Aramid organo-textolites for impact-resistant aircraft structures. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2019, vol. 92, no. 3, pp. 358–364. DOI: 10.1134/S00444461819030101.
10. Zhelezina G.F., Kolobkov A.S., Kulagina G.S., Kan A.Ch. Damping properties of hybrid layered metal-polymer materials based on aluminum, titanium alloys and organoplastics layers. *Trudy VIAM*, 2021, no. 2 (96), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-10-19.
11. Akmeev A.R., Gulyaev I.N., Ilyichev A.V., Ivanov N.V. Research of mechanical behavior of metal composite (aluminum and carbon fiber-reinforced polymer) with an adaptive reinforcement scheme. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 3 (48), pp. 43–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-43-49.
12. Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Putyrskij S.V., Krohina V.A. Titanium-polymer laminated materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S2, pp. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-56-62.
13. Arislanov A.A., Goncharova L.J., Nochovnaya N.A., Goncharov V.A. Prospects for the use of titanium alloys in laminated composite materials. *Trudy VIAM*, 2015, no. 10, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 12, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
14. Kablov E.N., Startsev V.O. Effect of Internal Stresses on Aging of Polymer Composite Materials. Review. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 805–822.
15. Startsev O.V., Krotov A.S., Senatorova O.G., Anikhovskaya L.I., Antipov V.V., Grashchenkov D.V. Sorption and Diffusion of Moisture in Layered Metal-Polymer Composite Materials of the SIAL Type. *Materialovedenie*, 2011, no. 12, pp. 38–44.

16. Startsev V.O., Plotnikov V.I., Antipov Yu.V. Reversible influence of moisture on the mechanical properties of PCM after weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 12, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
17. *Aviation materials: a reference book in 13 vols.* Ed. E.N. Kablov. 7th ed., add. and rev. Moscow: VIAM, 2015, vol. 13: Climatic and microbiological resistance of non-metallic materials, 270 p.
18. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
19. Antipov V.V., Kurs M.G., Girsh R.I., Serebrennikova N.Yu. Climatic field tests of SIAL type metal-polymer composition materials in marine climate. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-56-64.
20. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87.
21. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 1. Influencing factors (review). *Korroziya: materialy, zashchita*, 2013, no. 12, pp. 6–18.
22. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 2. New approaches to assessing the corrosivity of coastal atmospheres. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 1, pp. 1–15.
23. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of polymer composite materials for aviation purposes. I. Assessment of the influence of significant influencing factors. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2019, no. 12, pp. 7–16.
24. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 10, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
25. Startsev V.O. The degradation of polymer composite materials in seawater (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 12. (accessed: March 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-148-170.
26. *Method for measuring parameters of freely damped oscillations of a torsional pendulum*: pat. RU 2258912 Rus. Federation; appl. 14.05.03; publ. 20.08.05.
27. Duyunova V.A., Kozlov I.A., Oglodkov M.S., Kozlova A.A. Modern trends in the anodic oxidation of aluminum-lithium and aluminum alloys (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 8 (80), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 05, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
28. Fomina M.A., Volkov I.A., Vdovin A.I., Yamshchikov E.I. Study of protective capacity anodic oxide coating with environmental friendly improved filling technology. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 12, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-101-110.

Информация об авторах

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

Кулагина Галина Серафимовна, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кан Алексей Чангирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Соловьева Наталия Александровна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Alexey Ch. Kan, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 20.06.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.06.2024.
The article was submitted 20.06.2024; approved and accepted for publication after reviewing 26.06.2024.

Научная статья

УДК 621.352.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.А. Балинова¹, А.А. Луговой¹, В.В. Бутаков¹

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

Аннотация. Твердооксидные топливные ячейки привлекают внимание разработчиков благодаря их высокой энергетической эффективности, экологичности и широкому разнообразию видов используемого топлива. Публикация посвящена современному состоянию вопроса в области разработки материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Рассмотрены керамические оксидные материалы, применяемые для анода, катода и электрода топливных ячеек. Показано, что интерес к ТОТЭ будет неуклонно расти, при этом особенно перспективными будут элементы малых размеров – вплоть до наноэлементов.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, проводимость, удельная мощность, оксид, катод, анод, электролит, структура

Для цитирования: Балинова Ю.А., Луговой А.А., Бутаков В.В. Перспективы использования тугоплавких оксидов для твердооксидных топливных элементов // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63.

Scientific article

APPLICATION TRENDS OF HIGH TEMPERATURE REFRACTORY OXIDES FOR SOLID OXIDES FUEL CELLS

Yu.A. Balinova¹, A.A. Lugovoy¹, V.V. Butakov¹

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

Abstract. Solid oxide fuel cells attract the attention of developers due to their high energy efficiency, environmental friendliness and a wide variety of types of fuel used. The publication is devoted to the current state of the issue in the field of materials development for solid oxide fuel cells (SOFC). Ceramic oxide materials used for the anode, cathode and electrode of fuel cells are considered. It is shown that interest in solid oxide fuel cells will steadily grow, while small-sized SOFC up to nanoelements will have a special perspective.

Keywords: solid oxide fuel cells, conductivity, power density, oxide, cathode, anode, electrolyte, structure

For citation: Balinova Yu.A., Lugovoy A.A., Butakov V.V. Application trends of high temperature refractory oxides for solid oxides fuel cells. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63.

Введение

Современный рост глобального потребления электроэнергии идет параллельно с необходимостью снижения вредных выбросов в окружающую среду [1–25]. Твердооксидные топливные ячейки привлекают внимание разработчиков благодаря их высокой энергетической эффективности, незначительному экологическому воздействию и широкому разнообразию видов используемого топлива. Некоторые разработчики полагают, что технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в ближайшее десятилетие может стать основой преобразований в области генерирования и использования электроэнергии из-за достижения значительно более высокого уровня эффективности выработки электроэнергии по сравнению с широко распространенными современными топливными ячейками для энергетических установок – например, газовыми турбинами и ячейками с жидкими электролитами [4, 5]. В отличие от газовой турбины, коэффициент полезного действия которой составляет 30–35 %, этот показатель для ТОТЭ к 2024 г. уже достиг уровня >70 %. Ожидается, что твердооксидные топливные ячейки будут особенно востребованы там, где требуется сочетание высокой мощности и малых габаритов, например в автомобилях и бытовых устройствах.

Твердые топливные элементы можно описать как электрохимические устройства с твердым электролитом, которые используют окисление топлива для преобразования химической энергии в электрическую при одновременном снижении количества окислителя [6, 7]. В качестве твердого электролита могут применяться в том числе и полимерные мембраны, однако оксидная керамика отличается наибольшей эффективностью преобразования химической энергии в электрическую. Причиной этому служит существенная разница в температурах эксплуатации: для полимерных мембран она составляет 90 °С, в то время как для современных промышленных ячеек 750–1000 °С. Благодаря высокой рабочей температуре значительно возрастает кинетика реакций и степень превращения химических реакций в ячейке [8].

Поскольку ТОТЭ это устройства, которые с высокой эффективностью преобразуют химическую энергию топлива в электрическую, то не возникает существенных проблем с экологией среды. Например, единственными продуктами преобразования углеводородного топлива в ТОТЭ являются CO_2 и H_2O [22]. Отмечено также, что выделение CO и NO_x происходит в сотни раз меньше, чем по требованиям стандартов Евросоюза.

Эти устройства обладают рядом уникальных преимуществ перед другими топливными элементами – например, малой селективностью по отношению к топливу (что дает возможность выбора различных видов топлива для одного типа ячейки), долговечностью, высоким коэффициентом полезного действия и значительной активностью электродных процессов благодаря высокой рабочей температуре. Одновременно высокая рабочая температура сдерживает широкомасштабную коммерциализацию применения ТОТЭ из-за их высокой стоимости по причине беспрецедентных требований к материалам [2]. Кроме того, высокая температура эксплуатации приводит к ускорению деградиационных процессов в энергетических установках и увеличению времени пуска [26].

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

Состав и структура ТОТЭ

Типичная твердооксидная топливная ячейка состоит из катода, анода и электролита, образующих единый элемент. Эти элементы соединяются между собой, а затем – в более крупные пакеты для увеличения мощности. На рис. 1 приведены примеры схем современных ТОТЭ [1].

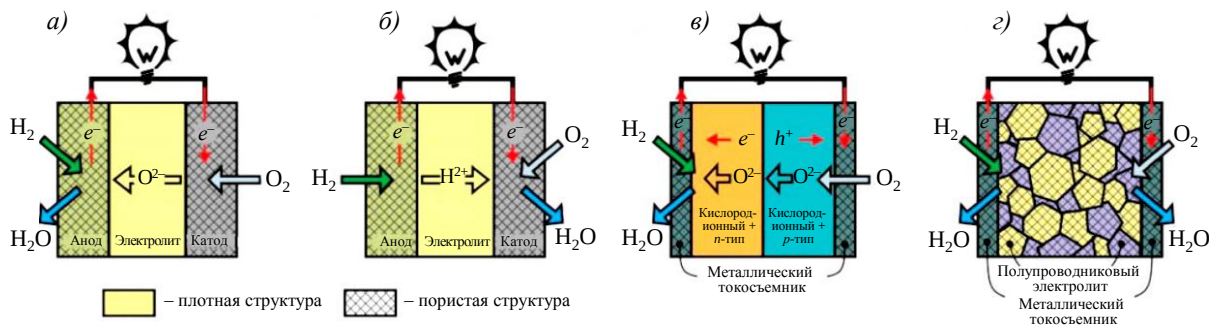


Рис. 1. Схематичное изображение структуры ТОВЭ: а – плотный керамический электролит с кислород-ионной проводимостью; б – плотный керамический электролит с протонной проводимостью; в – ячейка ТОВЭ с двухслойным полупроводниковым электролитом с кислород-ионным типом проводимости (n и p); г – ячейка ТОВЭ с монослойным электролитом, состоящим из частиц полупроводника и проводника, спеченных между собой; штриховкой обозначены пористые материалы электродов [1]

На рис. 2 представлена микроструктура ячейки ТОВЭ с однослойным электролитом [3]. Поверхность излома демонстрирует различия в микроструктуре электролита и электродов, в пористости газопроницаемых катода и анода, а также монолитность и однородность структуры при толщине электролита около 15–20 мкм.

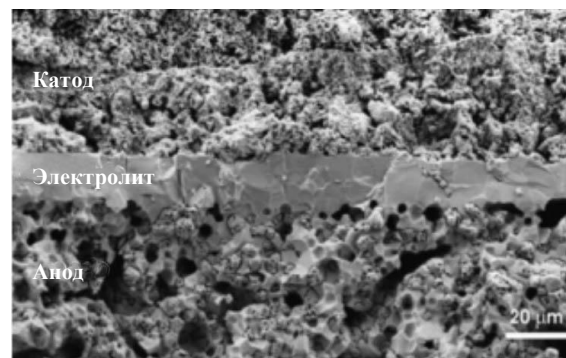


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) ячейки ТОВЭ [3]

Наиболее распространены трехслойные ячейки, состоящие из двух пористых электродов – анода и катода, которые разделены плотным керамическим электролитом. Они в свою очередь могут быть с протонной и кислород-ионной проводимостью. В последние годы ведутся интенсивные исследования в области создания многослойных электролитов для ТОВЭ, в состав которых входит слой с кислород-ионной или протонной проводимостью и полупроводниковый слой или два таких слоя [1, 3, 27]. Это дает возможность в несколько раз повысить удельную мощность ТОВЭ.

В настоящее время внимание разработчиков сосредоточено на получении ТОВЭ с наиболее низкими рабочими температурами, которых достигают в основном путем усовершенствования составных частей ячеек ТОВЭ. При этом создание двухслойных электролитов, усложнение состава монослойных электролитов, катодов и анодов также является важной задачей на пути к повышению удельной мощности и коммерциализации ТОВЭ, поскольку снижение температуры сопряжено с потерей выработки электроэнергии.

Известно, что основным компонентом промышленных твердых топливных ячеек на сегодняшний день является оксид циркония, так как ячейки на его основе хорошо изучены и применяются в разных областях деятельности [4, 6, 7, 13, 26]. Этот тип ячеек имеет кислород-ионный тип проводимости электролита; катод и анод, как правило, тоже имеют основу из оксида циркония, легированного другими элементами. В таких

ячейках твердый электролит, находясь между катодом и анодом, проводит только ионы O^{2-} . Это приводит к выделению электронов на аноде, которые затем проходят через элемент по внешней цепи. Из двух электродов окисление топлива происходит на аноде, а восстановление кислорода – на катоде. Твердооксидные топливные элементы на основе оксида циркония работают при высоких температурах 800–1200 °С, выделяя тепло в качестве побочного продукта. Напряжение разомкнутой цепи при этом зависит от химического потенциала ионов кислорода или водорода между катодом и анодом.

Выделяющееся тепло можно рекуперировать, возвращая его в цикл для обеспечения рабочей температуры ТОТЭ, что, по мнению авторов, должно удешевить ТОТЭ и поспособствовать их коммерческому освоению [1–6]. Однако мощность ячеек на основе оксида циркония все еще невелика, чтобы удовлетворить возрастающие требования потребителей.

Электролит

Электролит служит своего рода изолятором для электронов и проводит только ионы. В результате электроны, накапливаясь на аноде, перетекают на катод, при этом возникает электрический ток. В качестве электролита в кислород-ионных ячейках используют оксиды, способные проводить ионы кислорода. Наиболее известным и часто используемым материалом для электролитов в оксидных топливных ячейках является диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), для которого характерен кислород-ионный тип проводимости при температурах >750 °С [1–3]. Для увеличения эффективности ячеек применяют диоксид циркония, частично стабилизированный другими элементами – например, скандием (ScSZ) [6, 7], который обладает более высокой проводимостью при более низкой температуре, чем YSZ.

Протонные электролиты проявляют более высокую проводимость по сравнению с кислород-ионными при более низких температурах в диапазоне 350–600 °С, поэтому представляют больший интерес для разработчиков. Но протонные ячейки пока не дают достаточной удельной мощности. Кроме того, они реакционноспособны по отношению к CO_2 , что ограничивает их применение [3]. В последние годы возрастает количество публикаций, предметом которых являются исследования в области создания протонных электролитов для ТОТЭ высокой эффективности при максимально низкой рабочей температуре [1–30].

К электролитам с кислород-ионным типом проводимости относят оксиды, например цирконаты и цераты, причем цераты являются более предпочтительными по причине более высокой эффективности. Примером такой системы является оксид церия, допированный гадолинием или оксид церия-гадолиния (CGO). Несмотря на высокую стоимость гадолиния [6], данная система освоена в промышленности. Авторы работы [29] заявляют о том, что система CGO является одним из наиболее достойных преемников частично стабилизированного оксида циркония не только по свойствам, но и по стоимости.

Для создания современных протон-обменных мембран используют преимущественно сложные оксидные системы – в том числе сложносоставные цераты и цирконаты со щелочно- и редкоземельными катионами, от которых разработчики ожидают достижения еще больших значений мощности. Примером таких электролитов является соединение $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$. При этом катод и анод также состоят из сложных оксидов (например, $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$) и часто включают в себя лантаноиды [6, 7]. При этом анод имеет напыление металла с низкой работой выхода электронов. Отмечено, что в настоящее время усилия разработчиков направлены на создание сложных перовскито-подобных структур системы ABO_x , содержащих лантан или лантаноиды. Примером может служить галлат лантана ($LaGaO_3$), легированный Mg и Sr ($(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_3$). Изменяя стехиометрию по кислороду, радиус и количество ионов A и B, разработчики регулируют тип проводимости, электропроводность и удельную мощность.

К материалу электролитов предъявляют следующие требования [1–17]:

– степень кислород-ионной или протонной проводимости должна быть достаточно высокой и составлять 0,01–0,1 См/см при толщине электролита 1–100 мкм, поскольку, если в твердом электролите недостаточно несущей заряд среды, то в результате возникают значительные омические потери, которые приводят к нелинейности свойств проводимости;

– электронная проводимость твердого электролита должна быть минимальной, так как она приводит к большим потерям напряжения без выработки достаточного количества электроэнергии;

– должны быть высокая механическая прочность при высокой температуре, чтобы эффективно выдерживать нагрузку, создаваемую электродом, а также высокая термостойкость при длительном воздействии температуры;

– необходимы химическая, фазовая, размерная и морфологическая стабильность, а также низкая стоимость и простота технологии изготовления элементов для промышленного освоения;

– должны быть сопоставимые значения коэффициента теплового линейного расширения с материалом электродов при рабочей температуре.

Примеры электродных систем и их типов проводимости представлены в табл. 1 [3, 6, 27–30].

Таблица 1

Примеры перспективных составов и свойств электролитов

Состав электролита	Тип проводимости	Температура эксплуатации при максимальной удельной мощности, °С	Максимальная удельная мощность, мВт/см ²	Электропроводность, См/см
YSZ	Кислород-ионная	800	1200	–
ScSZ	Кислород-ионная	850	630	–
GDC	Кислород-ионная	700–750	1070	$\sim 10^{-2}$
BZY (BaZr _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ})	Протонная	650	340	$2,2 \cdot 10^{-3}$
BZSm (BaZr _{0,8} Sm _{0,2} O _{3-δ})	Протонная	650	240	–
BZG (BaZr _{0,8} Gd _{0,2} O _{3-δ})	Протонная	650	320	–
LaScO ₃	Протонная	600	–	$4 \cdot 10^{-3}$
La _{0,8} Sr _{0,2} ScO _{3-δ}	Протонная	650	–	$6 \cdot 10^{-3}$
BaCeY	Протонная	600	–	–
BaZr _{0,8} X _{0,2} O _{3-δ} (X: Y, Sm, Gd)	Протонная	650	–	–
CGO (Ce _{0,8} Gd _{0,2} O ₂ , Ce _{0,9} Gd _{0,1} O ₂)	Кислород-ионная	600	–	–
Ce _{1-x} (Gd _{0,5} Pr _{0,5}) _x O ₂ , Ce _{0,84} (Gd _{0,5} Pr _{0,5}) _{0,16} O ₂	Кислород-ионная	500	–	$1,059 \cdot 10^{-2}$
SDC (Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9})	Кислород-ионная	400–600	–	–
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	Кислород-ионная	500–650	562	$\sim 0,1$
La _{0,3} Sr _{0,7} Fe _{0,7} Ti _{0,3} O _{3-δ} + GDC	Полупроводниковая	600	654	–
BaZrYYb (BaZr _{0,4} Ce _{0,4} Y _{0,1} Yb _{0,1} O ₃₋₆)	Протонная	600	–	–

Значения максимальной плотности тока зависят не только от электролита, но и от состава анода, катода и температуры. В табл. 1 представлены максимальные значения характеристик, найденные в научно-технических литературных источниках. Для ТОТЭ с протонным типом электролитов значения плотности тока можно найти в работе [3].

В настоящее время внимание разработчиков в значительной степени переключилось на создание двухслойных электролитов. Примером такого рода композиции является совмещение GDC с полупроводниковым слоем ZnO или $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{38-\delta}$ (LSFT) [6, 9, 28, 29]. Такое сочетание привело к увеличению ионной проводимости и эффективности ячейки в целом до 802 мВт/см^2 при температуре 520°C , что позволяет снизить толщину электролита и, следовательно, величину омических потерь.

Анод

На аноде происходит окисление топлива, в качестве которого могут применяться водород, природный газ и биогаз. Как следствие этого, анод должен быть газопроницаемым и иметь максимально развитую поверхность для протекания химической реакции окисления и риформинга. Анодные реакции протекают на тройной межфазной границе – например, проводника электронов, ионов кислорода и газа, поэтому материал анода должен обладать высокими электронной проводимостью и электро-каталитической активностью. Кроме того, анодный материал должен обладать высокими окислительной способностью и степенью электронной проводимости, хорошим коэффициентом стабильности, эффективной термической совместимостью с другими компонентами элемента и достаточной электрокаталитической активностью [1–30]. Анод должен иметь высокую пористость при достаточной прочности в случае, если анод несет нагрузку всей топливной ячейки. Как правило, анод изготавливают из металлокерамики, причем предпочтительной является керамика, содержащая церий. Из металлов применяют никель, кобальт, серебро.

Для изготовления анодов используют составы, содержащие церий, цирконий, лантан, допированные оксидами щелочно- и редкоземельных металлов. Приоритет отдают манганату лантана, оксиду церия-гадолиния, цератам и цирконатам с напылением. Примерами анодов могут служить соединения следующих составов: $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{2\pm\delta} + \text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{0,18}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{1,9\pm\delta}$ (YZT), $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM), $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (GDC). Для промышленных ТОТЭ с кислород-ионной проводимостью в качестве основного материала анода применяют металлокерамический материал NiYSZ. Он обладает фазовой стабильностью, высокой электропроводностью и термическим расширением, сопоставимым с расширением материала электролита, при высоких температурах. Кроме того, термическое расширение этого типа металлокерамики сопоставимо с термическим расширением металла. Однако этот тип материала имеет высокую температуру эксплуатации, а исследователи стремятся к ее снижению при повышении эффективности. Это привело к значительной доле исследований по созданию новых типов керамических систем для анодов. Тем не менее, благодаря простоте состава и технологии изготовления, доступности сырья при достаточно хорошем уровне свойств, соединение NiYSZ все еще вне конкуренции. Перовскитоподобные соединения лантана в составе анодов пока не дают желаемого эффекта по мощности и имеют ряд особенностей, приводящих к снижению эффективности ТОТЭ. В последнее время внимание исследователей направлено на соединения церия для изготовления анодов, таких как оксид церия IV, допированный редкоземельными элементами – например, оксидами самария и гадолиния, т. е. материалами, по составу сходными с составом электролита. Поскольку в зависимости от условий одни и те же оксиды могут проявлять разный тип проводимости, то из соображения совместимости выбирают материал электродов аналогичный материалу электролита.

Перспективным материалом для электродов в составе ТОТЭ с протонным электролитом является манганат лантана, например $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM). Данный состав проявляет высокую окислительно-восстановительную активность в качестве электрода, причем он стабилен и электропроводен как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Таким образом, он может применяться для создания симметричных по составу топливных ячеек [6, 8, 14, 17].

Больше информации представлено для металлокерамических анодов, у которых значительно более высокие значения удельной мощности (>1000 мВт/см²) и электропроводности (до 4000 См/см). Например, авторы статей [16, 19] приводят данные о композиционном материале для несущих электродов с улучшенными характеристиками, который содержит металлическую составляющую в виде двухкомпонентного сплава никеля с алюминием и керамическую оксидную составляющую. При этом в качестве двухкомпонентного сплава используют никель, плакированный алюминием, при содержании алюминия 3–15,5 % (по массе), а в качестве оксидной составляющей – оксид алюминия [19]. Металлы, в том числе благородные, распределяются в керамической матрице в виде наночастиц.

Таблица 2

Свойства анодных систем

Состав анода	Температура эксплуатации при максимальной мощности, °С	Максимальная удельная мощность, мВт/см ²	Электропроводность, См/см
YSZ	800	–	~0,1
CGO ($\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{2\pm\delta}$)	600	–	~0,1
YZT ($\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{0,18}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{1,9\pm\delta}$)	800	–	~0,1
LSCM ($(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$)	600–800	270	–
BCYN (перовскит $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\delta}$)	600–800	211	–
SCO/CFSCO ($\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}/\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}-\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$)	800	1200	–
SCMO ($\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$)	800	1017	–
Ni-SDC ($\text{Ni}-\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$)	800	–	4000
BLTM ($\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$)	700	–	13,4
CS ($\text{Cu}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}$)	600	725	–
LCS ($\text{La}_{0,2}\text{Cu}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}$)	600	782	–

Катод

Для ячеек с кислород-ионной проводимостью часто используют кислороддефицитные оксиды переходных металлов, например никеля или меди. Как и для других компонентов ТОТЭ, для катодов используют структуры перовскита типа ABO_3 , где A – щелочно- или редкоземельный элемент или их смесь, например La, Sr, Ba; B – переходный металл с изменяемой степенью окисления, например Mn, Co, Fe.

На катоде происходит восстановление ионов кислорода на поверхности каталитически активного пористого тела [10]. Для этого катод должен иметь развитую поверхность реакции и проницаемость для ионов кислорода, поэтому катоды изготавливают в виде пористых тел и часто выполняют в виде волокнистых структур (рис. 3) [3].

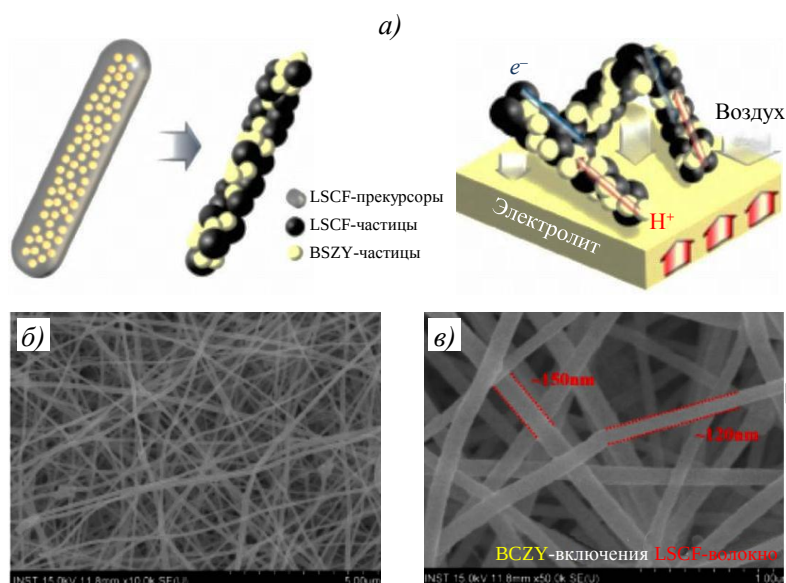


Рис. 3. Схема формирования волокнистой композиционной структуры катода системы LSCF–BCZY ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-(\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta})}$) и электронные фотографии структуры катода

Основные требования к катоду:

- высокая электронная проводимость (предпочтительно $>100 \text{ См}^{-1}$) в окислительной атмосфере;
- сопоставимые значения коэффициента теплового линейного расширения и химическая совместимость с электролитом;
- достаточная пористость, позволяющая газообразному кислороду легко диффундировать через катод к границе раздела «катод/электролит»;
- стабильность в окислительной атмосфере во время изготовления и эксплуатации;
- высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода;
- низкая стоимость.

В работе [10] сообщается, что для высокотемпературных ТОТЭ для работы при температурах 800–1000 °С предпочтительным материалом катода является композит из легированного материала LaSrMnO_3 (LSM) и стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ). Другие оксиды, такие как стабилизированный скандием диоксид циркония, оксид церия, легированный или гадолинием (GDC), или самарием (SDC), и системы на основе галлата лантана (оксид лантана, стронция, галлия, магния – LSGM) обладают более высокой ионной проводимостью при более низких температурах и также являются предметом разработки и исследования в последние годы.

В работе [10] довольно подробно описан механизм протекания катодной реакции, а также структура и свойства перовскитоподобных соединений для катодов. Со ссылкой на первоисточник авторы сообщают, что принципиально существуют три возможных пути протекания реакции: по поверхности электрода, по объему и по поверхности электролита (рис. 4).

Поскольку все электрохимические реакции протекают на межфазной границе, то для повышения эффективности катодных процессов следует увеличивать поверхность реакции. Одним из наиболее эффективных компонентов электродов являются волокнистые структуры, на основе которых можно создавать более сложноорганизованные

иерархические кластеры, обладающие высокоразвитой поверхностью. Оксидные волокна обладают уникальной структурой, сочетающей наноструктуру самих волокон и межволоконных контактов с большой площадью поверхности самого волокна, а также с микро-, мезо- и макропористостью волокнистого материала.

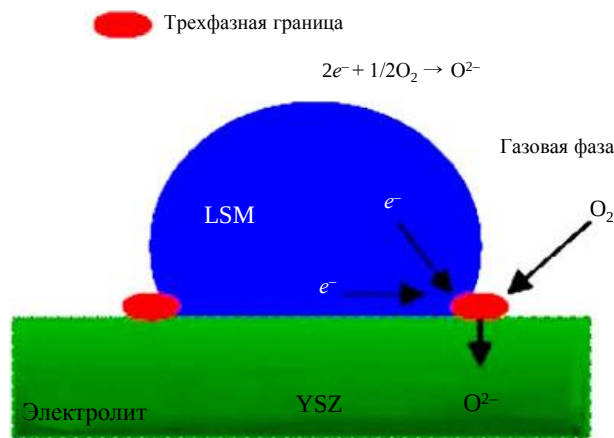


Рис. 4. Схематичное представление катодных трехфазных связей LSM – $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ [10]

Наноструктурированные материалы обладают заметно лучшими электрохимическими свойствами. Поскольку волокна тугоплавких оксидов получают золь-гель методом, то их структура формируется в виде наноразмерных кристаллитов с наибольшей энергетической эффективностью самого процесса. Это удешевляет материал электрода, что является крайне важным с точки зрения промышленного освоения изделия. При сочетании волокон со связующим методом Печини следует ожидать хороших результатов для увеличения мощности ячейки. Для катодов с одинаковым составом материалы, полученные золь-гель или гидротермальными методами, обычно имеют гораздо меньший размер зерен и большую площадь поверхности по сравнению с материалами, полученными по обычной твердофазной реакции, что приводит к улучшению характеристик элемента.

Если обобщить факторы, влияющие на свойства катодов, то существенным является создание структуры со свойствами одновременно ионной и электронной проводимости. При этом на ионную проводимость существенное влияние оказывают нестехиометрия состава по кислороду и наличие дефектов решетки. В работе [10] отмечено, что в перовскитных структурах значительное влияние на проводимость по ионному типу оказывает наличие Sr в качестве элемента *A* и Sc – элемента *B*. Нестехиометрия кислорода и наличие дефектов оказывают большое влияние на движение ионов и электронов на катоде, в то время как для увеличения электронной проводимости катода целесообразно в качестве элемента *B* использовать Fe, или Cr, или Co. Электронную проводимость значительно повышает введение в состав многовалентных ионов лантаноидов, например Pr или Sm.

Основное требование к материалу электродов – это идеальная совместимость с электролитом при химической и термической стабильности, высокая активность в окислительно-восстановительной реакции, обеспечивающая перенос H^+ , O^{2-} и e^- в условиях эксплуатации топливных элементов [3] на поверхности раздела «катод/электролит». Цераты и цирконаты – хорошие проводники по ионному и электронному типу, а для придания протонной проводимости их допируют другими элементами, например лантаноидами. Допирование позволяет снизить температурный интервал максимальной удельной мощности и значительно увеличить кинетику окислительно-восстановительной реакции.

В последние годы разработка катодных материалов ведется в направлении создания соединений на основе Fe, Co и Cu [12, 16, 18]. Примеры используемых соединений для материала катодов приведены в табл. 3 [1, 6–9, 12–16, 23].

Таблица 3

Оксидные системы, применяемые для изготовления катодов ТОТЭ и их свойства

Состав катода	Температура эксплуатации, °C	Максимальная удельная мощность, мВт/см ²	Электропроводность, См/см
(Y ₂ O ₃) _{0,08} (ZrO ₂) _{0,92}	800	–	0,03
(Sc ₂ O ₃) _{0,08} (ZrO ₂) _{0,92}	800	–	0,13
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	800	–	0,053
Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	800	–	0,095
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{2,85}	800	–	0,1
Кобальтат самария, допированный стронцием (Sm _{1-x} Sr _x CoO ₃ , SSC)	800–1100	–	10 ³
Pr _{0,7} Sr _{0,3} Co _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	750	450	–
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	500	–	1,4
Pr _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	500	–	226
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	750	950	–
La _{0,8} Sr _{0,2} Fe _{0,98} Cu _{0,02} O ₃	750	1350–1750	–
Pr _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	300	–	1040

Топливные элементы

В табл. 4 приведены варианты сочетания катодов, анодов и электролитов и показатели их работоспособности.

Таблица 4

Свойства некоторых ТОТЭ [6, 10]

Катод	Электролит	Анод	Максимальная удельная мощность, мВт/см ²	Рабочая температура, °C
Pr _{0,7} Sr _{0,3} Co _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	SDC	NiO/Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	481	750
LNF (LaNi _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ})	10 % (мольн.) Sc ₂ O ₃ + 1 % (мольн.) Al ₂ O ₃ –Y _x ZrO _{2+x} (SASZ)	NiO–SASZ	1560	800
La _{1,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₄	GDC	NiO– GDC	350	600
Ag–Bi ₂ V _{0,9} –Cu _{0,1} O _{5,35}	GDC	NiO–GDC	231	500
LSCF–Ag в виде наночастиц	GDC	Ni–GDC	415	530
SSC–SDC*	GDC	Ni–SDC	375	600
LSCF (La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃)	GDC	Ni–GDC	562	650
			422	600
			257	550
			139	500
GDC (ионный тип) + + La _{0,3} Sr _{0,7} Fe _{0,7} Ti _{0,3} O _{3-δ} (LSTF–полупроводник)	–	–	654	600
SCF (La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃)	LSGM	Sm _{0,2} Ce _{0,8} O _{1,9} /Co _{0,5} Fe _{0,5} – Sm _{0,2} Ce _{0,8} O _{1,9}	1200	800
Не указан	LDC (оксид церия, допированный лантаном)	Sr ₂ CoMoO ₆ (SCMO)	1017	800
	SCF (SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O ₃)		634	800
	LSGM		452	800

* Кобальтат самария, допированный стронцием Sm_{1-x}Sr_xCoO₃, и оксид церия, допированный самарием.

В работе [17] обобщены данные публикаций по материалам всех компонентов ТОТЭ для различных рабочих температур и представлены в виде схемы (рис. 5), включая несущие и барьерные слои, межкомпонентные соединения.

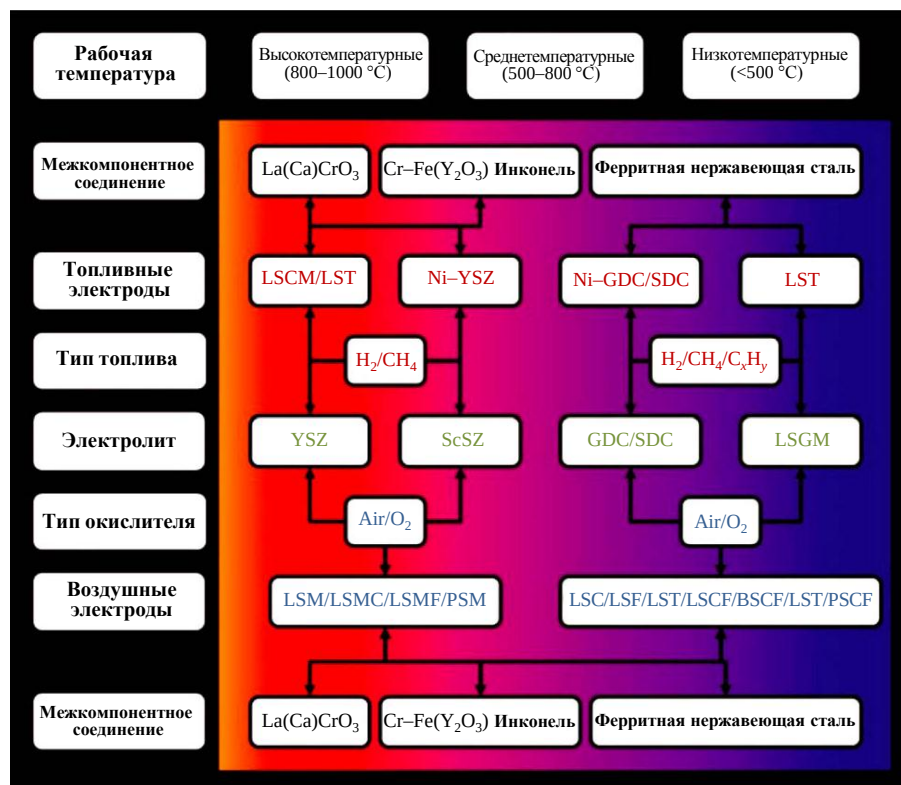


Рис. 5. Материалы для компонентов ТОТЭ [17]: Инконель – никель-хромовый жаропрочный сплав; LST – SrTiO_3 , допированный лантаном; LSMC – $\text{LaSrMnCoO}_{5+\delta}$; LSMF – $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3\delta}$; LSC – $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$; LSF – $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$; BSCF – $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; PSCF – $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Способы получения компонентов ТОТЭ

Наибольшее количество научно-технических публикаций посвящено методам получения электролитов [1–16, 17, 23, 27]. Тонкослойные (тонкопленочные) электролиты получают методами осаждения, трафаретной печати, сухого прессования, магнетронным напылением, золь-гель осаждением тонких пленок, газофазным осаждением, спрей-пиролизом, электрофоретическим осаждением, гидротермальным методом и выращиванием в виде монокристаллов с последующей спецобработкой до нужной геометрической формы [17, 27]. Зарубежные разработчики отмечают, что метод литья керамической ленты позволяет легко изготавливать крупномасштабные промышленные изделия [8], а дальнейший процесс каландрирования лент позволяет осуществлять непрерывный процесс получения многослойных структур электролитов. Примером промышленного варианта двухслойного электролита является диоксид церия, допированный гадолинием в сочетании с соединением YS. Применение многослойных электролитов позволяет не только улучшить свойства самого электролитного компонента, но также сочетать несочетаемые электролиты с электродами с достижением максимальных свойств ячеек. Консолидация слоев электролита может достигаться искровым плазменным спеканием и магнитно-импульсным прессованием.

Катоды получают методом твердофазного синтеза, гидротермальным методом или методом Печини, с помощью золь-гель процесса, электроформованием волокон с последующим спеканием каркаса или без него. Так, в работах [6, 10–18] синтезированы нановолокна для катода состава LSCF методом электроформования для применения в

качестве катода в IT-SOFS (среднетемпературные твердооксидные топливные ячейки) с электролитом YSZ с рабочей температурой 750 °С. Дополнительное легирование 20 % (по массе) GDC позволило достичь удельной мощности до 1,07 Вт/см². Катодная сетка из 3D-нановолокон, по мнению авторов, обладает преимуществами, такими как высокие перколяция [12] и пористость, непрерывное перемещение заряда по поверхности волокон, превосходная термическая стабильность при рабочей температуре.

Аноды наносят тем или иным способом на поверхность электролита и затем, как правило, спекают. Нанесение материала анода включает формирование подложки, нанесение каталитически активного материала и консолидацию анода с электродом. Пористый керамический материал либо пропитывают каталитически активным веществом (например, золей наночастиц металла), либо оксидообразующим прекурсором каталитически активной керамики (NiO-YSZ или другой) [13–17, 20–22, 26], либо наносят его магнетронным напылением (осаждением) [20, 21]. Магнетронное напыление, по мнению авторов работы [20], является основным методом нанесения всех слоев ТОТЭ.

Авторы работы [20] запатентовали способ получения несущих анодных подложек, имеющих трубчатую структуру. Изобретение относится к изготовлению анодных подложек, используемых в многоканальных ТОТЭ. Трубчатые подложки изготавливали FDM-способом 3D-печати из пасты на основе оксидного порошка с полимерным связующим для заготовки заданной формы, которую получили 3D-моделированием.

Перспективный способ для освоения в промышленном производстве – литье на движущуюся ленту [22]. Каталитически активное вещество наносили также магнетронным напылением.

В целом методы получения всех компонентов ТОТЭ представляют собой традиционное разнообразие методов получения керамических и металлокерамических материалов. Исключением можно назвать электроформование волокон, но с учетом интенсивного развития этого метода применительно к волокнистой керамике он постепенно становится традиционной технологией.

Конструкции ТОТЭ

В конструкциях современных ТОТЭ выделяют трубчатый и планарный типы с тенденцией развития в направлении снижения рабочей температуры и увеличения эффективности, а не усовершенствования геометрической формы. В работе [24] сообщается, что ведутся разработки в области однослойных безэлектролитных ТОТЭ новой конструкции, которая обеспечит высокую энергоэффективность и будет способствовать коммерциализации топливных элементов. Специалисты Высшей школы экономики предсказывают переход к наноразмерным ТОТЭ, поскольку именно они будут питать перспективные микросхемы, чипы и различные устройства [25]. Одновременно иностранные бизнес-аналитики предсказывают существенный и нарастающий интерес к ТОТЭ на период 2024–2032 гг., прежде всего, по причине все возрастающих требований к экологически чистым и высокоэффективным решениям в энергетике [27].

Заключения

Необходимо отметить, что деятельность специалистов в области создания ТОТЭ весьма широкая и разнообразная. Твердооксидные топливные элементы имеют постоянно расширяющийся диапазон применений – начиная от портативных источников тока и до энергоснабжения отдаленных полярных территорий. В последнее время в энергетической области стоит задача по увеличению полезного выхода энергии, а ТОТЭ обладают высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, что позволяет существенно повысить коэффициент полезного действия. Многообразие химических соединений, которые могут применяться для создания ТОТЭ, позволяет широко варьировать свойства ячеек и подбирать под конкретную задачу состав компонентов. Разработка материалов для изготовления ТОТЭ различных

конструкций – одна из важных задач современного материаловедения [30]. Оксидная керамика является одним из наиболее перспективных материалов как для этого направления, так и для других видов современного оборудования [31–34].

Следует отметить, что к настоящему времени достигнуто значительное, практически двукратное снижение рабочей температуры ТОТЭ, однако по мощности и стоимости традиционные ячейки на основе частично стабилизированного оксида циркония пока превзойти не удалось.

Список источников

1. Kuterbekov K.A., Nikonov A.V., Bekmyrza K.Zh. et al. Classification of Solid Oxide Fuel Cells // *Nanomaterials*. 2022. No. 12. P. 1059. DOI: 10.3390/nano12071059.
2. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 781. P. 984–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
3. Zhang W., Hu Y.H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices // *Energy Science and Engineering*. 2021. DOI: 10.1002/ese3.886.
4. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. No. 44. P. 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
5. Zavorotnaya U.M., Ponomarev I.I., Volkov Yu.A., Sinitsyn V.V. Development of high-performance hydrogen-air fuel cell with fluorine-free sulfonated co-polynaphthoyleneimide membrane // *Membranes*. 2023. Vol. 13. P. 485. DOI: 10.3390/membranes13050485.
6. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // *Energy Transitions*. 2020. Vol. 4. P. 113–126. DOI: 10.1007/s41825-020-00029-8.
7. Kim J., Kim J., Yoon K.J. et al. Solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bilayer electrolytes via roll calendaring process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 846. Art. 156318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156318.
8. Fan L., Zhu B., Su P.-Ch., He Ch. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities // *Nano Energy*. 2018. Vol. 45. P. 148–176. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.044.
9. Li J., Lu Y., Mushtaq N. et al. Analyzing the composite heterostructure as an efficient electrolyte for low-temperature ceramic fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 980. Art. 173597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173597.
10. Sun Ch., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010. Vol. 14. P. 1125–1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0.
11. Trofimenko N.E., Ullmann H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$ perovskite-type oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. P. 1241–1250.
12. Zhi M., Lee S., Miller N. et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode // *Energy and Environmental Science*. 2012. No. 5. P. 7066–7071. DOI: 10.1039/C2EE02619H.
13. Агарков Д.А., Бредихин С.И. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и энергоустановки на их основе // *Энергоэксперт*. 2021. № 3. С. 6–8.
14. Лысков Н.В., Котова А.И., Петухов Д.И. и др. Новый электрохимически активный и стабильный электрод на основе молибдата празеодима для симметричных ТОТЭ // *Электрохимия*. 2022. Т. 58. № 11. С. 746–755. DOI: 10.31857/S0424857022110093.
15. Композитный электродный материал для электрохимических устройств: пат 2523550 Рос. Федерация; заявл. 22.03.13; опубл. 20.07.14.
16. Галлямов А.Н., Казанцев А.Л., Сковородников П.В., Пойлов В.З. Обзор современных функциональных материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах, работающих на водородном топливе // *Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология*. 2022. № 4. С. 38–61. DOI: 10.15593/2224-9400/2022.4.04.
17. Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Табачкова Н.Ю. Твердые электролиты для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ): презентация материалов круглого стола «Техническая керамика. Планарные технологии для твердых электролитов» // АО «ЭКОН». URL: <https://econobninsk.ru/ru/o-nas/nauchnaya-deyatelnost/173-materialy-kruglogo-stola-tekhnicheskaya-keramika-planarnye-tehnologii-dlya-tvjordykh-elektrolitov> (дата обращения: 19.04.2024).

18. Колчина Л.М. Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 134 с.
19. Morales M., Segarra M. Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells Design // Handbook of Clean Energy Systems. John Wiley & Sons, Ltd., 2015. P. 1–17. DOI: 10.1002/9781118991978.hces190.
20. Способ получения анодных подложек с развитой микроструктурой, используемых в мультитканальных ТОТЭ: пат. 2777101 Рос. Федерация; заявл. 29.12.21; опубл. 01.08.22.
21. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Ионов И.В., Шипилова А.В., Ковальчук А.Н. Магнетронное формирование Ni-YSZ-анодов твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 7. С. 724–732. DOI: 10.7868/S0424857014070160.
22. Агаркова Е.А., Задорожная О.Ю., Бурмистров И.Н. и др. Изготовление и электрохимические характеристики ТОТЭ на основе несущих двухслойных анодных подложек, полученных методом литья на движущуюся ленту // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 2. С. 76–84. DOI: 10.31857/S0424857022020037.
23. Симоненко Т.Л. Синтез и исследование твердых электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2018. 160 с.
24. Affandi N.S.M., Osman N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 66 (10). P. 3981–3984. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.824.
25. Global Solid Oxide Fuel Cell Market Share, Size, Growth, Trends, Analysis, Forecast: By Type: Planar, Tubular; By Application: Portable, Stationary, Transport; By End User: Residential, Commercial and Industrial, Data Centres, Military and Defence; Regional Analysis; Competitive Landscape; Key Trends and Developments in the Market; 2024–2032. URL: <https://markwideresearch.com/solid-oxide-fuel-cell-market/> (дата обращения: 26.03.2024).
26. Batista R.M., Ferreira A.M.D.C., Muccillo E.N.S. Sintering and electrical conductivity of gadolinia-doped ceria // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 1159–1166. DOI: 10.1007/s11581-016-1648-7.
27. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Ionov I.V. Magnetron Sputtering of Gadolinium-doped Ceria Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // International Journal of Electrochemical Science. 2019. Vol. 14. P. 575–584. DOI: 10.20964/2019.01.03.
28. Агарков Д.А. Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016. 171 с.
29. Agarkov D., Borik M., Komarov B. et al. Long-Term Conductivity Stability of Electrolytic Membranes of Scandia Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytterbia // Membranes. 2023. Vol. 13. P. 586. DOI: 10.3390/membranes13060586.
30. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
31. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы ZrO_2 – Y_2O_3 // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
32. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем Gd_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 и Sm_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
33. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
34. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. №1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.

References

1. Kuterbekov K.A., Nikonov A.V., Bekmyrza K.Zh. et al. Classification of Solid Oxide Fuel Cells *Nanomaterials*, 2022, no. 12, p. 1059. DOI: 10.3390/nano12071059.
2. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 781, pp. 984–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
3. Zhang W., Hu Y.H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices *Energy Science and Engineering*, 2021. DOI: 10.1002/ese3.886.
4. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 44, pp. 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
5. Zavorotnaya U.M., Ponomarev I.I., Volkov Yu.A., Sinitsyn V.V. Development of high-performance hydrogen-air fuel cell with fluorine-free sulfonated co-polynaphthoyleneimide membrane *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 485. DOI: 10.3390/membranes13050485.
6. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte *Energy Transitions*, 2020, vol. 4, pp. 113–126. DOI: 10.1007/s41825-020-00029-8.
7. Kim J., Kim J., Yoon K.J. et al. Solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bilayer electrolytes via roll calendaring process *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, vol. 846, art. 156318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156318.
8. Fan L., Zhu B., Su P.-Ch., He Ch. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities *Nano Energy*, 2018, vol. 45, pp. 148–176. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.044.
9. Li J., Lu Y., Mushtaq N. et al. Analyzing the composite heterostructure as an efficient electrolyte for low-temperature ceramic fuel cells *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, vol. 980, art. 173597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173597.
10. Sun Ch., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, vol. 14, pp. 1125–1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0.
11. Trofimenko N.E., Ullmann H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$ perovskite-type oxides *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 1241–1250.
12. Zhi M., Lee S., Miller N. et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode *Energy and Environmental Science*, 2012, no. 5, pp. 7066–7071. DOI: 10.1039/C2EE02619H.
13. Agarkov D.A., Bredikhin S.I. Solid oxide fuel cells (SOFC) and power plants based on them *Energoekspert*, 2021, no. 3, pp. 6–8.
14. Lyskov N.V., Kotova A.I., Petukhov D.I. et al. A new electrochemically active and stable electrode based on praseodymium molybdate for symmetric SOFCs *Elektrokhimiya*, 2022, vol. 58, no. 11, pp. 746–755. DOI: 10.31857/S0424857022110093.
15. *Composite electrode material for electrochemical devices*: pat. 2523550 Rus. Federation; appl. 22.03.13; publ. 20.07.14.
16. Gallyamov A.N., Kazantsev A.L., Skovorodnikov P.V., Poilov V.Z. Review of modern functional materials used in solid oxide fuel cells operating on hydrogen fuel *Vestnik PNI PU. Ser.: Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2022, no. 4, pp. 38–61. DOI: 10.15593/2224-9400/2022.4.04.
17. Lomonova E.E., Kulebyakin A.V., Tabachkova N.Yu. *Solid electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC)*. Available at: https://econobninsk.ru/images/prezentatsii/ИОФ_РАН_МИСИС_Ломонова_Табачкова_Твёрдые_электролиты_для_ТОТЭ_Обнинск_09-09-2021.pdf (accessed: April 19, 2024).
18. Kolchina L.M. *Synthesis and high-temperature properties of multicomponent cuprates – promising cathode materials for solid oxide fuel cells*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow, 2017, 134 p.
19. Morales M., Segarra M. Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells Design *Handbook of Clean Energy Systems*. John Wiley & Sons, Ltd., 2015, pp. 1–17. DOI: 10.1002/9781118991978.hces190.
20. *Method for producing anode substrates with a developed microstructure used in multichannel SOFCs*: pat. 2777101 Rus. Federation; appl. 29.12.21; publ. 01.08.22.

21. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Ionov I.V., Shipilova A.V., Kovalchuk A.N. Magnetron formation of Ni-YSZ anodes of solid oxide fuel cells *Elektrokhimiya*, 2014, vol. 50, no. 7, pp. 724–732. DOI: 10.7868/S0424857014070160.
22. Agarkova E.A., Zadorozhnaya O.Yu., Burmistrov I.N. et al. Fabrication and electrochemical characteristics of SOFCs based on supporting two-layer anode substrates obtained by casting on a moving belt *Elektrokhimiya*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 76–84. DOI: 10.31857/S0424857022020037.
23. Simonenko T.L. *Synthesis and study of solid electrolytes based on ZrO_2 , CeO_2 and $BaCe(Zr)O_3$ doped with magnesium, yttrium and gadolinium oxides*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). St. Petersburg, 2018, 160 p.
24. Affandi N.S.M., Osman N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 66 (10), pp. 3981–3984. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.824.
25. Global Solid Oxide Fuel Cell Market Share, Size, Growth, Trends, Analysis, Forecast: By Type: Planar, Tubular; By Application: Portable, Stationary, Transport; By End User: Residential, Commercial and Industrial, Data Centres, Military and Defence; Regional Analysis; Competitive Landscape; Key Trends and Developments in the Market; 2024–2032. Available at: <https://markwideresearch.com/solid-oxide-fuel-cell-market/> (accessed: March 26, 2024).
26. Batista R.M., Ferreira A.M.D.C., Muccillo E.N.S. Sintering and electrical conductivity of gadolinia-doped ceria *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 1159–1166. DOI: 10.1007/s11581-016-1648-7.
27. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Ionov I.V. Magnetron Sputtering of Gadolinium-doped Ceria Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, pp. 575–584. DOI: 10.20964/2019.01.03.
28. Agarkov D.A. *Study of the relationship between microstructure and charge transfer processes in composite electrodes of SOFCs of planar geometry*: Thesis, Cand. Sc. (Phys. & Math.). Chernogolovka, 2016, 171 p.
29. Agarkov D., Borik M., Komarov B. et al. Long-Term Conductivity Stability of Electrolytic Membranes of Scandia Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytterbia *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 586. DOI: 10.3390/membranes13060586.
30. Kablov E.N., Antipov V.V. The Role of New Generation Materials in Ensuring the Technological Sovereignty of the Russian Federation *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
31. Sokolov A.V., Deynaga G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of ZrO_2 – Y_2O_3 system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
32. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system Gd_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 and Sm_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 . *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 26, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
33. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntsev S.S. Al_2O_3 and ZrO_2 ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
34. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M., Samorodova O.N. Studying of structure and properties of samples of ceramic composite materials on the basis of mullite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 54–63. DOI: 10.8577/2071-9140-2020-0-1-54-63.

Информация об авторах

Балинова Юлия Александровна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Луговой Алексей Алексеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бутаков Вячеслав Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 15.05.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.05.2024.

The article was submitted 15.05.2024; approved and accepted for publication after reviewing 24.05.2024.

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ (FDM) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

М.В. Турченко¹, Ю.Е. Лебедева¹, А.Ю. Колмогоров¹, Д.А. Гуров¹, А.С. Чайникова¹

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

Аннотация. При получении керамических изделий сложной формы традиционные методы не могут конкурировать с методами аддитивного производства. Это обусловлено как сложностью изготовления пресс-форм и литьевых форм, так и необходимостью последующей механической обработки, которая значительно усложняет и удорожает процесс получения изделия. Рассмотрена технология послойного наплавления (FDM), приведены ее основные преимущества и недостатки. Представлены результаты получения керамополимерного филамента и изделий из него при помощи технологии FDM.

Ключевые слова: FDM-технология, керамический филамент, керамическое аддитивное производство, оксид алюминия, диоксид циркония

Для цитирования: Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Колмогоров А.Ю., Гуров Д.А., Чайникова А.С. Возможность применения технологии послойного наплавления (FDM) для получения керамических изделий // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76.

Scientific article

POSSIBILITY OF USING LAYER-BY-LAYER DEPOSITION TECHNOLOGY (FDM) TO PRODUCE CERAMIC PRODUCTS

M.V. Turchenko¹, Yu.E. Lebedeva¹, A.Yu. Kolmogorov¹, D.A. Gurov¹, A.S. Chainikova¹

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

Abstract. When producing ceramic products with complex shapes, traditional methods cannot compete with additive manufacturing methods. This is due to both the complexity of manufacturing molds and injection molds, and the need for subsequent mechanical processing, which significantly complicates and increases the cost of the process of obtaining a product. This article discusses the layer-by-layer deposition technology (FDM). Its main advantages and disadvantages are given. The results of producing ceramic polymer filament and products made from it using FDM technology are presented.

Keywords: FDM technology, ceramic filament, ceramic additive manufacturing, aluminum oxide, zirconium dioxide

For citation: Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Kolmogorov A.Yu., Gurov D.A., Chainikova A.S. Possibility of using layer-by-layer deposition technology (FDM) to produce ceramic products. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76.

Введение

Традиционные методы производства керамики (холодное изостатическое прессование, горячее прессование, искровое плазменное спекание, шликерное литье и др.) не способны обеспечить получение керамического изделия сложной формы [1–6]. Это обусловлено в первую очередь сложностью и длительностью технологического процесса традиционного керамического производства, который заключается как в изготовлении пресс-форм, так и в сложности последующей механической обработки керамики после получения заготовки. Кроме того, механическая обработка (шлифование, резание, сверление, полирование) не только существенно увеличивает стоимость изделия, но также и длительность его изготовления [7–9].

Текущие потребности в керамических изделиях сложной формы во многих отраслях промышленности (авиационной, химической, электронной, машиностроительной) привели к созданию новых, инновационных методов, называемых аддитивным производством. Аддитивное производство позволяет исключить из технологического цикла производства керамики стадию механической обработки и получать керамические изделия любой геометрической формы, а также дает возможность регулирования получаемых свойств и структуры [10–15].

Методы аддитивного производства принято разделять на прямые и непрямые способы в зависимости от того, возможно ли получить после печати изделия, готовые к эксплуатации. В отличие от тех же металлов, керамику (в особенности с плотностью, близкой к теоретической) получить прямым аддитивным производством достаточно сложно [16]. Причиной этому служит высокая температура плавления керамики и низкая скорость диффузии при спекании и уплотнении. Непрямые способы аддитивного производства позволяют изготавливать «сырые» керамические изделия, после получения которых необходимо проводить последующие операции: сушку, выжигание связующего, спекание. Изделия, полученные при помощи непрямого аддитивного производства, должны отвечать основным требованиям однородности, высокой плотности и точности размеров, что в сочетании с возможностью изготовления изделия любой формы является значительным преимуществом по сравнению с получением изделий с использованием традиционных методов керамического производства.

Следует обратить внимание на вид материала, используемого в керамическом аддитивном производстве. В отличие от получения полимеров или металлов, керамику невозможно применять в аддитивном производстве в виде сухого порошка. Это обусловлено невозможностью и нецелесообразностью плавления керамического порошка при температурах $>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17]. Материал для керамического аддитивного производства в зависимости от применяемой технологии, как правило, используется в виде пасты, суспензии или керамополимерной проволоки. Паста состоит из керамического порошка и связующего, проволока – из керамического порошка и термопластичного полимера [18–21]. Качество исходного керамического порошка оказывает влияние на характеристики всего изделия.

В данной статье рассмотрены возможность реализации аддитивного производства керамики по технологии послойного наплавления (FDM), а также способы получения керамополимерного филамента и керамических изделий различной сложности из него.

Технология послойного наплавления (FDM)

В настоящее время известными технологиями керамического аддитивного производства являются лазерная стереолитография (SLA), послойное наплавление (FDM), обработка светом (DLP), метод впрыска связующего (BJ), двухфотонная

полимеризация (TPP) и другие [22–24]. Самыми распространенными технологиями керамического производства являются SLA и FDM. Их активное применение связано с тем, что одна технология (FDM) является простой и дешевой, а другая (SLA) обладает высочайшим качеством печати, но очень высокой стоимостью как оборудования, так и материала. Технология послойного наплавления (FDM) позволяет получать керамику из всех соединений, в отличие от технологии SLA, в которой возможность печати тем или иным материалом зависит от степени его светопропускания. Это обусловлено тем, что засвечивание слоя при 3D-печати по данной технологии происходит под воздействием ультрафиолетового излучения с длиной волны 300–420 нм. В связи с этим печать карбидной или нитридной керамики существенно затруднена по технологии лазерной стереолитографии (SLA) в отличие от послойного наплавления (FDM).

Согласно данным научного портала Science Direct, интерес исследователей со всего мира к данному методу при получении керамических материалов за последние пять лет (2019–2023 гг.) значительно возрос, что подтверждается увеличением количества цитирований «FDM of ceramics» в научных статьях (рис. 1).

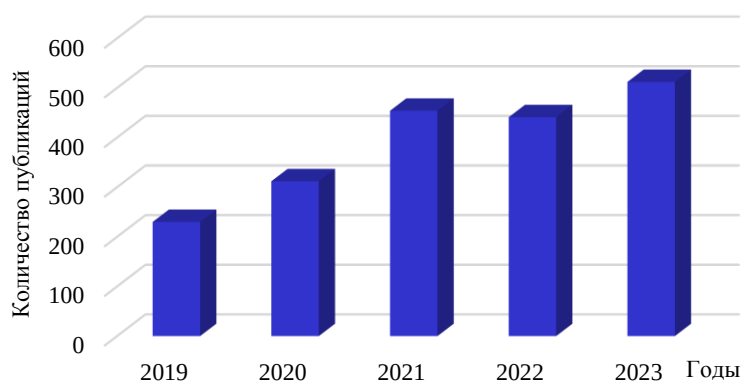


Рис. 1. Количество научных публикаций «FDM of ceramics» на портале Science Direct

Принцип действия FDM-технологии заключается в послойном наплавлении филамента на печатную платформу по заранее подготовленной CAD-модели.

Филамент представляет собой нить различного диаметра в зависимости от диаметра сопла, через которое подается материал в процессе печати. Филамент состоит из керамического порошка, термопластичного полимера, диспергирующих и смачивающих компонентов. К существенному недостатку FDM-технологии можно отнести низкую точность печати по сравнению с той же SLA-технологией. Но подготовка качественного материала (в данном случае – филамента), а также подбор оптимальных параметров печати и режимов последующей термической обработки позволяют получать изделия надлежащего качества с хорошим уровнем свойств.

Способы получения керамополимерного филамента и керамики из него при помощи технологии FDM

Количество керамической составляющей в филаменте напрямую влияет на свойства будущего изделия. Например, при высоком содержании оксида алюминия (>70 % (объемн.)) филамент будет неоднородным и иметь большое количество дефектов, а также обладать существенной хрупкостью. При небольшом содержании оксида алюминия (<40 % (объемн.)) наблюдается улучшение качества получаемого филамента, но при этом происходит снижение значений механических свойств. Для получения

изделия с высокими физико-механическими свойствами необходимо подбирать такое количество керамической и полимерной составляющих, чтобы филамент не был слишком хрупок и обладал одинаковой формой сечения по всей длине. Помимо регулирования состава филамента, необходимо подобрать оптимальные параметры 3D-печати – скорость печати, температуру экструдера и толщину слоя, которые оказывают существенное влияние на конечные свойства керамического изделия.

В работе [25] рассмотрена возможность получения алюмооксидной керамики при помощи технологии послойного наплавления (FDM). Для реализации данной технологии получен керамополимерный филамент, состоящий из порошка оксида алюминия со средним размером частиц 40 мкм и порошка полилактида (PLA) со средним размером частиц 35 мкм. Из полученной смеси, содержащей 50 % (по массе) оксида алюминия, на специальной машине для горячей запрессовки образцов изготавливали гранулы на протяжении 45 мин при температуре 185 °С и давлении 175 ат (17,5 МПа). Далее гранулы помещали в специальный бункер настольного экструдера при температуре 220 °С, из которого получали филамент. Из полученного филамента на 3D-принтере методом FDM-печати получали образцы при следующих технологических параметрах: температура экструдера 210 °С, диаметр сопла 0,8 мм, скорость печати 10 мм/с, высота слоя 0,4 мм, заполнение 100 %. Геометрические параметры полученных образцов соответствовали типу 1В по стандарту ISO 527-2:2012. Проведенное в данной работе исследование показало возможность получения керамических изделий по FDM-технологии, но при этом выявлены следующие проблемы: снижение механических свойств из-за образования агломератов керамической составляющей, а также появление дефектов (воздушные карманы, поры) на самих образцах, что обусловлено неверным выбором технологических параметров 3D-печати. Для решения данных проблем необходимо усовершенствовать способ получения филамента, а также скорректировать технологические параметры 3D-печати.

В работах [26, 27] для получения керамополимерной смеси и последующего изготовления филамента из нее предложено следующее соотношение компонентов в исходной смеси: 60 % (объемн.) оксида алюминия и 40 % (объемн.) полилактида (PLA). Приготовление смеси происходило на планетарной мельнице. Экструдирование филамента осуществляли при помощи настольного экструдера при температуре 220 °С и скорости 1,44 мм/с. Предложенное соотношение керамической и полимерной составляющих позволило получить керамополимерный филамент, который может применяться для 3D-печати по технологии послойного наплавления (FDM). Исследование микроструктуры филамента показало равномерное распределение частиц оксида алюминия (рис. 2, а). Полученная карта распределения алюминия (рис. 3, б), углерода (рис. 3, в) и кислорода (рис. 3, г) также подтвердила полимерную С–О-основу филамента.

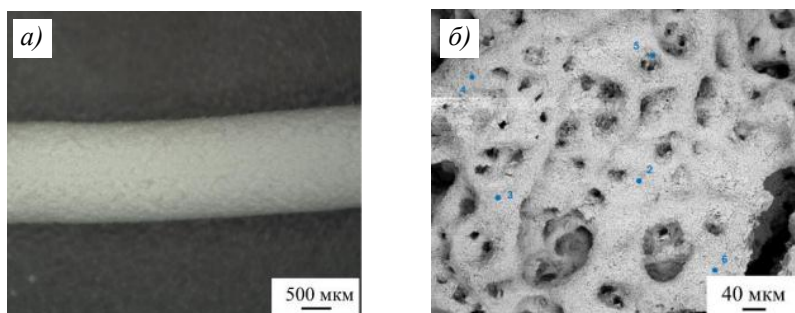


Рис. 2. Структура керамополимерного филамента: а – оптическая микроскопия; б – сканирующая электронная микроскопия

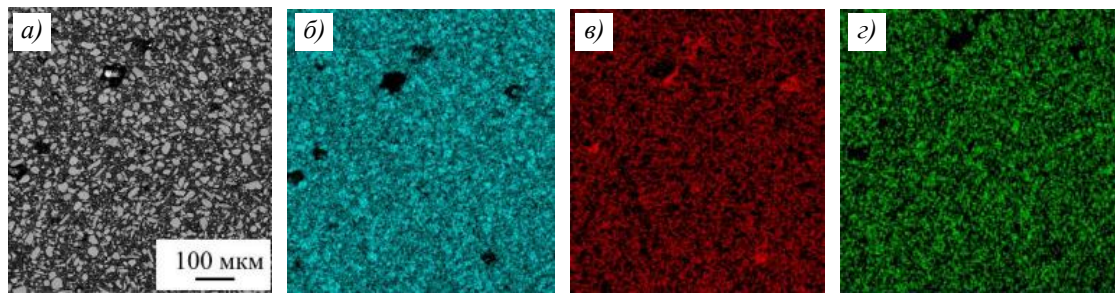


Рис. 3. Микроструктура филамента (60 % (объемн.) Al_2O_3 + 40 % (объемн.) PLA): *a* – сканирующая электронная микроскопия; *б* – распределение алюминия; *в* – распределение углерода; *г* – распределение кислорода

В работе [28] получена плотная керамика на основе Si_3N_4 методом послойного наплавления (FDM). В качестве материала использовали керамополимерный филамент, содержащий керамический порошок Si_3N_4 со средним размером частиц 0,69 мкм и органическое связующее (сополимер этилена, винилацетата и полиэтилена). Получение керамополимерного филамента осуществляли следующим образом: в специальном подогреваемом цилиндре смешивали керамический порошок и связующее. Полученную керамополимерную массу подавали через экструдер. Для исключения образования агломератов и отсутствия сегментации порошка, в цилиндре размещался винт, который смешивал керамический порошок и органическое связующее. В данной работе применение FDM-технологии позволило избежать проблем рассеивания ультрафиолетового излучения, характерных для метода лазерной стереолитографии (SLA).

В работе [29] получен керамополимерный филамент для последующей 3D-печати керамики по FDM-технологии. Состав керамополимерного филамента включал: 40 % (по массе) полиамида, 15 % (по массе) диоксида циркония и 30 % (по массе) β -ТСР (трикальцийфосфат). Для получения однородной керамополимерной смеси каждый из этих компонентов смешивали при помощи двухшнекового экструдера, а затем гранулировали. Полученные гранулы подвергали экструдированию с целью образования однородного керамополимерного филамента диаметром 1,65–1,85 мм. Предложенное исходное соотношение компонентов позволило получить однородный керамополимерный филамент, из которого по FDM-технологии получены образцы, обладающие следующими характеристиками: предел прочности при изгибе 29,06 МПа, модуль упругости при изгибе 585 МПа, шероховатость поверхности 7,33 мм.

В работе [30] получен композит из алюминия и карбида кремния с использованием 3D-печати по технологии FDM. В качестве исходного материала изготовлен филамент, который состоял из следующих компонентов: порошок сплава Al 6061, порошок SiC (объемное соотношение Al и SiC составляло 3:7) и органическое связующее (полиэтилен высокого давления (ПЭВП), стеариновая кислота, парафин, этиленвинилацетат (ЭВА)). Получение филамента осуществляли за счет смешивания порошка Al, SiC и органического связующего с последующим гранулированием. Полученные гранулы помещали в специальный подогреваемый резервуар, из которого они поступали в экструдер 3D-принтера. Полученные при помощи 3D-печати по технологии FDM образцы представляли собой небольшие прямоугольные плитки (60×40×20 мм). Напечатанные образцы подвергали термической обработке для удаления связующего, а затем спекали. Исследование структуры полученных после 3D-печати образцов показало хорошую связь между Al, SiC и связующим (рис. 4, *a*). Исследование структуры образцов после отжига показало, что большая часть Al сохраняет морфологию исходного материала, а его расплавленная часть обеспечивает силу сцепления, придающую

напечатанному изделию, не подверженному термическому удалению связующего, достаточную прочность – порядка 80 МПа (рис. 4, б). Полученные после спекания образцы обладали следующими значениями характеристик: прочность при изгибе 211 МПа, теплопроводность 112 Вт/(м·К), коэффициент линейного теплового расширения $8,671 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

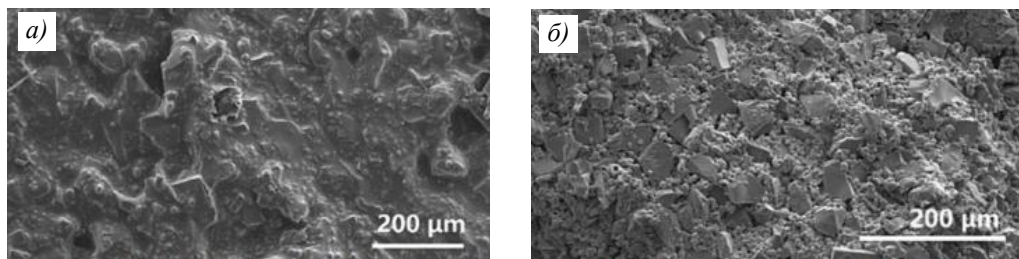


Рис. 4. Микроструктура полученных образцов по FDM-технологии после 3D-печати (а) и удаления связующего (б)

В работе [31] методом послойного наплавления (FDM) получена плотная циркониевая керамика. В качестве материала использовали филамент, содержащий порошок диоксида циркония с 3 % (мольн.) Y_2O_3 со средним размером частиц 0,5 мкм, а также органическое связующее, включающее 25 % (по массе) сополимера этилена и винилацетата, 20 % (по массе) полиэтилена, 50 % (по массе) парафина и 5 % (по массе) стеариновой кислоты. Содержание порошка диоксида циркония составило 85 % (по массе). Смешивание твердого вещества и органического связующего проводили при помощи двойного валика при температуре 140–150 °С в течение 40–50 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Полученную массу загружали в подогреваемый шнековый бак. Нагретая масса спускалась при помощи специального винта в экструдер, который в свою очередь наносил слой материала согласно заранее подготовленной программе. Из полученного керамополимерного филамента изготовлены керамические образцы прямоугольной формы (60×7×6 мм). Для печати выбрали следующие технологические параметры: температура экструдера – от 130 до 190 °С с шагом 30 °С для каждого из образцов; плотность заполнения 100 % (прямоугольный вид заполнения); толщина слоя 0,15 мм; скорость печати 30 мм/с (рис. 5).

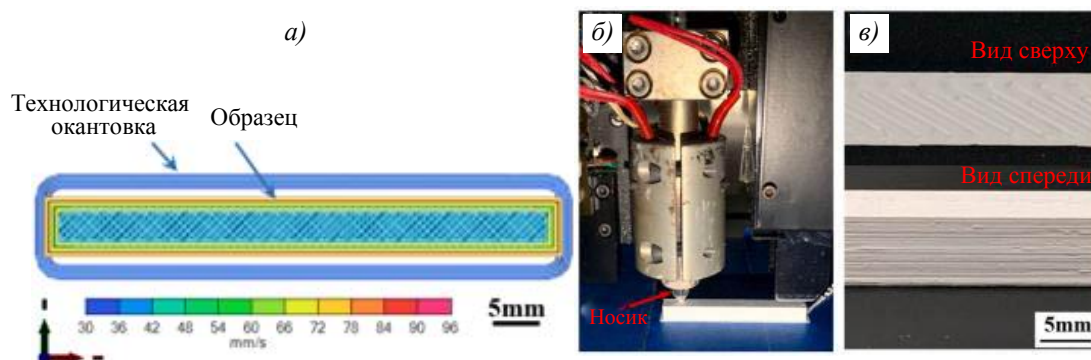


Рис. 5. 3D-печать образца ZrO_2 : а – разделение 3D-модели на слои; б – процесс печати; в – полученный образец

Для удаления связующего из керамических образцов использован керосин. Процесс удаления связующего включал окунание в предварительно нагретый до 50 °С керосин в течение суток с последующей сушкой при температуре 45 °С. Для окончательного

удаления связующего образцы помещали в печь и сначала нагревали до 200 °С, а затем – до 600 °С, выдерживали при заданной температуре ~30 мин. После термического удаления связующего образцы спекали в печи при температуре 1500 °С в течение 2 ч при скорости нагрева 2,5 °С/мин.

За счет получения керамических образцов при различных температурах стало возможным определить оптимальную температуру экструдера, обеспечивающую выдавливание филамента одинаковой формы на всем протяжении 3D-печати. Оптимальная температура экструдера напрямую влияет на качество получаемых изделий по FDM-технологии. При печати с недостаточно нагретым экструдером возникает множество дефектов – например, в процессе нанесения слоя он имеет разную толщину, что недопустимо для получения качественного изделия. В частности, в данной работе при температуре экструдера 190 °С получены образцы, дефекты которых минимальны и оказывают незначительное влияние на конечные свойства образцов. Помимо температуры экструдера, важным параметром печати является диаметр сопла, из которого подается филамент. В данной работе рекомендуется использовать сопло диаметром 0,15 мм.

Полученные образцы из ZrO_2 обладали следующими характеристиками: прочность при изгибе 30 МПа, плотность 6 г/см³. Достигнутый в данной работе результат позволяет получать керамические изделия любой сложности при минимальном количестве дефектов.

В работе [32] получена плотная керамика на основе ZrO_2 по технологии FDM с относительной плотностью 99,1 % и прочностью при изгибе $492,8 \pm 40$ МПа. Филамент получен из порошка диоксида циркония (43 % (объемн.)) и термопластичного связующего, состоящего из этилен-бутилен-стирола. Полученные FDM-способом образцы подвергали отжигу для удаления связующего, а затем спекали для получения плотной керамики. Проведенный микроструктурный анализ выявил дефекты межслоевого соединения размером ~1 мкм, а также наличие пустот размером ~10 мкм в месте соединения слоев. Подобные дефекты характерны не только для циркониевой керамики, но и любой керамики, полученной данным способом. Это обусловлено тем, что в процессе 3D-печати по технологии FDM экструдер наносит слой пасты на предыдущий слой, который в свою очередь по определенным причинам (например, из-за неправильных температурных условий в рабочей камере 3D-принтера) может не успеть остыть или деформироваться под массой наносимого на него следующего слоя.

В работе [33] материал для реализации FDM-технологии представляет собой керамическую пасту, состоящую из 85 % (по массе) оксида алюминия и 15 % (по массе) парафина, который служит технологической связкой, обеспечивающей соединение керамических частиц между собой в процессе 3D-печати. Данный способ является одной из разновидностей FDM-технологии, в которой подаваемый из экструдера материал представляет собой пастообразную массу, т. е. способ подачи материала идентичен FDM-технологии, в которой в качестве подаваемого материала используется филамент, состоящий из керамического порошка и специальной связки. Авторы данной работы обеспечили снижение температуры спекания напечатанного «сырого» образца из оксида алюминия путем нанесения оболочки из комбинации соединений $MnAl_2O_4/TiO_2$ на зерна Al_2O_3 . Нанесение подобной комбинации оболочки на зерна оксида алюминия позволило снизить температуру спекания с 1700 до 1310 °С. Полученный после 3D-печати «сырой» образец не имел визуально различимых отличий от заготовок, которые получают традиционными методами шликерного литья (рис. 6, а).

Для придания необходимых свойств полученный после 3D-печати «сырой» образец подвергали нескольким дополнительным операциям: сушке, удалению парафина

и последующему спеканию. Удаление технологической связки из керамического «сырого» образца осуществляли путем медленного нагрева при температуре до 200 °С со скоростью нагрева 3 °С/ч в засыпке из порошка силикагеля (рис. 6, б). Спекание проводили при температуре 1310 °С. Полученные керамические образцы обладали следующими свойствами: пористость 21 %, кажущаяся плотность 3,14 г/см³, твердость 14–17 ГПа (рис. 6, в). Следует отметить также, что нанесение оболочки из комбинации соединений $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ на зерна оксида алюминия привело к увеличению размера зерен в 10 раз: «сырой» образец – $d_{\text{ср}} = 2,4$ мкм, спеченный образец – $d_{\text{ср}} = 21,3$ мкм (рис. 7).

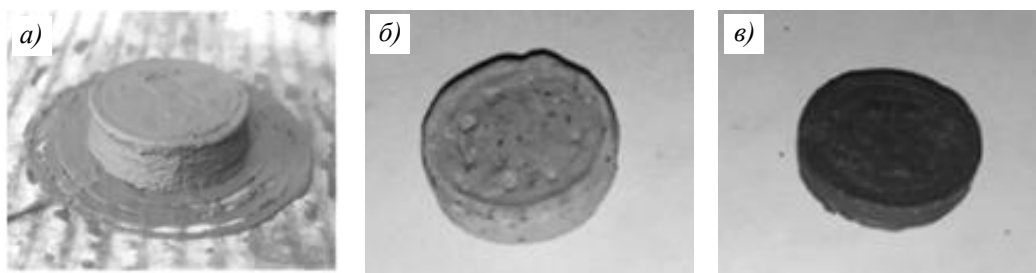


Рис. 6. Полученный по FDM-технологии образец Al_2O_3 : а – «сырая» заготовка; б – образец после удаления связующего; в – образец после спекания

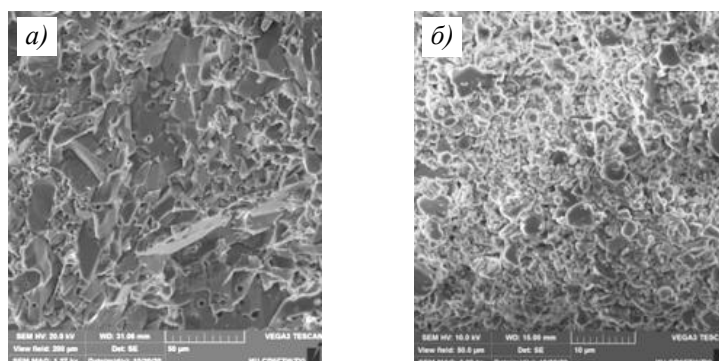


Рис. 7. Микроструктура образцов Al_2O_3 : а – «сырая» заготовка; б – образец после спекания

В работе [34] из оксида алюминия по технологии послойного наплавления (FDM) получены образцы в форме балочек для последующего исследования линейной усадки после термической обработки. Для 3D-печати использован филамент, состоящий, % (по массе), из 80 оксида алюминия, 15 PETG-пластика (полиэтилентерефталат-гликоль), 3 органического стекла РММА (полиметилметакрилат) и 2 поверхностно-активного вещества (Loxiol G20). Полученные после 3D-печати образцы подвергали обжигу для удаления связующего при температуре 1100 °С, после чего проводили их спекание при температуре 1600 °С. После спекания образцы растрескались. На полученных образцах исследована линейная усадка, которая составляла 15 %. Растрескивание образцов вызвано некорректным режимом обжига и последующего спекания.

В работе [35] приведен способ получения алюмооксидной керамики при помощи FDM-технологии. В качестве исходного керамического материала использован порошок оксида алюминия (50 % (объемн.)) со средним размером частиц 7 мкм. Для скрепления керамических частиц между собой использован поливиниловый спирт (3 % (объемн.)). Для получения однородной суспензии при смешивании порошка оксида алюминия и связующего дополнительно вводили цитрат аммония (0,4 % (объемн.)) и глицерин (2,3 % (объемн.)) в качестве диспергатора. Все компоненты смешивали в шаровой

мельнице с добавлением дистиллированной воды (45 % (объемн.)) до момента получения однородной суспензии, которую загружали в специальный модуль шнекового экструдера для выдавливания смеси через сопло диаметром 1 мм. Полученные FDM-методом образцы представляли собой прямоугольные бруски, которые после печати подвергали термическому воздействию для удаления связующего: нагревали до 550 °С и выдерживали некоторое время, а затем – до 800 °С. Для получения плотных образцов из оксида алюминия их спекали в печи при температуре 1700 °С в течение 2 ч. Температура спекания не должна превышать 1700 °С, иначе это приведет к тому, что керамические частицы в процессе спекания перейдут в жидкую фазу. При более низкой температуре спекания оксида алюминия (<1500 °С) керамические частицы спекаются не полностью, что приводит к снижению плотности образца.

Получение изделий из карбидной керамики – сложная задача для традиционных методов из-за высокой температуры спекания подобных материалов (>2000 °С), высокой твердости данного класса материалов и, как следствие, плохой механической обрабатываемости. Но FDM-технология позволяет получать подобную керамику с относительной плотностью >95 %. Так, в работе [36] получена керамика из карбида бора. Филамент для 3D-печати состоял из 65 % (по массе) порошка карбида бора со средним размером частиц 1 мкм, диспергированного в термопластичном связующем. Диаметр сопла экструдера в процессе печати составлял 0,4 мм. Полученный образец подвергали отжигу при температуре не более 140 °С с целью не допустить термического разложения связующего. Спекание отожженного образца позволило получить керамику на основе карбида бора с относительной плотностью 96 % и твердостью 29,88±1,27 ГПа.

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

Заключения

Показана возможность получения керамических изделий при помощи метода послойного наплавления (FDM). Данная технология открывает возможности получения любых видов керамики при небольших затратах как на получение исходного материала для печати, так и на все изделие в целом благодаря низкой стоимости оборудования и исходных материалов по сравнению с другими методами керамического аддитивного производства.

Приведенные в статье варианты 3D-печати по технологии FDM позволяют получить бездефектное изделие любой сложности с необходимым уровнем свойств при правильном подборе термопластичного связующего, диспергирующих добавок, режимов получения филаментов, режимов FDM-печати и выжигания связующего. Показана возможность варьирования тех или иных параметров получения филаментов и печати, за счет чего можно регулировать свойства полученного изделия.

Список источников

1. Молодин В.И., Мыльникова Л.Н. Теория и практика исследования древней керамики: традиционные и новейшие методы // Самарский научный вестник 2015. № 3 (12). С. 122–127.
2. 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: 02.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. № 12. С. 4–8.
4. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
5. Андриянов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. и др. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / под ред. И.Я. Гузмана. М.: Стройматериалы, 2012. 496 с.

6. Семериков И.С., Герасимова Е.С. Физическая химия. Строительные материалы: учеб. пособие для вузов, Москва: Юрайт; Екатеринбург: Из-во Урал. ун-та, 2018. 204 с.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
8. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
9. Горелов В.А., Алексеев С.В. Особенности механической обработки деталей из керамических материалов // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. 2012. № 2. С. 64–67.
10. Глазунов В.С., Черепанова М.В. Применение аддитивных технологий в производстве керамических изделий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Сер.: Химическая технология и биотехнология. 2018. № 4. С. 174–187.
11. Кириллова Н.К., Алексеева А.Н., Егорова А.Д. Применение аддитивных технологий в строительстве и при изготовлении керамических изделий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2020. № 2. С. 131–141.
12. Ильющенко А.Ф. Аддитивные технологии и порошковая металлургия // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: мат. Междунар. науч.-техн. конф. (14–16 сент. 2022 г., г. Минск). Минск: Белорусская наука, 2022. С. 17–34.
13. Черепанова М.В., Сковородников П.В., Хазеев А.А. Применение аддитивных технологий в производстве керамических изделий сложных форм // Научный альманах. 2018. № 10 (2). С. 73–76.
14. Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R. Additive manufacturing of advanced ceramic materials // Progress in Materials Science. 2021. Vol. 116. P. 736–742.
15. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al. Additive manufacturing of ceramic based materials // Advanced engineering materials. 2014. Vol. 16. No. 6. P. 729–754.
16. Крашенинников М.А. Особенности аддитивных технологий конструирования изделий // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сб. статей. Самара: Самарск. гос. арх.-техн. ун-т, 2017. С. 98–102.
17. Истомин А.В. Исследование распределения нанопорошка оксида алюминия в полимерном растворе // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 1 (74). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-78-88.
18. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
19. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
21. Гончарова О.Н., Бережной Ю.М., Бессарабов Е.Н. и др. Аддитивные технологии – динамично развивающееся производство // Инженерный вестник Дона. 2016. Т. 43. № 4 (43). С. 123.
22. Муртазина С.А. Современные технологии производства и разновидности керамических изделий // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 135–137.
23. Долгин А.С., Богданов С.П., Макогон А.И. 3D-печать корундовыми пастами // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение: сб. тез. XIX Всерос. молодеж. науч. конф. (01–03 дек. 2020 г., г. Санкт-Петербург). СПб.: ЛЕМА, 2020. С. 147–148.
24. Питерсков П.П., Побирохин Г.С. 3D-печать керамикой. Область применения. Методы // Сб. тр. VII Конгресса молодых ученых (17–20 апр. 2018 г., г. Санкт-Петербург). СПб: Санкт-Петербург. нац. ун-т информационных технологий, механики и оптики, 2018. С. 168–171.

25. Смирнов А., Кузнецова Е.В., Хмыров Р.С. и др. Исследование механических свойств при растяжении керамополимерных композитов, полученных методом послойного наплавления // Перспективные технологии и материалы: мат. Междунар. науч.-практ. конф. (21–23 сент. 2022 г., г. Севастополь). Севастополь: Севастопольск. гос. ун-т, 2022. С. 199–202.
26. Смирнов А., Кузнецова Е.В., Подрабинник Н.Н. и др. Изготовление филамента на основе оксида алюминия и полилактида для 3D-печати объектов сложной геометрии // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: сб. науч. ст. VIII Междунар. науч. конф. (30–31 авг. 2021 г., г. Казань). Казань: Конверт, 2021. С. 45.
27. Смирнов А., Кузнецова Е.В., Подрабинник Н.Н. и др. Разработка и исследование керамополимерного филамента для 3D-печати методом послойного наплавления // Перспективные технологии и материалы: мат. Междунар. науч.-практ. конф. (06–08 окт. 2021 г., г. Севастополь). Севастополь: Севастопольск. гос. ун-т, 2021. С. 228–232.
28. Furong N., Xiaole Y., Yuanbing L. et al. Fused deposition modeling of Si_3N_4 ceramics: A cost-effective 3D-printing route for dense and high performance non-oxide ceramic materials // Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42. No. 15. P. 7369–7376.
29. Abdullah A., Noraihan T., Dasmawati M. et al. Mechanical and physical properties of highly $\text{ZrO}_2/\beta\text{-TCP}$ filled polyamide 12 prepared via deposition modeling (FDM) 3D printer for potential craniofacial reconstruction application // Materials Letters. 2017. Vol. 189. P. 307–309.
30. Furrong N., Xiaole Y., Yuanbing L. et al. Fused deposition modeling of dense complex-shaped SiC_p/Al composites with excellent properties // Materials Letters. 2024. Vol. 364. P. 1363–1367.
31. He Q., Jiang J., Yang X. et al. Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41. No. 1. P. 1033–1040.
32. Guan Z., Yang X., Liu P. et al. Additive manufacturing of zirconia ceramic by fused filament fabrication // Ceramics International. 2023. Vol. 49. No. 17. P. 27742–27749.
33. Гаршин А.П., Богданов С.П., Долгин А.С., Макагон А.И. Использование керамических паст, на основе порошков ядро-оболочка для 3D-печати // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. 12-го Междунар. симпозиума (07–09 апр. 2021 г., г. Минск): в 2 ч. Минск: Белорусская наука, 2021. Ч. 1. С. 370–376.
34. Сагун А.И. Разработка термопластичного фидстока для 3D-печати из оксида алюминия // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии: тез. докл. XVII Всерос. конф. молодых ученых (26 фев. 2023 г., г. Новосибирск – Шерегеш) / под редакцией Е.И. Крауса. Новосибирск: Новосибирск. нац. исследовательск. гос. ун-т, 2023. С. 165–166.
35. Jinsong C., Enquan B., Dazhi H. et al. Extrusion Freeforming-Based 3D Printing of Ceramic Materials // Materials Transactions. 2020. Vol. 61. No. 11. P. 2236–2240.
36. Vozarova M., Neubauer E., Baca L. et al. Preparation of fully dense boron carbide ceramics by Fused Filament Fabrication (FFF) // Journal of the European Ceramic Society. 2023. Vol. 43. No. 5. P. 1751–1761.

References

1. Molodin V.I., Mylnikova L.N. Theory and practice of studying ancient ceramics: traditional and newest methods. *Samarskiy nauchnyy vestnik*, 2015, no. 3 (12), pp. 122–127.
2. 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: May July 02, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
3. Kablov E.N. No new materials – no future. *Metallurg*, 2013, no. 12, pp. 4–8.
4. Kablov E.N. Main results and directions of development of materials for advanced aviation equipment. *75 years. Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 20–26.
5. Andrianov N.T., Balkevich V.L., Belyakov A.V. et al. *Chemical technology of ceramics*: textbook for universities. Ed. I.Ya. Guzman. Moscow: Stroymaterialy, 2012, 496 p.
6. Semerikov I.S., Gerasimova E.S. *Physical Chemistry. Construction Materials*: a textbook for universities, Moscow: URAYT; Ekaterinburg: Publ. House of the Ural. Univ., 2018, 204 p.

7. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 20–24.
8. Kablov E.N. *Trends and Guidelines for Innovative Development of Russia: collection of information materials*. 3rd ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
9. Gorelov V.A., Alekseev S.V. Features of mechanical processing of parts from ceramic materials. *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI*, 2012, no. 2, pp. 64–67.
10. Glazunov V.S., Cherepanova M.V. Application of additive technologies in the production of ceramic products. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Ser.: Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2018, no. 4, pp. 174–187.
11. Kirillova N.K., Alekseeva A.N., Egorova A.D. Application of additive technologies in construction and in the manufacture of ceramic products. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*, 2020, no. 2, pp. 131–141.
12. Ilyushchenko A.F. Additive technologies and powder metallurgy. *New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding*: Proc. Int. Sci.-Tech. Conf. (September 14–16, 2022, Minsk). Minsk: Belarusian Science, 2022, pp. 17–34.
13. Cherepanova M.V., Skovorodnikov P.V., Khazeev A.A. Application of additive technologies in the production of ceramic products of complex shapes. *Nauchnyy almanakh*, 2018, no. 10 (2), pp. 73–76.
14. Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R. Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 116, pp. 736–742.
15. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al. Additive manufacturing of ceramic based materials. *Advanced engineering materials*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 729–754.
16. Krashenninnikov M.A. Features of additive technologies for product design. *Traditions and innovations in construction and architecture. Construction technologies: collection of articles*. Samara: Samara State arch.-tech. Univ, 2017, pp. 98–102.
17. Istomin A.V. Study of the distribution of aluminum oxide nanopowder in a polymer solution. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 1 (74), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-78-88.
18. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
19. Sokolov A.V., Deynaga G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
21. Goncharova O.N., Berezhnoy Yu.M., Bessarabov E.N. et al. Additive technologies – a dynamically developing production. *Inzhenernyy vestnik Dona*, 2016, vol. 43, no. 4 (43), p. 123.
22. Murtazina S.A. Modern production technologies and types of ceramic products. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 13, pp. 135–137.
23. Dolgin A.S., Bogdanov S.P., Makogon A.I. 3D printing with corundum pastes. *Functional materials: synthesis, properties, application*: collection of abstracts of the XIX All-Rus. youth scientific conf. (December 1–3, 2020, St. Petersburg). St. Petersburg: LEMA, 2020, pp. 147–148.
24. Piterskov P.P., Pobirokhin G.S. 3D printing with ceramics. Application area. Methods. Coll. proc. of the VII Congress of young scientists (April 17–20, 2018, St. Petersburg). SPb: St. Petersburg. National University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 2018, pp. 168–171.
25. Smirnov A., Kuznetsova E.V., Khmyrov R.S. et al. Study of mechanical properties under tension of ceramic-polymer composites obtained by the method of layer-by-layer fusion deposition. *Advanced technologies and materials*: proc. Int. scientific-practical conf. (September 21–23, 2022, Sevastopol). Sevastopol: Sevastopol State Univ., 2022, pp. 199–202.

26. Smirnov A., Kuznetsova E.V., Podrabinnik N.N. et al. Production of filament based on aluminum oxide and polylactide for 3D printing of objects with complex geometry. *Priority areas of innovative activity in industry: Coll. Sci. Art. VIII Int. sci. conf.* (August 30–31, 2021, Kazan). Kazan: Konvert, 2021, p. 45.
27. Smirnov A., Kuznetsova E.V., Podrabinnik N.N. et al. Development and study of ceramic-polymer filament for 3D printing by the fused deposition method. *Advanced technologies and materials: Proc. Int. Sci. And Practical Conf.* (October 6–8, 2021, Sevastopol). Sevastopol: Sevastopol State Univ., 2021, pp. 228–232.
28. Furong N., Xiaole Y., Yuanbing L. et al. Fused deposition modeling of Si₃N₄ ceramics: A cost-effective 3D-printing route for dense and high performance non-oxide ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, vol. 42, no. 15, pp. 7369–7376.
29. Abdullah A., Noraihan T., Dasmawati M. et al. Mechanical and physical properties of highly ZrO₂/β-TCP filled polyamide 12 prepared via deposition modeling (FDM) 3D printer for potential craniofacial reconstruction application. *Materials Letters*. 2017, vol. 189, pp. 307–309.
30. Furrong N., Xiaole Y., Yuanbing L. et al. Fused deposition modeling of dense complex-shaped SiC_p/Al composites with excellent properties. *Materials Letters*. 2024, vol. 364, pp. 1363–1367.
31. He Q., Jiang J., Yang X. et al. Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, no. 1, pp. 1033–1040.
32. Guan Z., Yang X., Liu P. et al. Additive manufacturing of zirconia ceramic by fused filament fabrication. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 17, pp. 27742–27749.
33. Garshin A.P., Bogdanov S.P., Dolgin A.S., Makagon A.I. Use of ceramic pastes based on core-shell powders for 3D printing. *Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding: Reports of the 12th Int. Symposium* (April 7–9, 2021, Minsk): in 2 parts. Minsk: Belarusian science, 2021, part 1, pp. 370–376.
34. Sagun A.I. Development of thermoplastic feedstock for 3D printing from aluminum oxide. *Problems of mechanics: theory, experiment and new technologies: Reports. XVII All-Rus. conf. young scientists* (February 26, 2023, Novosibirsk – Sheregesh). Ed. E.I. Kraus. Novosibirsk: Novosibirsk National Research State Univ., 2023, pp. 165–166.
35. Jinsong C., Enquan B., Dazhi H. et al. Extrusion Freeforming-Based 3D Printing of Ceramic Materials. *Materials Transactions*, 2020, vol. 61, no. 11, pp. 2236–2240.
36. Vozarova M., Neubauer E., Baca L. et al. Preparation of fully dense boron carbide ceramics by Fused Filament Fabrication (FFF). *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, vol. 43, no. 5, pp. 1751–1761.

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
Колмогоров Андрей Юрьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Гуров Дмитрий Александрович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Чайникова Анна Сергеевна, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., 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
Andrey Yu. Kolmogorov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Dmitry A. Gurov, Deputy Head of the Laboratory for Science, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Anna S. Chainikova, Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.08.2024.
 The article was submitted 23.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 01.08.2024.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-77-89

ТЕРМОИНДИКАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

М.А. Фомина¹, С.В. Сибилева¹, С.А. Демин,¹ А.С. Васильев¹

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

Аннотация. К термоиндикаторам относятся вещества, способные резко изменять цвет при определенной температуре, называемой температурой перехода. Данные материалы представляют значительный интерес для исследователей и производителей, поскольку обладают потенциалом для многих технологических применений, таких как аэрокосмическая промышленность, функциональные покрытия, военное дело, технологии печати, «умные» окна, датчики температуры и т. д. Номенклатура и разнообразие термоиндикаторных веществ постоянно расширяются, о чем свидетельствует ежегодное увеличение количества публикаций в научно-технической литературе по данной теме.

Ключевые слова: термоиндикаторные покрытия, термохромизм, термопигменты, термоиндикаторные краски, неорганические термохромные материалы

Для цитирования: Фомина М.А., Сибилева С.В., Демин С.А., Васильев А.С. Термоиндикаторные материалы и их применение // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-77-89.

Scientific article

THERMAL INDICATOR MATERIALS AND THEIR APPLICATION

M.A. Fomina¹, S.V. Sibileva¹, S.A. Demin¹, A.S. Vasiliev¹

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

Abstract. Thermal indicators include substances that have the ability to sharply change their color at a certain temperature, called the transition temperature. These materials are of significant interest to researchers and manufacturers as they have potential for many technological applications such as aerospace, functional coatings, military applications, printing technologies, «smart» windows, temperature sensors, etc. The nomenclature and variety of thermal indicator substances are constantly evolving, as evidenced by the annual increase in scientific and technical literature publications on this topic.

Keywords: thermal indicator coatings, thermochromism, thermal pigments, thermal indicator paints, inorganic thermochromic materials

For citation: Fomina M.A., Sibileva S.V., Demin S.A., Vasiliev A.S. Thermal indicator materials and their application. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-77-89.

Введение

В процессе эксплуатации деталей и узлов машин необходимо контролировать температуру поверхности, чтобы избежать перегревов. Превышение эксплуатационной температуры приводит к снижению прочности конструкционных материалов, в частности высокопрочных алюминиевых сплавов, сталей. В процессе длительного воздействия высоких температур наблюдается диффузия легирующих элементов к поверхности деталей из нержавеющей сталей, что приводит к изменению химического состава и снижению коррозионной стойкости.

Термоэлектрические термометры и термометры сопротивления непригодны для измерения температуры поверхности деталей внутри сложных агрегатов, что объясняется технологическими трудностями [1–3].

Одним из методов измерения температуры деталей является нанесение на поверхность термоиндикаторных веществ [4–7], которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и повседневной жизни. В повседневной жизни термоиндикаторы применяются для различных дизайнерских решений – реклама, украшения, ювелирные изделия, ткани, одежда [8–10]. Термоиндикаторная бумага на основе этих соединений широко используется для лазерных принтеров. В медицине их применяют в качестве предупреждающих индикаторов, фармакологических тестов для выявления наркотических веществ, подкожных раковых образований и диагностики сосудистых заболеваний [11]. В машиностроении термоиндикаторные покрытия применяют на предприятиях авиационной и смежных отраслей, при конструировании различного оборудования, такого как микроволновые печи, двигатели внутреннего сгорания, турбины, а также в аэрокосмических и других инженерных исследованиях [12, 13]. В авиационной промышленности такие покрытия можно использовать для определения неисправностей бортовой техники, а также перегрева узлов и деталей самолета, в частности турбин и тормозной системы шасси, подвергающихся значительным нагрузкам при эксплуатации.

Термоиндикаторы – это сложные вещества, которые при достижении определенной температуры изменяют цвет за счет химического взаимодействия компонентов [14–16]. Такие изменения могут происходить быстро или медленно, обратимо или необратимо. Цвет и температура перехода зависят от природы химических превращений термоиндикаторов [17]. Подбор термоиндикаторов проводится в соответствии с материалом подложки, целью и условиями эксплуатации. Термоиндикаторы классифицируют по химическому составу (неорганические, органические, органо-неорганические гибридные и полимерные), количеству цветовых переходов (одно- и многопозиционные), обратимости (необратимые и обратимые) и принципу действия [18, 19]. К обратимым относятся термоиндикаторы, которые, изменяя цвет при нагревании до температуры перехода или выше, восстанавливают первоначальную окраску при охлаждении до исходной температуры [20–22]. В необратимых термоиндикаторах при нагревании происходят необратимые процессы (химические или физические), в результате первоначальный цвет после охлаждения не восстанавливается [23–26].

По принципу действия наиболее обширную группу составляют химические термоиндикаторы, цвет которых изменяется за счет того или иного химического воздействия компонентов [27–29]. Температура перехода, скорость и обратимость изменения цвета зависят от химического состава термоиндикаторов и могут значительно изменяться при диспергировании с другими веществами [30, 31]. Для неорганических веществ термохромный переход чаще всего обусловлен изменением кристаллической структуры [32–34].

Неорганические термоиндикаторные материалы

Неорганические термоиндикаторные материалы зачастую изготавливают на основе координационных соединений переходных металлов [14].

Принцип действия неорганических термохромных материалов основан на температурных характеристиках кристаллической решетки, распределении электронов или заряда. При нагревании структура материала преобразуется, вызывая изменение характеристик поглощения или рассеяния света, что приводит к появлению другого цвета.

Термохромизм координационных соединений, например двойных солей ртути, серебра, кобальта, никеля, ванадия, вольфрама и меди, возникает в результате термически индуцированных изменений кристаллической решетки, расположения лигандов, количества лигандов или молекул растворителя из координационной сферы (добавление, разложение или удаление низкокипящих компонентов) [16]. Например, при нагревании в присутствии хлоридов аквакомплекс меди (II) с плоскостной квадратной структурой преобразуется в анион тетрахлорида меди (II) с тетраэдрической структурой. В результате обеспечивается термохромный переход, т. е. изменение цвета с синего на зеленый (рис. 1).



Рис. 1. Изменение цвета аквакомплекса меди (II) вследствие преобразования структуры и расположения лигандов

Наиболее известным примером термохромизма среди неорганических материалов является фазовый переход красного йодида ртути HgI_2 . Он становится желтым при температуре 12°C , переходя в ромбическую модификацию. Эти цвета обусловлены сильной полосой поглощения в ультрафиолетовой области. Подобные изменения наблюдаются также в некоторых двойных солях йодида ртути HgI_2 и при более высоких температурах, например термочувствительный пигмент $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ изменяет окраску с желтой на темно-красную при температуре 45°C , а $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ – с карминово-красной на коричневую при температуре 65°C . Изменение окраски координационных соединений связано с перестройкой кристаллической структуры. Недостатком данных термохромных материалов является наличие токсичных соединений ртути [17].

В патенте РФ 2561737 описан неорганический обратимый термоиндикатор на основе комплексного соединения – гидрата гекса(изотиоцианато)хромата (III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, который характеризуется обратимым изменением окраски с сиреневой на темно-зеленую при нагревании до температуры 120°C . Авторы патента отмечают доступность компонентов и простоту синтеза термохромного вещества [35].

Термохромным переходом обладают соединения кобальта. В частности, растворы хлорида кобальта CoCl_2 в воде или в некоторых спиртах (н-пропанол, бутанол и др.) являются термохромными. Октаэдрически скоординированные слабыми связями комплексы розового цвета при нагревании до температуры 100°C и более превращаются в тетраэдрически координированные комплексы синего цвета с возможностью обратимости термохромного эффекта. Установлено, что в водном растворе помимо октаэдрических

комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ присутствуют тетраэдрические комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Показано, что изменение цвета становится более выраженным при дальнейшем нагревании до температуры 200 °C [18].

Описано применение соединений ванадия для создания материалов, обладающих высокой отражательной способностью и регулирующих поток солнечного тепла, автоматически реагируя на температуру, которые можно использовать, например, в производстве «умных» окон [13]. Для достижения данного эффекта тонкую пленку оксида ванадия (VO_2) наносили на подложку из диоксида титана (TiO_2). Коэффициент пропускания оксида ванадия относительно высок и постоянен в видимом диапазоне излучения до тех пор, пока не нагреется до температуры, превышающей температуру перехода. При температуре 68 °C оксид ванадия с наклонной восьмигранной кристаллической решеткой с атомами ванадия в центре претерпевает фазовый переход в тетрагональную рутиловую структуру, при которой пропускание в инфракрасной области значительно снижается, что позволяет получить энергоэффективное покрытие с высокой отражательной способностью [13, 19].

Аналогичного эффекта можно добиться, применяя в качестве пигментов титанат бария (BaTiO_3) или лития (Li_2TiO_3). В результате нагрева солнечными лучами изменяется светопропускание пленки и тем самым регулируется температура и освещенность [20].

Термоиндикаторный пигмент с более высокой температурой перехода (>400 °C) описан в источнике [21]. Смесь диоксида марганца, дигидрофосфата аммония и фосфорной кислоты наносится на белый цементный материал для предотвращения повреждения при высокой температуре в печи. Цвет пигмента меняется с темно-фиолетового на серовато-желтый/зеленый из-за испарения воды и выделения аммиака.

Неорганические термохромные материалы обладают функциональным диапазоном температур от 70 до 800 °C, что наряду с высокой термостойкостью, а также способностью сохранять цвет, стабильную кристаллическую структуру и механическую прочность в течение длительного времени обуславливает их потенциальное применение в различных областях: от машиностроения до повышения энергоэффективности производственных процессов.

Органические термоиндикаторные материалы

Цвет термоиндикаторных материалов на органической основе может изменяться по разным причинам: преобразование кристаллической решетки, переход электронов, увеличение силы поля лигандов, изменение конформации, химическое превращение неокрашенной формы вещества в окрашенную и др.

К органическим термоиндикаторным материалам относятся лейкокрасители, которые обычно выпускают в виде трехкомпонентной системы, состоящей из красителя, проявителя и сорастворителя. Эти системы изменяют цвет, когда сорастворитель плавится, что приводит к разрушению связи между красителем и проявителем. При охлаждении системы происходит разделение фаз, поскольку растворитель затвердевает, в результате снова образуется комплекс «краситель–проявитель» [36].

В химических лабораториях используется такой индикатор, как фенолфталеин, который, помимо прочего, является термохромным. Бесцветный раствор фенолфталеина при нагревании приобретает розовую окраску. Лактонное кольцо разрывается, и депротонированная форма приобретает малиновый цвет.

В научно-технической литературе имеются сообщения о термохромных гелях, полученных при набухании конъюгированных полимеров в гелеобразующих органических растворителях. Источником термохромного эффекта таких гелей является изменение полимерной молекулярной структуры основной цепи, происходящее при переходе геля в золь [37].

В качестве обратимого термохромного вещества применяется бисспиропиран, который при комнатной температуре является бесцветным соединением. В н-пропанол при температуре 60 °С он окрашивается в красный цвет, а при температуре 70 °С – в синий. Это связано со структурным образованием моноmeroцианина и бисmeroцианина соответственно (рис. 2).

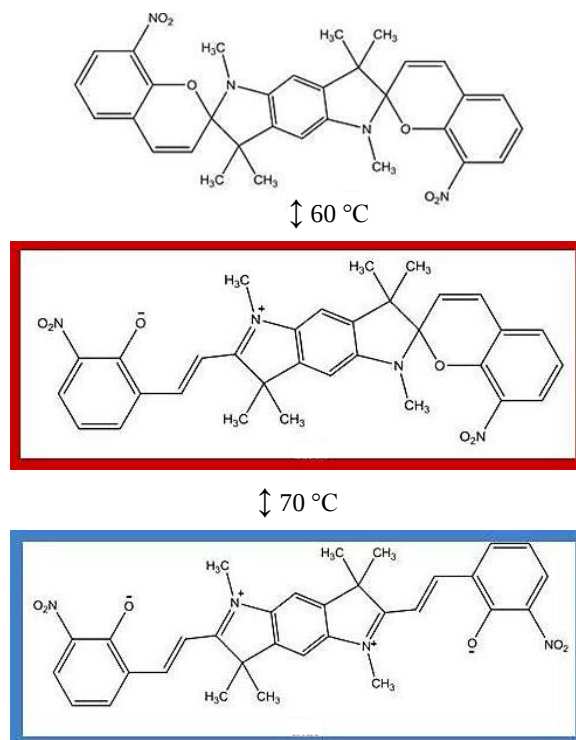


Рис. 2. Структурные изменения бисспиропирана при изменении температуры

Одним из примеров органических термоиндикаторных покрытий являются соединения полиэлектролита на основе бипиридиния, обладающего температурой термохромного перехода в диапазоне 45–105 °С. Изначально краситель и проявитель в полимерном материале разделены. При нагревании полимерный материал диссоциирует, краситель и проявитель однородно смешиваются в растворителе, что приводит к потере или появлению цвета. Полиэлектролит взаимодействует с различными донорами электронов (проявителями цвета) в присутствии воды (растворителя). Термохромная обратимость (синий цвет меняется на красный) возникает, когда полиэлектролит взаимодействует с различными донорами электронов и водой [38].

Благодаря невысоким температурам обратимости цветового перехода, низкой стоимости и небольшой токсичности органические термоиндикаторные материалы широко используются в различных областях, таких как «умная» упаковка, защитная печать, окрашивание текстиля и игрушек, маркетинг и др.

Органо-неорганические гибридные термоиндикаторные материалы

Гибридные термоиндикаторные материалы сочетают термостабильность неорганических соединений и структурную универсальность органических. Механизм термохромизма обусловлен изменением кристаллической решетки, ионной перегруппировкой функциональных групп или структурным фазовым переходом при воздействии температур. Многие термочувствительные вещества содержат органические компоненты.

В ряде работ описано применение соединений меди в качестве термоиндикаторных веществ. В частности, тетрахлоркупрат (II) бисдиэтиламмония $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ обладает термохромными свойствами и при температуре 45 °С изменяет окраску с ярко-зеленой на желтую. Изменение окраски обусловлено изомеризацией комплекса, в результате которой плоскостная квадратная структура становится тетраэдрической.

Эффект термохромного перехода отмечен в сегнетоэлектрическом соединении N, N'-диметил-1, 4-дiazониабицикло[2.2.2]октений и CuCl_4 (II), которое окрашивается в красный цвет с повышением температуры. При комнатной температуре низкоразмерная гибкая и изменяемая октаэдрическая структура твердого кристалла приобретает желтый цвет и поглощает свет с длиной волны <576 нм. Однако, как только температура достигает 159,8 °С, твердое вещество приобретает красный цвет, поскольку граница поглощения перемещается к длине волны 618 нм [38].

Группа ученых синтезировала органо-неорганический гибрид 2-метилимидазола и BiI_4 . Композиционный материал, содержащий данное соединение, обратимо меняет цвет с темно-красного на светло-оранжевый при изменении температуры с 56,8 до 76,8 °С соответственно. Такое поведение в первую очередь связано с изменением расстояния между атомами висмута и йода, которое влияет на поглощение и координацию иона Bi^{3+} . Более асимметричное взаимное расположение атомов создает более широкую полосу поглощения и, как следствие, более темную окраску данного соединения [39].

Сочетание неорганических пигментов и связующих органических соединений может применяться не только в качестве термоиндикаторных веществ, но и для нанесения антикоррозионных покрытий. Разработано термоиндикаторное антикоррозионное покрытие, содержащее слой свинцового сурика в сочетании с кремнийорганическим лаком КО-815 и визуализирующее температурный переход в интервале 540–590 °С. При этом цвет изменяется с красно-оранжевого на желто-лимонный. Предложенный термоиндикаторный состав обладает химической стойкостью, механической прочностью, антикоррозионными свойствами и ярким цветовым переходом [24].

Группа ученых из Китая опубликовала результаты исследования соединения 1D-гибрида йодида свинца и пиридин-4-ил-метанамина, который проявляет обратимый термохромизм: при нагревании до температуры 150 °С цвет изменяется с лимонно-желтого на карминово-красный [40].

Органо-неорганические гибридные термохромные материалы могут применяться для контроля технологических процессов, осуществляемых при высоких температурах, например сварочных работ. Описано применение термоиндикатора, представляющего собой таблетку диаметром 8 мм и толщиной 3 мм, содержащую измельченный перманганат калия (KMnO_4). При нагреве до требуемой температуры начинается химическая реакция, сопровождаемая яркой вспышкой [25]:



Перспективы применения термоиндикаторных материалов

Термоиндикаторные материалы используются в качестве сигнальных средств предупреждения пожаров в электроустановках. Введение термохромных красителей в изоляцию электропроводок позволяет визуализировать развитие аварийных режимов работы. С помощью термоиндикаторных стикеров, наклеенных на корпуса трансформаторов и электродвигателей, наглядно продемонстрированы возможности данного сигнального материала (рис. 3) [26, 27].

Термохромные краски используются для контроля наличия пор в изделии. Фиксация временного интервала изменения цвета термоиндикаторной краски дает дополнительную информацию о наличии или отсутствии пор и повышает точность контроля, особенно при контроле изделий сложной формы и малых размеров. В зависимости от вида, размеров и глубины залегания, поры приводят к различному изменению теплопроводности контролируемого изделия, как следствие, временной интервал изменения цвета на дефектном изделии меньше, чем на бездефектном. Для конкретизации характера поры дополнительно применяют калибровку по эталону. При этом определяют временной интервал изменения цвета термохромной краски на эталоне. Затем с применением независимого разрушающего метода получают график для определения размера и характера пор, по соответствию с которым судят о величине и наличии пор в контролируемом изделии. Способ применен для контроля образцов сварных соединений, выполненных с помощью контактной сварки, и сварных соединений термпар, полученных методом стыковой сварки. Образцы различались размерами и конфигурацией. Предлагаемый метод повышает достоверность контроля и позволяет обнаружить поры с линейным размером 0,1 мм и глубиной залегания, превышающей линейный размер пор не менее чем в 2 раза [28, 29].

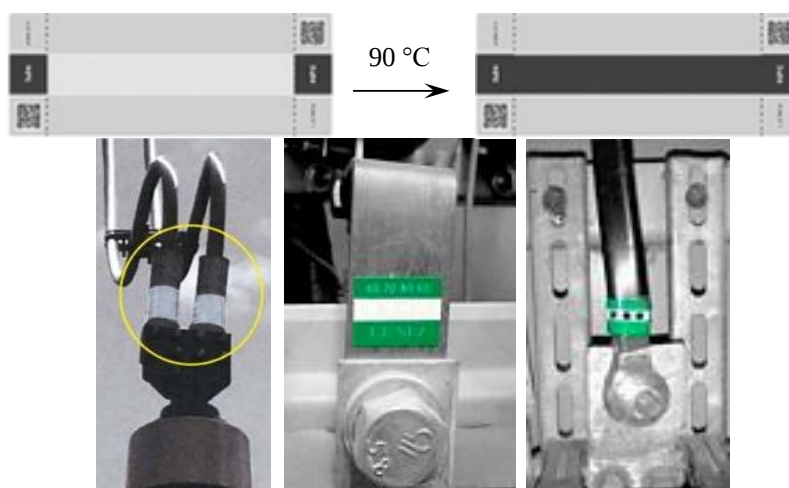


Рис. 3. Применение наклеек с термоиндикаторным покрытием для диагностики электрооборудования

Термоиндикаторные покрытия нашли широкое применение на разных предприятиях авиационной и смежных отраслей для контроля температуры деталей (рис. 4).

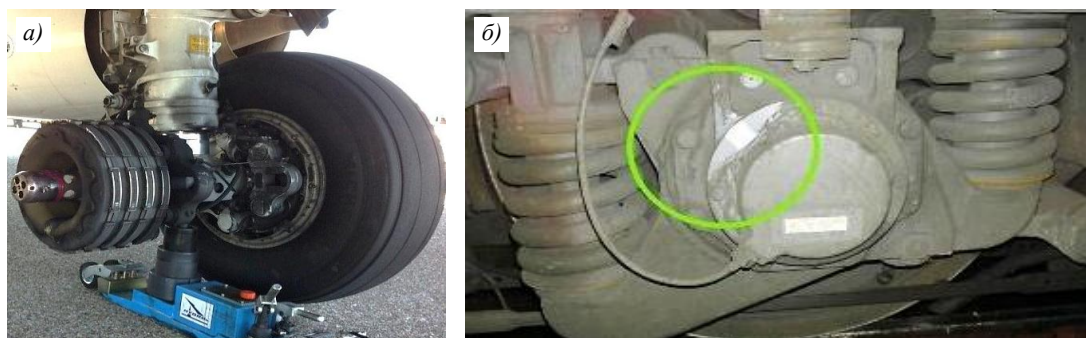


Рис. 4. Использование термоиндикаторных покрытий в машиностроении для контроля температуры поверхности стоек шасси (а) и перегрева тормозной системы колесных пар электропоездов (б)

Перспективно использование термоиндикаторных покрытий при проведении сварочных работ. Эффективным и точным способом контроля температуры нагрева металлов является использование калиброванных термоиндикаторных меток, наносимых с помощью термоиндикаторных маркеров. Когда температура поверхности металла в одной или нескольких контрольных точках на поверхности изделия достигает предельных значений, метка будет плавиться, давая четкую визуальную индикацию. Метка начинает плавиться практически мгновенно (рис. 5). Кроме того, отмечена перспективность применения термоиндикаторных покрытий для контроля температуры при сварке – при превышении допустимого значения происходит искрообразование на поверхности покрытия, что позволяет осуществить визуальный контроль при непосредственном проведении сварочных работ (рис. 6) [31].

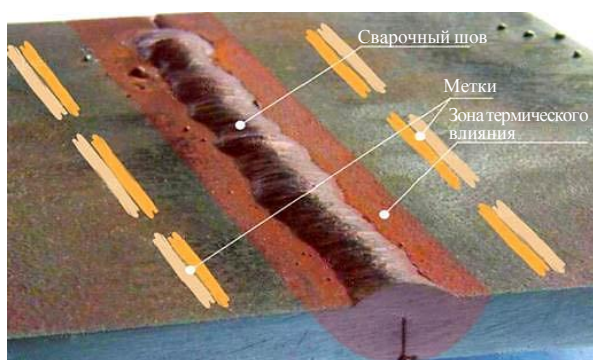


Рис. 5. Применение термоиндикаторных покрытий при проведении сварочных работ для определения зоны термического влияния



Рис. 6. Воспламенение термоиндикатора в результате превышения критической температуры при проведении сварочных работ

Термоиндикаторные покрытия применяют для диагностирования подшипниковых узлов карданных шарниров транспортных и технологических машин в процессе эксплуатации (рис. 7). Термоиндикаторные наклейки позволяют вести непрерывное наблюдение за температурным режимом их поверхностей.

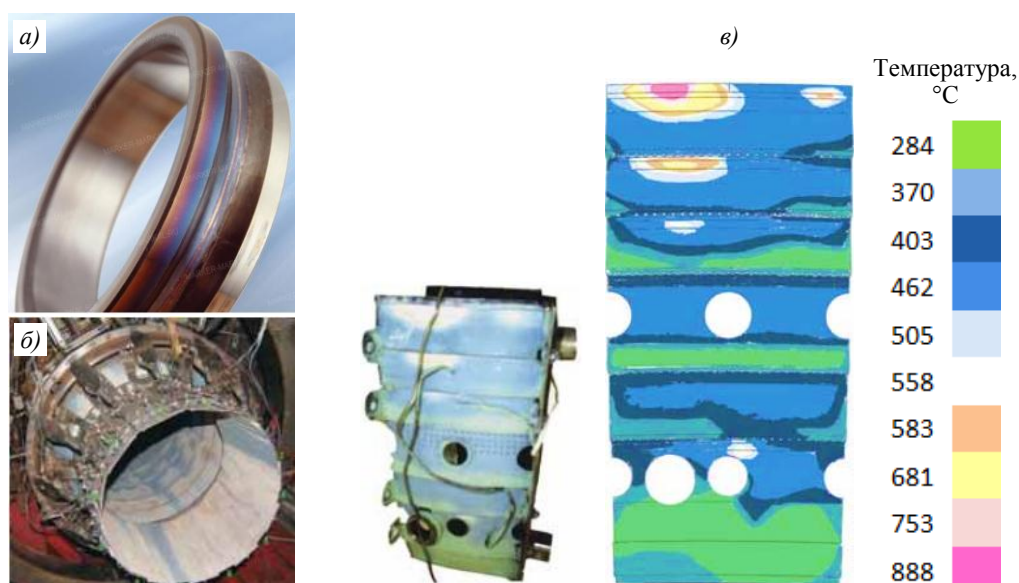


Рис. 7. Применение термоиндикаторных покрытий в машиностроении для контроля температуры поверхности подшипников (а) и визуализация распределения температурного поля в камере сгорания (б, в)

Термоиндикаторные наклейки устанавливают не только непосредственно на подшипниковых узлах карданных шарниров, но и на узлах, сопряженных с карданными шарнирами в кинематической цепи трансмиссии транспортных и технологических машин с целью учета влияния посторонних температурных полей. Технический эффект от их применения заключается в повышении точности и снижении трудоемкости диагностирования подшипниковых узлов карданных шарниров при техническом обслуживании, что позволяет оперативно выявить изделия, нуждающиеся в ремонте и обслуживании.

Термоиндикаторные покрытия помогают выявить неравномерное распределение теплового потока в форсажной камере и визуализировать перегрев после проведения испытаний. На рис. 7, в представлена карта температурного поля после проведения испытаний, позволяющая оценить степень воздействия газового потока на различные участки детали [34].

Заключения

На фоне быстрого развития науки и техники традиционные термометры перестали отвечать требованиям к процессу измерения температуры в некоторых высокотехнологичных областях, таких как наноматериалы, биомедицина и машиностроение. Среди бесконтактных методов измерения температуры в последнее время все больший интерес представляет использование термоиндикаторов благодаря таким свойствам, как простота использования, быстрый отклик и высокая чувствительность. Способность термохромных материалов изменять цвет под воздействием температуры представляет значительный интерес для применения в важнейших сферах мировой экономики, таких как оборона, энергетика, здравоохранение, фармацевтика, полупроводники, транспорт и т. д.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 27–36.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 60–70.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
4. 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: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
5. Скупов А.А., Свиридов А.В., Голев Е.В., Стекольников Е.Ю. Лазерная сварка жаропрочного сплава на никелевой основе для элементов газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 4 (73). Ст. 01. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-3-13.
6. Каблов Е.Н., Хмелева К.М., Заварзин С.В., Козлов И.А., Лонский С.Л. Влияние термической обработки на характеристики алюмоцинковых покрытий, полученных методом ХГН // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 07. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.

7. Зуев А.В., Заричняк Ю.П., Баринов Д.Я., Краснов Л.Л. Исследование теплофизических свойств гибкого теплоизоляционного материала // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 11. URL: <https://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
8. Hassabo A.G., Bakr M., Zayed M., Othman H.A. Chromic Dyes for SMART Textile: A Review // *Letters in Applied NanoBioScience*. 2023. Vol. 12. Is. 4. P. 161–173.
9. Durasevic V. Smart dyes for medical textiles // *Advances in Smart Medical Textiles* / Ed. L. van Langenhove. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. P. 19–55.
10. Karlessi T., Santamouris M., Apostolakis K. et al. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures // *Solar Energy*. 2009. Vol. 83. Is. 4. P. 538–551.
11. Dawson T.L. Changing colours: now you see them, now you don't // *Coloration Technology*. 2010. Vol. 126 (4). P. 177–188.
12. Day J.H. Thermochromism // *Chemical Review*. 1963. Vol. 63. Is. 1. P. 65–80.
13. Kiri P., Hyett G., Binions R. Solid state thermochromic materials // *Advanced Materials Letters*. 2010. Vol. 1. Is. 2. P. 86–105.
14. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 455 с.
15. Абрамович В.Г., Картавцев В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. М.: Энергия, 1978. 216 с.
16. Negussie A.H., Morhard R., Rivera J. et al. Thermochromic phantoms and paint to characterize and model image-guided thermal ablation and ablation devices: a review // *Functional Composite Materials*. 2024. Vol. 5. Art. 1.
17. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. М.: Химия, 1974. 625 с.
18. Никифоров А.Л., Карасев Е.В., Булгаков В.В., Животягина С.Н. Использование термохромных материалов в качестве сигнальных средств предупреждения пожаров в электроустановках // *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. Т. 24. № 9. С. 41–47.
19. Granqvist C.G., Lanseker P.C., Mlyuka N.R. et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. Vol. 93. No. 12. P. 2032–2039.
20. Alamri S.N. The temperature behavior of smart windows under direct solar radiation // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. Vol. 93. No. 9. P. 1657–1662.
21. Cui H.N., Costa M.F., Teixeira V. et al. Electrochromic coatings for smart windows // *Surface Science*. 2003. Vol. 532–535. P. 1127–1131.
22. Wu S., Sun H., Duan M. et al. Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings // *Cell Reports Physical Science*. 2023. Vol. 4. P. 1–33.
23. Choi S., Larrabee J.A. Thermochromic Tetrachlorocuprate (II): An Advanced Integrated Laboratory Experiment // *Journal of Chemical Education*. 1989. Vol. 66. No. 9. P. 774–776.
24. Термоиндикаторное антикоррозийное покрытие: пат. 2586701 Рос. Федерация; заявл. 26.06.14; опубл. 27.12.15.
25. Способ изготовления термоиндикатора: пат. 2579834 Рос. Федерация; заявл. 11.02.15; опубл. 10.04.16.
26. Ульева С.Н., Никифоров А.Л., Наконечный С.Н., Циркина О.Г. Проблемы осуществления визуального контроля тепловых режимов работы технологического оборудования для предотвращения возникновения аварийных ситуаций // *Пожарная и аварийная безопасность*. 2021. № 1 (20). С. 32–38.
27. Леонов А.П., Болгова В.А. Визуализация мест локального перегрева изоляции кабелей // *Науковедение*. 2014. № 2 (21). С. 1–8. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/118TVN214.pdf> (дата обращения: 06.05.2024).
28. Лагутин А., Сорокин Е. Оценка состояния контактных соединений ОРУ с использованием термоиндикаторов // *Электроэнергия. Передача и распределение*. 2023. № 1 (28). С. 40–43.
29. Власов С.Н., Терешков А.С., Климов А.С. Контроль наличия пор с помощью термохромных материалов // *Результаты современных научных исследований и разработок: сб. ст. XIII Всерос. науч.-практ. конф. Пенза, 2021. С. 62–64.*

30. Pierce J.W., Goodenough J.B. Structure of Orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$ // *Physical Review B*. 1972. Vol. 5. Is. 10. P. 4104–4112.
31. Иванайский В.В. О возможностях термоиндикаторного метода в исследованиях технологии индукционной наплавки // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*. 2018. № 11 (169). С. 108–112.
32. Guzman G. Thermochromic transition-metal oxides // *Sol-gel technologies for glass producers and users* / Eds M.A. Aegerter, M. Mennig. New York: Springer, 2004. P. 271–276.
33. Johan O.D., Hassin M.M. Investigation on Dielectric Constant of Zinc Oxide // *Modern Applied Science*. 2009. Vol. 3. No. 2. P. 110–116.
34. Мирная М.Р., Иванов К.А. Разработка и практическое применение термоиндикаторных красок в реальном эксперименте // *Мир измерений*. 2011. № 12. С. 26–30.
35. Неорганический обратимый термоиндикатор: пат. 2561737 Рос. Федерация; заявл. 12.09.14; опубл. 10.09.15.
36. Hossain S., Sadoh A., Ravindra N.M. Principles, properties and preparation of thermochromic materials // *Material Science & Engineering International Journal*. 2023. Vol. 7. Is. 3. P. 146–156.
37. Jeong J., Min K.S., Kumar R.S. et al. Synthesis of novel betaine dyes for multi chromic sensors // *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1187. P. 151–163.
38. Abdellaoui H., Raji M., Chakchak H. et al. Thermochromic composite materials: synthesis, properties and applications // *Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials. From Synthesis to Application* / Eds. R. Bouhfid, A.K. Qaiss, M. Jawaid. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. P. 61–78.
39. Talvenmaa P. Introduction to chromic materials // *Intelligent Textiles and Clothing* / Ed. H.R. Mattila. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006. P. 193–205.
40. Zhao Y., Li L. Colorimetric properties and application of temperature indicator thermochromic pigment for thermal woven textile // *Textile Research Journal*. 2018. Vol. 89. P. 3098–3111.

References

1. Kablov E.N. Main directions of development of materials for aerospace engineering of the 21st century. *Perspektivnye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
2. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat resisting and heat-protective coverings for turbine blades of high pressure of perspective GTE. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 5, pp. 60–70.
3. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
4. 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: May 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-115-122.
5. Skupov A.A., Sviridov A.V., Golev E.V., Stekolnikova E.Yu. Laser welding of heat-resistant alloy nickel base for gas turbine elements engines. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 4 (73), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-3-13.
6. Kablov E.N., Khmeleva K.M., Zavarzin S.V., Kozlov I.A., Lonskii S.L. The effect of heat treatment on the characteristics of aluminium-zinc coatings obtained by the cold spray method. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.
7. Zuev A.V., Zarichnyak Yu.P., Barinov D.Ya., Krasnov L.L. Measurement of thermophysical properties of flexible thermal insulation. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
8. Hassabo A.G., Bakr M., Zayed M., Othman H.A. Chromic Dyes for SMART Textile: A Review. *Letters in Applied NanoBioScience*, 2023, vol. 12, is. 4, pp. 161–173.
9. Durasevic V. Smart dyes for medical textiles. *Advances in Smart Medical Textiles*. Ed. L. van Langenhove. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016, pp. 19–55.

10. Karlessi T., Santamouris M., Apostolakis K. et al. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures. *Solar Energy*, 2009, vol. 83, is. 4, pp. 538–551.
11. Dawson T.L. Changing colours: now you see them, now you don't. *Coloration Technology*, 2010, vol. 126 (4), pp. 177–188.
12. Day J.H. Thermochromism. *Chemical Review*, 1963, vol. 63, is. 1, pp. 65–80.
13. Kiri P., Hyett G., Binions R. Solid state thermochromic materials. *Advanced Materials Letters*, 2010, vol. 1, is. 2, pp. 86–105.
14. Kukushkin Yu.N. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow: Vysshaya shkola, 1985, 455 p.
15. Abramovich V.G., Kartavtsev V.F. *Color indicators of temperature*. Moscow: Energiya, 1978, 216 p.
16. Negussie A.H., Morhard R., Rivera J. et al. Thermochromic phantoms and paint to characterize and model image-guided thermal ablation and ablation devices: a review. *Functional Composite Materials*, 2024, vol. 5, art. 1.
17. Belenkiy E.F., Riskin I.V. *Chemistry and technology of pigments*. Moscow: Khimiya, 1974, 625 p.
18. Nikiforov A.L., Karasev E.V., Bulgakov V.V., Zhivotyagina S.N. Use of thermochromic materials as signaling means of fire prevention in electrical installations. *Pozharovzryvobezopasnost*, 2015, vol. 24, no. 9, pp. 41–47.
19. Granqvist C.G., Lanseker P.C., Mlyuka N.R. et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, vol. 93, no. 12, pp. 2032–2039.
20. Alamri S.N. The temperature behavior of smart windows under direct solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, vol. 93, no. 9, pp. 1657–1662.
21. Cui H.N., Costa M.F., Teixeira V. et al. Electrochromic coatings for smart windows. *Surface Science*, 2003, vol. 532–535, pp. 1127–1131.
22. Wu S., Sun H., Duan M. et al. Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings. *Cell Reports Physical Science*, 2023, vol. 4, pp. 1–33.
23. Choi S., Larrabee J.A. Thermochromic Tetrachlorocuprate (II): An Advanced Integrated Laboratory Experiment. *Journal of Chemical Education*, 1989, vol. 66, no. 9, pp. 774–776.
24. *Temperature indicator anti-corrosion coating*: pat. 2586701 Rus. Federation; appl. 26.06.14; publ. 27.12.15.
25. *Method of manufacturing a temperature indicator*: pat. 2579834 Rus. Federation; appl. 11.02.15; publ. 10.04.16.
26. Uleva S.N., Nikiforov A.L., Nakonechny S.N., Tsirkina O.G. Problems of implementing visual control of thermal operating modes of process equipment to prevent emergency situations. *Pozharnaya i avariynaya bezopasnost*, 2021, no. 1 (20), pp. 32–38.
27. Leonov A.P., Bolgova V.A. Visualization of Local Overheating Spots in Cable Insulation. *Naukovedenie*, 2014, no. 2 (21), pp. 1–8. Available at: <https://naukovedenie.ru/PDF/118TVN214.pdf> (accessed: May 06, 2024).
28. Lagutin A., Sorokin E. Assessment of the State of Contact Joints of Outdoor Switchgear Using Thermal Indicators. *Elektroenergiya. Peredacha i raspredelenie*, 2023, no. 1 (28), pp. 40–43.
29. Vlasov S. N., Tereshkov A. S., Klimov A. S. Monitoring the Presence of Pores Using Thermochromic Materials. Results of Modern Scientific Research and Development: XIII All-Rus. Scientific and Practical Conf. Penza, 2021, pp. 62–64.
30. Pierce J.W., Goodenough J.B. Structure of Orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$. *Physical Review B*, 1972, vol. 5, is. 10, pp. 4104–4112.
31. Ivanayskiy V.V. On the Possibilities of the Temperature Indicator Method in Research of Induction Surfacing Technology. *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2018, no. 11 (169), pp. 108–112.
32. Guzman G. Thermochromic transition-metal oxides. *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Eds M.A. Aegerter, M. Mennig. New York: Springer, 2004, pp. 271–276.
33. Johan O.D., Hassin M.M. Investigation on Dielectric Constant of Zinc Oxide. *Modern Applied Science*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 110–116.

34. Mirnaya M.R., Ivanov K.A. Development and practical application of temperature indicator paints in a real experiment. *Mir izmereniya*, 2011, no. 12, pp. 26–30.
35. *Inorganic reversible temperature indicator*: pat. 2561737 Rus. Federation; appl. 12.09.14; publ. 10.09.15.
36. Hossain S., Sadoh A., Ravindra N.M. Principles, properties and preparation of thermochromic materials. *Material Science & Engineering International Journal*, 2023, vol. 7, is. 3, pp. 146–156.
37. Jeong J., Min K.S., Kumar R.S. et al. Synthesis of novel betaine dyes for multi chromic sensors. *Journal of Molecular Structure*, 2019, vol. 1187, pp. 151–163.
38. Abdellaoui H., Raji M., Chakchak H. et al. Thermochromic composite materials: synthesis, properties and applications. *Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials. From Synthesis to Application*. Eds. R. Bouhfid, A.K. Qaiss, M. Jawaid. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020, pp. 61–78.
39. Talvenmaa P. Introduction to chromic materials. *Intelligent Textiles and Clothing*. Ed. H.R. Mattila. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006, pp. 193–205.
40. Zhao Y., Li L. Colorimetric properties and application of temperature indicator thermochromic pigment for thermal woven textile. *Textile Research Journal*, 2018, vol. 89, pp. 3098–3111.

Информация об авторах

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

Сибилева Светлана Владимировна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Демин Семен Анатольевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Васильев Алексей Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Semyon A. Demin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey S. Vasiliev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.06.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.06.2024.
The article was submitted 17.06.2024; approved and accepted for publication after reviewing 20.06.2024.

Научная статья

УДК 629.7.023.224

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-90-100

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАБОТЫ ИСТОЧНИКА ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ГРАДИЕНТНОМ ОСАЖДЕНИИ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТОЙКОСТЬ К ВОЗДЕЙСТВИЮ СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ И ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ

Д.С. Горлов¹, Д.В. Чесноков¹, О.В. Заклякова¹, П.Д. Черединов¹

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

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния постоянного или импульсного режима работы инвертора отрицательного потенциала при градиентном осаждении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 на стойкость к воздействию сульфидно-оксидной коррозии (СОК) при температуре 950 °С на базе 30 циклов и окалиностойкость при температуре 1100 °С на базе 200 ч. Установлено, что повышенную стойкость композиции «сплав–покрытие» к воздействию СОК и окалиностойкость показывают покрытия, нанесенные при постоянном режиме работы инвертора и с повышенным потенциалом 70 В.

Ключевые слова: защитное покрытие композиции СДП-1 + ВСДП-13, градиентное осаждение, сульфидно-оксидная коррозия, окалиностойкость, инвертор отрицательного потенциала, постоянное напряжение смещения, импульсное напряжение смещения

Для цитирования: Горлов Д.С., Чесноков Д.В., Заклякова О.В., Черединов П.Д. Влияние режима работы источника отрицательного потенциала при градиентном осаждении защитного покрытия на стойкость к воздействию сульфидно-оксидной коррозии и окалиностойкость // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-90-100.

Scientific article

THE EFFECT OF THE OPERATING MODE OF THE NEGATIVE POTENTIAL SOURCE DURING GRADIENT DEPOSITION OF THE PROTECTIVE COATING ON THE RESISTANCE TO SULFIDE OXIDE CORROSION AND SCALE RESISTANCE

D.S. Gorlov¹, D.V. Chesnokov¹, O.V. Zaklyakova¹, P.D. Cheredinov¹

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

Abstract. The results of a study of the effect of a constant or pulse mode of operation of a negative potential inverter during gradient deposition of the protective coating of the composition SDP-1+VSDP-13 on resistance to sulfide oxide corrosion (SOC) at a temperature of 950 °C based on 30 cycles and scale resistance at a temperature of 1100 °C based on 200 hours are presented. It was found that the increased resistance of the «alloy–coating composition» to the effects of SOC and scale resistance are shown by coatings applied under constant operation of the inverter and with an increased potential of 70 V.

Keywords: protective coating of the composition SDP-1 + VSDP-13, gradient deposition, sulfide oxide corrosion, scale resistance, negative potential inverter, constant bias voltage, pulse bias voltage

For citation: Gorlov D.S., Chesnokov D.V., Zaklyakova O.V., Cheredinov P.D. The effect of the operating mode of the negative potential source during gradient deposition of the protective coating on the resistance to sulfide oxide corrosion and scale resistance. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-90-100.

Введение

В настоящее время продление ресурса рабочих лопаток турбины газотурбинного двигателя, работающих в условиях агрессивного воздействия сульфидно-оксидной и газовой коррозии, является актуальной задачей авиационного материаловедения [1, 2].

Наиболее действенный способ продления ресурса заключается в нанесении на трактовую поверхность лопатки из жаропрочного никелевого сплава защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для защиты от газовой коррозии при температуре до 1050 °С и от сульфидно-оксидной коррозии (СОК) при температуре до 950 °С [3–10].

Данный тип покрытия разработан как альтернатива хорошо зарекомендовавшему себя конденсированному покрытию марки СДП-6 для защиты лопаток газоперекачивающих агрегатов от воздействия СОК [11].

Для повышения защитных свойств покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 исследованы новые режимы напыления и предложено наносить никелевый подслоя на начальной стадии при сниженной величине тока для формирования более мелкой капельной фазы с последующим градиентным ростом энергии распыления для дальнейшего увеличения размера этой фазы и сокращения времени осаждения. Поставлена задача – исследовать влияние постоянного или импульсного режима действия инвертора отрицательного потенциала при градиентном осаждении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, а также повышенного напряжения на стойкость к воздействию СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов и окалиностойкость при температуре 1100 °С на базе 200 ч [12, 13].

Осаждение защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 при заданных условиях эксперимента можно осуществлять на промышленных ионно-плазменных установках (ИПУ) разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Преимуществом данных установок является качественное нанесение защитных и функциональных покрытий по заданной управляющей программе без участия оператора. Необходимый минимальный контроль за процессом нанесения оператор осуществляет с помощью экрана монитора, наблюдая со стороны за действиями управляющей программы. Уникальность получаемого защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 заложена в основу легирования катодов для распыления и в технологический прием при его формировании, такой как варьирование параметрами инвертора отрицательного потенциала для управления концентрацией легирующих элементов в структуре [14, 15].

В представленной работе показано, что с использованием серийных инверторов отрицательного потенциала, а также инверторов с расширенным функционалом для действия второго электрического контура, можно управлять энергией ионов материала покрытия для повышения защитных свойств к воздействию СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов и окалиностойкости при температуре 1100 °С на базе 200 ч. Установлено, что повышенную стойкость системы «сплав–покрытие» к воздействию СОК и газовой коррозии имеют покрытия, нанесенные при постоянном режиме действия инвертора отрицательного потенциала относительно импульсного. Возрастание отрицательного потенциала, используемого в постоянном режиме при осаждении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, оказывает положительное влияние при сопротивлении воздействию СОК и на окалиностойкость.

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

Материалы и методы

Для определения влияния постоянного или импульсного режима действия инвертора отрицательного потенциала при градиентном нанесении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 и повышенного напряжения на стойкость к воздействию СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов и окалинстойкость при температуре 1100 °С на базе 200 ч, проведена садка, отличающаяся от серийной технологии осаждения градиентным началом напыления. Это необходимо для получения структурных составляющих малых размеров с последующим ростом тока вакуумной дуги и размеров капельной фазы, а также для использования при осаждении возможности инверторов отрицательного потенциала регулировать напряжение на изделиях до 70 В в постоянном или импульсном режиме, тем самым управляя концентрацией легирующих элементов в конденсате многокомпонентной плазмы.

В качестве имитации изделия изготовлены образцы-свидетели из жаропрочного никелевого сплава марки ВЖ172 прямоугольной формы с максимальными габаритами 3×20×230 мм для испытания на окалинстойкость при температуре 1100 °С и круглые (Ø25×2 мм) из сплава марки ВЖЛ21-ВИ для испытания на стойкость к воздействию СОК при температуре 950 °С.

Осаждение защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 проводили на промышленной установке для напыления с ассистированным осаждением МАП-3 (далее – ИПУ МАП-3), внешний вид которой представлен на рис. 1. Установка оснащена двумя инверторами отрицательного потенциала со встроенными ключами дугогашения – стандартным, работающим при постоянном режиме при напряжении до 450 В, и модернизированным, работающим при постоянном и импульсном режимах при напряжении до 1000 В. Параметры импульсного режима: ширина импульсов 400 мс, ширина импульсов в серии после поджига 20 мс, количество импульсов поджига 3 мс.



Рис. 1. Внешний вид установки МАП-3 для ионно-плазменного напыления с ассистированным осаждением

Подготовка поверхности образцов перед осаждением защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 состояла из операций, ничем не отличающихся от серийной операции: обезжиривание, сушка, обдувка электрокорундом, промывка, сушка.

После этапа подготовки поверхности образцы-свидетели размещали в технологической оснастке и устанавливали в рабочей камере ИПУ МАП-3, в которой для

качественного действия инвертора отрицательного потенциала размещали цилиндры для увеличения ионного тока.

Далее проводили нанесение защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 по серийной технологии: с градиентным началом напыления при действии инверторов отрицательного потенциала со встроенными ключами дугогашения в постоянном и в постоянном и импульсном режимах, а также при повышенном напряжении 70 В для увеличения концентрации хрома в конденсате. Градиентное начало напыления осуществляли при токе вакуумной дуги 500 А и заканчивали при 700 А в течение 10 мин, тем самым управляя размерами структурных составляющих конденсата. Параметры инверторов отрицательного потенциала соответствовали серийным. Особая составляющая – действие инверторов отрицательного потенциала разных производителей, в одном из которых реализован импульсный режим работы с частотой до 40 кГц. Варианты нанесенных защитных покрытий композиции СДП-1 + ВСДП-13 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Варианты нанесенных защитных покрытий композиции СДП-1 + ВСДП-13

Условный номер образца	Вариант нанесения	Инвертор отрицательного потенциала	Режим нанесения
1	Градиентное	Стандартный	Постоянный
2	Градиентное с напряжением 70 В		
3	Градиентное	Модернизированный	Постоянный
4	Градиентное с напряжением 70 В		
5	Градиентное		Импульсный
6	Градиентное с напряжением 70 В		

Сравнительные испытания образцов из сплава марки ВЖЛ21-ВИ с различными вариантами нанесения защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 на стойкость к СОК осуществляли в соответствии с ММ 1.2.083–2008 (первый метод) при температуре 950 °С на базе 30 циклов.

Окалиностойкость образцов из никелевого жаропрочного сплава марки ВЖ172 с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13 при температуре 1100 °С с выдержкой 200 ч относительно различных вариантов использования инверторов отрицательного потенциала осуществляли согласно ГОСТ 6130–71 в муфельной атмосферной печи. Следует отметить, что для сравнительных испытаний выбрали образцы сплава марки ВЖ172 с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13, но с незащищенными торцами из-за того, что часть образца использовалась при изготовлении микрошлифов для изучения структуры после нанесения без воздействия агрессивных факторов.

Металлографические исследования образцов-свидетелей из сплавов марок ВЖЛ21-ВИ и ВЖ171 с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенным по различным режимам, после испытаний на стойкость к воздействию СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов и на окалиностойкость при температуре 1100 °С с выдержкой 200 ч проводили на инвертируемом оптическом микроскопе с системой анализа изображения при увеличении $\times 500$.

Результаты и обсуждение

Цель данной работы – изучение действия импульсного режима инвертора отрицательного потенциала в отличие от постоянного при осаждении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, а также влияния повышенного напряжения – до 70 В.

В данной работе не использовали возможности ассистированного осаждения из-за технологии нанесения защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 с финишной стадией формирования окончательной структуры – вакуумным отжигом, который нивелирует все первичные изменения структуры при осаждении.

Для исследования влияния технологических особенностей действия источников отрицательного потенциала на стойкость к воздействию СОК при температуре 950 °С применяли достаточно жесткую, но информативную сравнительную методику с использованием печей. В качестве поражающей коррозионной среды в большинстве исследований работ при таких условиях экспериментов используют смесь солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. Перед сравнительными испытаниями образцы обезжиривали органическим растворителем (ацетоном) и взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г.

Оценку стойкости образцов с шестью вариантами нанесенного покрытия (табл. 1) к СОК проводили по удельному изменению массы и скорости коррозии. Для определения кинетики процесса СОК через каждые 5 циклов испытаний образцы взвешивали. Перед взвешиванием с целью растворения остатков солей образцы промывали в горячей и холодной воде (с использованием ультразвуковой установки), протирали волосяной щеткой, промывали и сушили.

Внешний вид образцов после сравнительных испытаний на СОК показан на рис. 2.

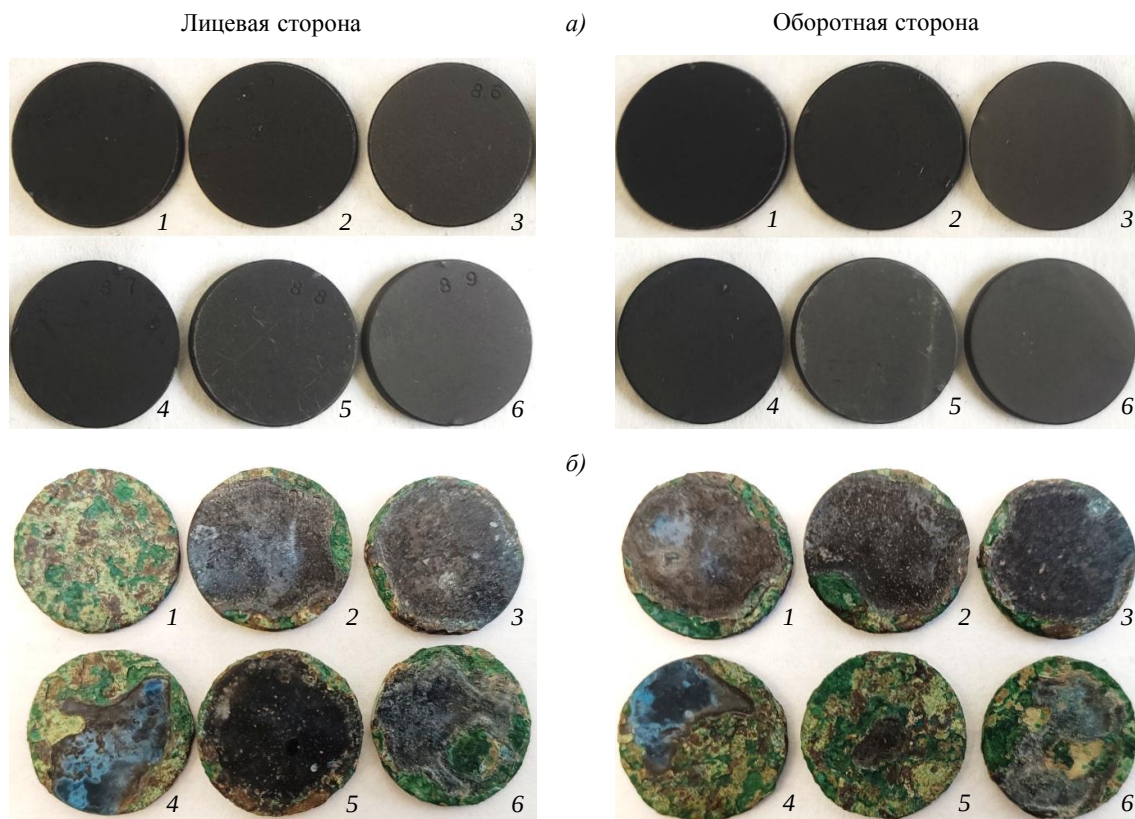


Рис. 2. Внешний вид образцов 1–6 (табл. 1) до (а) и после 30 циклов (б) сравнительных испытаний на стойкость к СОК при температуре 950 °С

Видно, что до начала испытаний на СОК все нанесенные варианты защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 имеют равномерный темно-серый цвет от шлаков, вышедших на поверхность после диффузионного отжига (рис. 2, а). После 30 циклов испытаний (рис. 2, б) внешний вид образцов с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенным по различным вариантам, достаточно сильно изменился. На поверхности видны следы оксида хрома темно- и светло-зеленого цвета. Наименьшее количество повреждений на поверхности наблюдается на варианте (образец 3) защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенного при градиентном осаждении при постоянном режиме работы модернизированного инвертора отрицательного потенциала.

Для подтверждения визуального анализа результатов сравнительных испытаний на СОК проведены измерения удельного изменения массы и скорости коррозии (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты сравнительных испытаний образцов на стойкость к СОК
при температуре 950 °С на базе 30 циклов**

Условный номер образца	Варианты нанесения	Инвертор отрицательного потенциала	Режим нанесения	Удельное изменение массы, г/м ²	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
1	Градиентное	Стандартный	Постоянный	–863,60	28,8
2	Градиентное с напряжением 70 В			–321,82	10,7
3	Градиентное	Модернизированный	Постоянный	–236,96	7,9
4	Градиентное с напряжением 70 В			–890,02	29,7
5	Градиентное		Импульсный	–748,39	24,9
6	Градиентное с напряжением 70 В			–530,65	17,7

Из данных табл. 2 следует, что минимальное удельное изменение массы показал образец 3 из сплава ВЖЛ21-ВИ с нанесенным градиентным защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного источника отрицательного потенциала в постоянном режиме (–236,96 г/м²), соответственно, минимальна и скорость коррозии 7,9 г/(м²·ч). Далее по величине снижения степени защиты от СОК следует градиентное нанесение (образец 2) при помощи стандартного инвертора отрицательного потенциала с повышенным напряжением 70 В при постоянном режиме: –321,82 г/м² и 10,7 г/(м²·ч) соответственно. Затем можно отметить вариант (образец 6), полученный при градиентном нанесении с повышенным напряжением при работе модернизированного инвертора отрицательного потенциала в импульсном режиме: соответственно –530,65 г/м² и 17,7 г/(м²·ч).

Характер повреждения структуры покрытий после проведения сравнительных испытаний на СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов оценивали по микрошлифам, изготовленным из образцов. Микроструктура образца из сплава ВЖЛ21-ВИ с нанесенным градиентным защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного инвертора отрицательного потенциала в постоянном режиме после проведения испытаний на СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов представлена на рис. 3.



Рис. 3. Микроструктура образца из сплава ВЖЛ21-ВИ с нанесенным градиентным защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного инвертора отрицательного потенциала в постоянном режиме после проведения испытаний на СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов

На микроструктуре хорошо видна равномерная коррозия нанесенного градиентного защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного инвертора отрицательного потенциала в постоянном режиме после проведения испытаний на СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов, проникнувшая приблизительно на 2/3 толщины покрытия. Дальнейшего проникновения коррозии не обнаружено.

Композиционное покрытие СДП-1 + ВСДП-13, нанесенное на жаропрочные никелевые сплавы, помимо защиты от СОК при температуре 950 °С способно обеспечить окислостойкость сплавов. Для исследования данных свойств проведены сравнительные испытания на жаростойкость при температуре 1100 °С с забросом температуры до 1150 °С для выявления наиболее эффективного варианта покрытия. Продолжительность экспозиции составила 200 ч, далее построены временные зависимости удельного изменения массы образцов из сплава марки ВЖ172 с защитными покрытиями композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенными по различным вариантам, которые представлены на рис. 4.

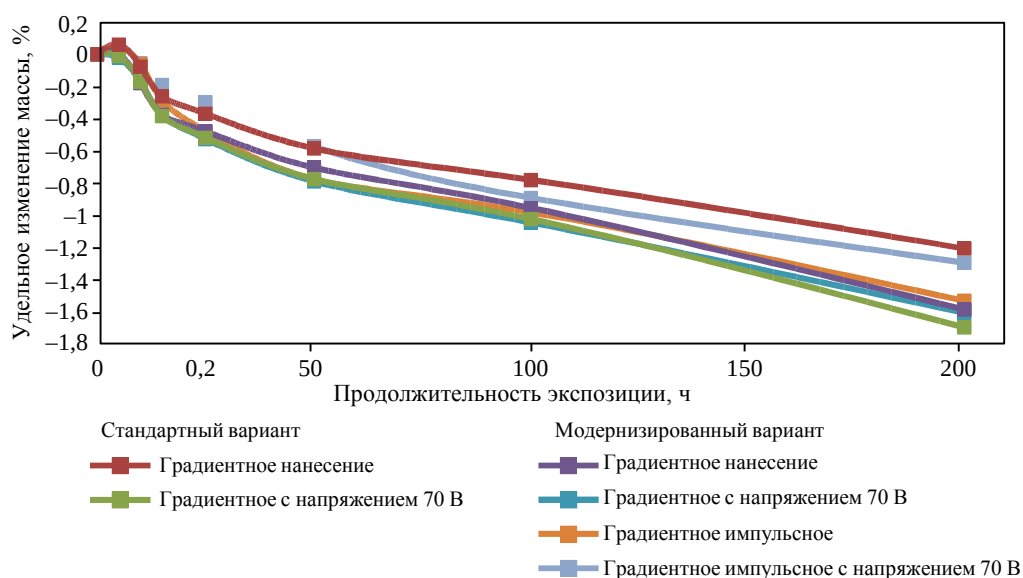


Рис. 4. Временные зависимости удельного изменения массы образцов из сплава марки ВЖ172 с защитными покрытиями композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенными по различным вариантам

Таким образом, все варианты с технологическими приемами при осаждении (градиентное нанесение, постоянный или импульсный режим действия инвертора отрицательного потенциала, повышенное напряжение для увеличения содержания хрома в конденсате покрытия) показали очень близкие результаты по окислостойкости. Однако можно выделить самый лучший вариант градиентного нанесения защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 – это действие стандартного инвертора отрицательного потенциала без повышенного напряжения. Далее следует вариант градиентного нанесения при действии модернизированного инвертора отрицательного потенциала в импульсном режиме с повышенным напряжением 70 В. Такие результаты получены с учетом незащищенных торцов образцов.

Для понимания картины происходящих процессов в структуре защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 после проведения сравнительных испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С на базе 200 ч изготовлены микрошлифы. На рис. 5 представлена микроструктура образца сплава марки ВЖ172 с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенным при градиентном осаждении с действием стандартного инвертора отрицательного потенциала без повышенного напряжения.

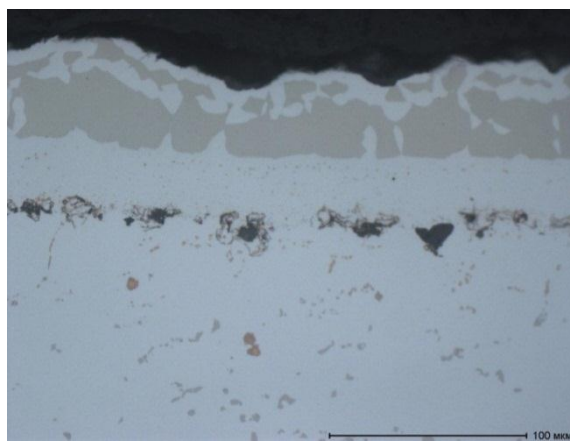


Рис. 5. Микроструктура образца сплава марки ВЖ172 с защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13, нанесенным при градиентном осаждении с действием стандартного инвертора отрицательного потенциала без повышенного напряжения

На микроструктуре четко видна граница соприкосновения сплава с покрытием с темными точками – это, по-видимому, пористость Киркиндалла, полученная в результате значительного превышения концентрации алюминия. Данная картина свидетельствует о том, что не следует слишком сильно легировать нижний никелевый подслои алюминием. При напылении верхнего слоя на основе алюминия необходимо учитывать соотношение толщин никелевого и алюминиевого слоев. В верхней части защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 хорошо виден слой с темными зонами – это фаза NiAl , а в средней части наблюдается небольшое скопление нитридов.

Заключения

Показано, что с использованием серийных инверторов отрицательного потенциала, а также инверторов с расширенным функционалом для действия второго электрического контура возможно управлять энергией ионов многокомпонентной плазмы для повышения сопротивления воздействию СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов и окислостойкости при температуре 1100 °С на базе 200 ч. Установлено, что повышенную стойкость образования «сплав–покрытие» к

воздействию СОК и окалиностойкость показывают покрытия, нанесенные при постоянном режиме действия инвертора отрицательного потенциала по сравнению с импульсным. Повышение напряжения смещения, работающего в постоянном режиме при осаждении защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13, оказывает положительное влияние на сопротивление воздействию СОК и окалиностойкость.

Основой эксперимента, отличающегося от серийной технологии осаждения, являлось градиентное начало нанесения покрытия для получения малой капельной фазы с последующим ростом тока вакуумной дуги и, как следствие, ростом размеров капельной фазы, а также использование при осаждении возможности инвертора отрицательного потенциала регулировать напряжение на изделиях до 70 В в постоянном или импульсном режимах, тем самым управляя концентрацией легирующих элементов в конденсате многокомпонентной плазмы.

По результатам сравнительных испытаний на СОК при температуре 950 °С на базе 30 циклов установлено, что минимальное удельное изменение массы показал образец из сплава ВЖЛ21-ВИ с нанесенным градиентным защитным покрытием композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного источника отрицательного потенциала в постоянном режиме ($-236,96 \text{ г/м}^2$), минимальна также и скорость коррозии $7,9 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$.

После проведения испытаний на СОК при температуре 950° С на базе 30 циклов коррозионные повреждения нанесенного градиентного защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 при действии модернизированного инвертора отрицательного потенциала в постоянном режиме проникли до середины толщины покрытия без дальнейшего развития до материала подложки.

Данные сравнительных испытаний на окалиностойкость при температуре 1100 °С на базе 200 ч показывают, что все варианты с технологическими приемами при осаждении (градиентное нанесение, постоянный или импульсный режим действия инвертора отрицательного потенциала, повышенное напряжение для увеличения содержания хрома в конденсате покрытия) показали очень близкие результаты по окалиностойкости. Самый лучший вариант градиентного нанесения защитного покрытия композиции СДП-1 + ВСДП-13 получен при действии стандартного инвертора отрицательного потенциала без повышенного напряжения.

Список источников

1. ВИАМ 90 лет: Гордимся прошлым, создаем будущее / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2022. С. 97–103.
2. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36–52.
4. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni_3Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
5. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

6. Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А. Обзор перспективных высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлических материалов для производства газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
7. 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: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
8. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1995. № 2. С. 15–18.
9. Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Эффективность двухстадийной ионно-плазменной технологии получения легированных диффузионных алюминидных покрытий на жаропрочных никелевых сплавах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 5. С. 27–32.
10. Заварзин С.В., Оглодков М.С., Чесноков Д.В., Козлов И.А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 3 (109). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.
11. Качанов Е.Б., Тамарин Ю.А. Покрытия для защиты лопаток турбин от сульфидной коррозии // *Технология легких сплавов*. 2005. № 1–4. С. 171–180.
12. Медведев И.М., Никитин Я.Ю., Пузанов А.И., Лаптев А.Б. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 11 (71). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-93-100.
13. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
14. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
15. Будиновский С.А., Ляпин А.А., Бенклян А.С. Опытнo-промышленные ионно-плазменные установки МЭШ-50 и МАП-Р для нанесения защитных покрытий на детали транспортных и энергетических газотурбинных установок // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2021. № 10. С. 1–13. DOI: 10.18698/2308-6033-2021-10-2120.

References

1. *VIAM is 90 years old: We are proud of the past, we create the future*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2022, pp. 97–103.
2. Kablov E.N., Antipov V.V. The role of new-generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10. pp. 907–916.
3. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nickel foundry heat resisting alloys of new generation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 36–52.
4. Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutsкая S.A., Dmitriev N.S. Foundry intermetallic alloy based on Ni₃Al compound for turbine blades gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.
5. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

6. Echin A.B., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhny M.Yu., Surova V.A. Review of perspective high-temperature superalloys based on refractory non-metallic materials for production of gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-30-41.
7. 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: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
8. Muboyadzhyan S.A., Kablov E.N., Budinovskiy S.A. Vacuum-plasma technology for producing protective coatings from complex-alloyed alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1995, no. 2, pp. 15–18.
9. Budinovskiy S.A., Muboyadzhyan S.A. Efficiency of two-stage ion-plasma technology for producing alloyed diffusion aluminide coatings on heat-resistant nickel alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2003, no. 5, pp. 27–32.
10. Zavarzin S.V., Oglokov M.S., Chesnokov D.V., Kozlov I.A. Hot corrosion and protection of materials of gas turbine engines (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.
11. Kachanov E.B., Tamarin Yu.A. Coatings for protection of turbine blades from sulfide corrosion. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2005, no. 1–4, pp. 171–180.
12. Medvedev I.M., Nikitin Ya.Yu., Puzanov A.I., Laptev A.B. Hot corrosion testing methods for high-temperature alloys (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 11 (71), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-93-100.
13. Kosmin A.A., Budinovskiy S.A., Muboyadzhyan S.A. Heat and corrosion resistant coating for working turbine blades from promising high-temperature alloy VZhL21. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
14. Muboyadzhyan S.A., Budinovskiy S.A. Ion-plasma technology: prospective processes, coatings, equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
15. Budinovskiy S.A., Lyapin A.A., Benklyan A.S. Pilot-industrial ion-plasma installations MESH-50 and MAP-R for applying protective coatings to parts of transport and power gas turbine units. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*, 2021, no. 10, pp. 1–13. DOI: 10.18698/2308-6033-2021-10-2120.

Информация об авторах

Горлов Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Заклякова Оксана Викторовна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Черединов Павел Дмитриевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry S. Gorlov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Oksana V. Zaklyakova, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel D. Cheredinov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.07.2024.

The article was submitted 24.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 29.07.2024.

Научная статья

УДК 543.51:669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-101-110

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.Н. Безносюк¹, А.В. Алексеев¹

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

Аннотация. Определены примеси металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и золота в сложнoleгированных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Приведена методика растворения и подготовки пробы к анализу. Спектральные интерференции устранены с помощью реакционно-столкновительной ячейки и методом математической коррекции. Достоверность результатов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подтверждена путем сравнительного анализа с данными, полученными методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, металлы платиновой группы, определение вредных примесей, микроволновая пробоподготовка

Для цитирования: Безносюк А.Н., Алексеев А.В. Определение элементов платиновой группы в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-101-110.

Scientific article

DETERMINATION OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN NICKEL ALLOYS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY METHOD

A.N. Beznosyuk¹, A.V. Alekseev¹

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 determined the impurities of platinum group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) and gold in complex-alloyed nickel alloys using inductively coupled plasma mass spectrometry. The method for dissolving a sample and preparing it for analysis is presented. Spectral interferences are eliminated using a reaction-collision cell and a mathematical correction method. The accuracy of the results was confirmed by comparative analysis with data obtained using high-resolution mass spectrometry with a glow discharge.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, platinum group metals, determination of harmful impurities, microwave sample preparation

For citation: Beznosyuk A.N., Alekseev A.V. Determination of platinum group elements in nickel alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry method. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-101-110.

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы являются одним из наиболее важных материалов современного двигателестроения, из которого производят ответственные узлы и детали газотурбинных двигателей, газоперекачивающих установок [1–4]. Для достижения необходимых и во многом уникальных свойств в состав никелевых сплавов включают множество различных элементов (Cr, Co, Al, Ti, W, Ta, Mo, Nb и т. д.), в том числе металлы платиновой группы [5, 6]. Кроме того, некоторые металлы платиновой группы необходимо определять в жаропрочных никелевых сплавах типа Inconel в виде примесей с содержанием <1 мкг/г, что является чрезвычайно важной задачей для обеспечения производства качественных материалов [7].

Методом спектрального анализа можно определить платину, палладий, золото, родий (в диапазоне содержаний 0,001–0,1 % (по массе)) и иридий (в диапазоне содержаний 0,005–0,1 % (по массе)) [8]. Исследуемый образец помещают в кратер графитового электрода. Металл испаряется в дуге переменного и постоянного токов, в результате чего получают эмиссионные спектры, которые фотографируют на спектрографе. Концентрации определяемых элементов рассчитывают с помощью градуировочных графиков, полученных после анализа стандартных образцов. Данная методика не позволяет определить металлы платиновой группы и золото с содержанием $<0,001$ % (по массе), а также требует наличия градуировочных (стандартных) образцов в виде порошка.

К методам, не требующим длительной и трудоемкой пробоподготовки, относится рентгенофлуоресцентная спектроскопия, основанная на получении и анализе эмиссионных спектров в рентгеновской области. Так, в работе [9] с помощью данного метода в автомобильных катализаторах определены платина, палладий и родий. К недостаткам рентгенофлуоресцентной спектроскопии можно отнести необходимость применения стандартных образцов (которые предварительно должны быть аттестованы другим методом) и недостаточные пределы обнаружения определяемых элементов.

Одним из методов, позволяющих выявить металлы платиновой группы с содержанием <1 мкг/г, является атомно-абсорбционная спектроскопия. В работе [10] приведены результаты определения платины, палладия и родия в объектах окружающей среды. Пробы предварительно растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот, далее растворы помещали в графитовую кювету и проводили электротермическую атомизацию с последующим измерением абсорбции (поглощения) атомами палладия, платины и родия при длине волны 247,6; 266,0 и 343,5 нм соответственно. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определить одновременно только один элемент и отличается трудоемким подбором условий атомизации.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой можно выявить одновременно большое количество элементов в различных материалах с низкими пределами обнаружения [11]. Для пробоподготовки используется микроволновое разложение в смеси кислот. Основным недостатком метода является межэлементное влияние, связанное с наложением сигналов ионов разных элементов (в особенности от полиатомных ионов) с одинаковым соотношением массы и заряда (m/z), что делает анализ образцов сложного состава чрезвычайно трудной задачей. Данную проблему можно решить с помощью использования реакционно-столкновительной ячейки [12], которой оснащены большинство современных масс-спектрометров, и путем проведения математической коррекции [13].

Следует отметить, что описанных недостатков лишена масс-спектрометрия высокого разрешения, позволяющая преодолеть возможные спектральные

интерференции [14]. Однако высокая стоимость оборудования ограничивает применение данного метода.

Цель данной работы – исследование возможности определения элементов платиновой группы и золота в сложнолегированных (легированных Co, W, Ta, Mo, Hf, Zr) никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой путем преодоления спектральных интерференций различными способами и выбора оптимальных условий измерений.

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

Материалы и методы

Аппаратура

Для исследования использован масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполнена автоматическая настройка параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой, заданной производителем:

Расход газа, л/мин:	
плазмообразующего	13,8
вспомогательного	0,80
распылительного	0,96
Скорость перистальтического насоса, мин ⁻¹	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF-генератора, Вт	1400
Количество, ед.:	
каналов на массу	1
сканов в реплике	50
реплик для образца	3
Продолжительность интегрирования, с	0,01
Напряжение, В:	
на экстракторе	164
на фокусной линзе	3,6
Разрешение, а. е. м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

Для настроечного раствора, содержащего Li, In, Ba, Ce, U с концентрацией 1 мкг/дм³, чувствительность составила, имп/с/(мкг/дм³) (не менее): 60000 – ⁷Li, 250000 – ¹¹⁵In, 400000 – ²³⁸U. Уровень оксидных ионов ¹⁴⁰CeO⁺/¹⁴⁰Ce и двухзарядных ионов ¹³⁷Ba²⁺/¹³⁷Ba не превышал 2,0 и 2,5 % соответственно.

Работа реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED и KEDS) позволяет избежать возникновения новых интерференций, которые возникают при использовании реакционноспособных газов, что позволяет анализировать образцы со сложной матрицей и переменным составом [12]. Проведена первичная настройка работы реакционно-столкновительной ячейки по встроенной в программное обеспечение прибора процедуре. При этом напряжение на

входе в квадруполь «Pole Bias» и выходе из ячейки «CCT Bias» Bias» составило 18 и 21 В соответственно. Расход гелия через ячейку подобран вручную, для режима работы KED составил 5,5 мл/мин, при этом достигнуто влияние оксидных ионов $^{140}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce} = 0,2\%$. Для режима работы KEDS расход гелия через ячейку составил 8,3 мл/мин при нулевом сигнале CeO^+ . Таким образом, в экспериментах использовали три режима работы масс-спектрометра: стандартный режим без применения реакционно-столкновительной ячейки (STD) и два режима с использованием ячейки (KED и KEDS), отличающиеся уровнем расхода гелия.

Пробы растворяли с помощью системы микроволновой пробоподготовки с тефлоновыми автоклавами объемом 100 см³. Для сравнительных испытаний использовали масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в источнике тлеющего разряда.

Реагенты и объекты исследования

Для растворения проб использовали азотную кислоту (особо чистую), очищенную с помощью системы перегонки без кипения, и плавиковую кислоту (особо чистую) с концентрацией 40 % (по массе). В качестве растворителя применяли деионизованную воду (сопротивление $\geq 18,2$ МОм). В качестве внутреннего стандарта, который вводили вручную, использовали раствор индия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленный из стандартных растворов с концентрацией 1 г/л. При построении градуировочных графиков для аналитического определения использовали стандартные растворы рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и золота с концентрацией 1 мг/л.

Объектом анализа выбран жаропрочный никелевый сплав, легированный кобальтом, вольфрамом, танталом, молибденом, гафнием и цирконием. В качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного газа использовали аргон с чистотой 99,998 %, а в качестве газа реакционно-столкновительной ячейки – гелий с чистотой 99,999 %.

Пробоподготовка образцов

Образцы никелевого сплава массой по 0,5 г (четыре параллельные пробы) растворяли в 20 мл воды, 8 мл HNO_3 и 2 мл HF . Вода необходима для лучшего растворения получаемых в процессе разложения солей, а также для равномерного распределения микроволновой мощности. Сначала к образцу добавили воду, далее плавиковую кислоту и затем азотную кислоту. Автоклавы нагревали в микроволновой системе до температуры 160 °С в течение 20 мин, затем еще 20 мин поддерживали температуру 160 °С. Максимальная мощность нагрева задана из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление – не более 20 ат (2 МПа). Полученный раствор довели до объема 100 мл и разбавили до концентрации 0,5 г/л по матрице, далее использовали непосредственно для измерения.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации элемента использовали метод добавок, при котором известные содержания определяемых элементов вводят как добавки непосредственно в анализируемый образец. Внутренний стандарт применяли для коррекции дрейфа сигнала при измерении и устранения матричного влияния компонентов основы на интенсивность сигналов определяемых элементов. Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлена большая часть (за исключением самых малораспространенных (<1 %)) изотопов определяемых элементов с возможными спектральными интерференциями (наложениями) от одноатомных и полиатомных ионов легирующих элементов, никеля и аргона (приведены мешающие ионы только с самыми распространенными изотопами элементов) [15].

Таблица 1

Изотопы определяемых элементов и их основные интерференции

Определяемый элемент	Изотоп*	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы
Ru	⁹⁶ Ru	5,52	⁹⁶ Zr ⁺ , ⁹⁶ Mo ⁺
	⁹⁸ Ru	1,87	⁹⁸ Mo ⁺ , ⁵⁸ Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	⁹⁹ Ru	12,76	⁵⁹ Co ⁴⁰ Ar ⁺⁶² , ⁹⁸ MoH ⁺
	¹⁰⁰ Ru	12,60	¹⁰⁰ Mo ⁺ , ⁶⁰ Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰¹ Ru	17,06	⁶¹ Ni ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁶⁴ Ni ³⁷ Cl ⁺
	¹⁰² Ru	31,55	¹⁰² Pd ⁺ , ⁶² Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰⁴ Ru	18,62	¹⁰⁴ Pd ⁺ , ⁶⁴ Ni ⁴⁰ Ar ⁺
Pd	¹⁰² Pd	1,02	¹⁰² Ru ⁺ , ⁶² Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰⁴ Pd	11,14	¹⁰⁴ Ru ⁺ , ⁶⁴ Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰⁵ Pd	22,33	⁶⁵ Cu ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰⁶ Pd	27,33	⁹⁰ Zr ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁶ Zn ⁴⁰ Ar ⁺
	¹⁰⁸ Pd	26,46	⁹² Zr ¹⁶ O ⁺ , ⁹² Mo ¹⁶ O ⁺
	¹¹⁰ Pd	11,72	⁹⁴ Zr ¹⁶ O ⁺ , ⁹⁴ Mo ¹⁶ O ⁺
Rh	¹⁰³ Rh	100,00	⁶³ Cu ⁴⁰ Ar ⁺
Os	¹⁸⁶ Os	1,59	¹⁸⁶ W ⁺
	¹⁸⁷ Os	1,96	¹⁸⁶ WH ⁺
	¹⁸⁸ Os	13,24	⁹⁶ Mo ⁹⁶ Mo ⁺
	¹⁸⁹ Os	16,15	—
	¹⁹⁰ Os	26,26	¹⁷⁴ Hf ¹⁶ O ⁺
	¹⁹² Os	40,78	¹⁷⁶ Hf ¹⁶ O ⁺
Ir	¹⁹¹ Ir	37,27	¹⁷⁴ Hf ¹⁶ OH ⁺
	¹⁹³ Ir	62,73	¹⁷⁷ Hf ¹⁶ O ⁺
Pt	¹⁹⁴ Pt	32,97	¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ⁺ , ¹⁷⁷ Hf ¹⁶ OH ⁺
	¹⁹⁵ Pt	33,83	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ⁺ , ¹⁷⁸ Hf ¹⁶ OH ⁺
	¹⁹⁶ Pt	25,24	¹⁸⁰ Hf ¹⁶ O ⁺ , ¹⁸⁰ W ¹⁶ O ⁺
	¹⁹⁸ Pt	7,16	¹⁸² W ¹⁶ O ⁺ , ¹⁹⁸ Hg ⁺
Au	¹⁹⁷ Au	100,00	¹⁸⁰ Hf ¹⁶ OH ⁺ , ¹⁸¹ Ta ¹⁶ O ⁺

* Полужирным шрифтом выделены изотопы элементов, выбранные для дальнейших исследований.

Наибольшую сложность представляют наложения от одноэлементных ионов (изобарные наложения), поскольку их влияние нельзя устранить с помощью реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по

кинетической энергии (KED и KEDS). Поэтому изотопы, имеющие данные интерференции, исключены из дальнейших исследований. Наиболее предпочтительны изотопы, свободные от наложений полиатомных ионов, содержащих никель с аргоном, поскольку анализ проводится в никелевой матрице и с ионизацией в аргоновой плазме, а также изотопы, имеющие наложения от меньшего количества элементов. Таким образом, для дальнейшей работы выбраны следующие изотопы: ^{99}Ru , ^{105}Pd , ^{103}Rh , ^{189}Os , ^{191}Ir , ^{193}Ir , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{197}Au .

Выбор режима работы масс-спектрометра

На следующем этапе проанализированы растворы легирующих компонентов никелевых сплавов в концентрациях, соответствующих их содержанию в анализируемом материале (табл. 2), с измерением интенсивности сигнала для выбранных масс изотопов (при этом концентрация и состав кислот соответствовали холостому раствору).

Таблица 2

Концентрации легирующих элементов никелевых сплавов в растворах

Элемент	Концентрация в анализируемом растворе, мг/л	Соответствующая концентрация в сплаве, % (по массе)
Co	50	10
W	35	7
Ta	20	4
Mo	10	2
Hf	10	2
Zr	5	1

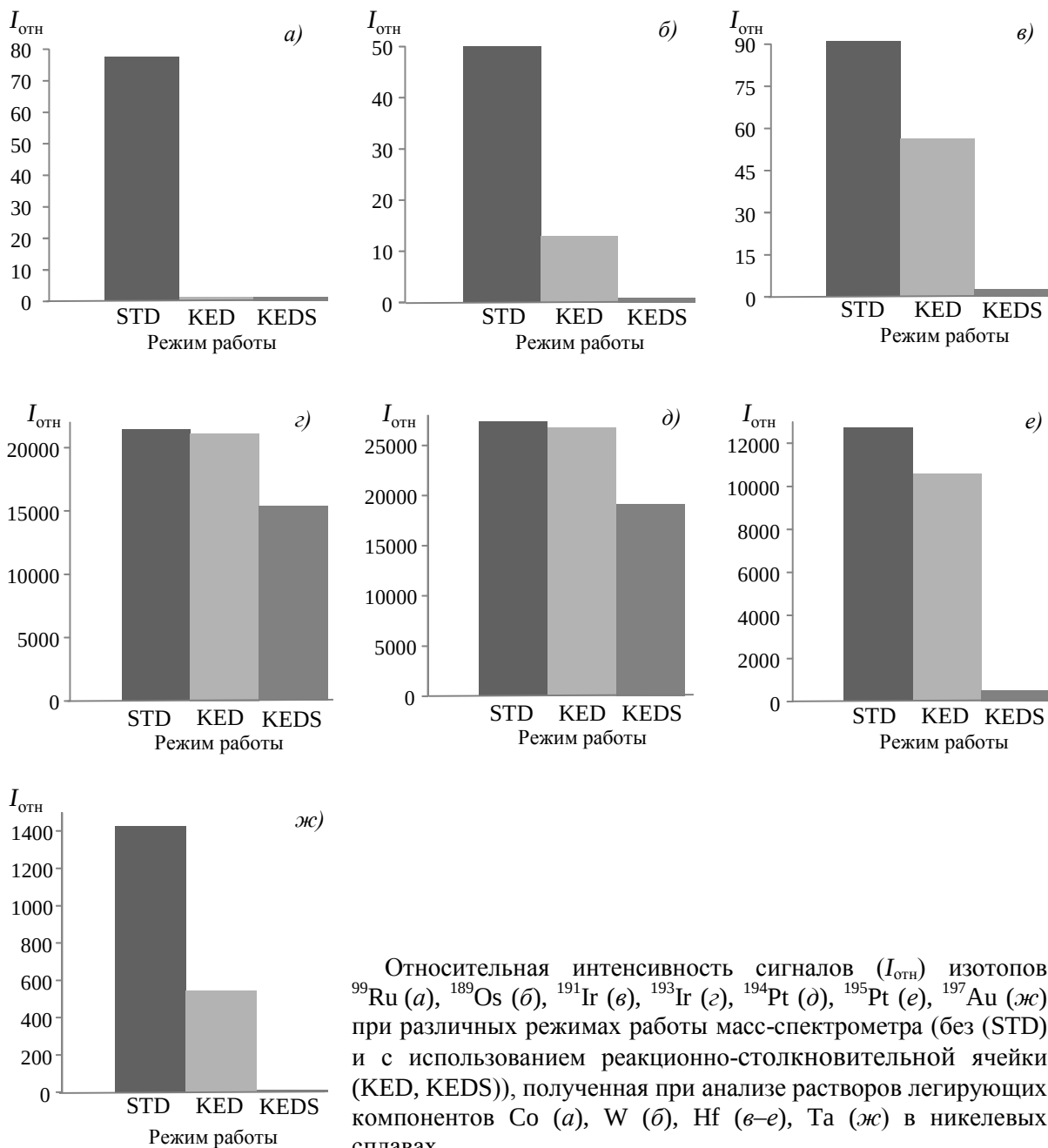
Для оценки мешающего влияния легирующих элементов определяли относительную интенсивность:

$$I_{\text{отн}} = I_{\text{л}}/I_{\text{ф}},$$

где $I_{\text{л}}$ и $I_{\text{ф}}$ – интенсивности сигнала в растворе легирующего элемента и фонового сигнала (холостого раствора).

Анализ выполняли в режимах STD, KED и KEDS. Как видно из рисунка, мешающий эффект при определении изотопа ^{99}Ru оказывает Co ($I_{\text{отн}} < 80$). Для устранения данного наложения достаточно режима работы KED. Режим работы KEDS также позволяет устранить данный эффект, однако при этом уменьшается чувствительность анализа по сравнению с режимом KED. На определение изотопа ^{189}Os мешающее влияние оказывает W ($I_{\text{отн}} < 50$), наложение устраняется режимом работы KEDS. На определение изотопов ^{191}Ir и ^{193}Ir мешающее влияние оказывает Hf ($I_{\text{отн}} < 90$ и 20000 для ^{191}Ir и ^{193}Ir соответственно). При этом для изотопа ^{191}Ir данный эффект позволяет устранить режим работы KEDS. На определение изотопов платины ^{194}Pt и ^{195}Pt мешающее влияние оказывает Hf ($I_{\text{отн}} < 5000$ и 12000 для ^{194}Pt и ^{195}Pt соответственно), при этом для ^{195}Pt данный эффект позволяет устранить режим работы KEDS. Применение реакционно-столкновительной ячейки при определении изотопов ^{193}Ir и ^{194}Pt не дало положительных результатов. На определение изотопа ^{197}Au мешающее влияние оказывает Ta ($I_{\text{отн}} < 1400$), наложение устраняется режимом работы KEDS.

Таким образом, в ходе дальнейшей работы необходимо использовать изотоп ^{99}Ru в режиме работы KED и изотопы ^{189}Os , ^{191}Ir , ^{195}Pt , ^{197}Au в режиме работы KEDS. На определение ^{105}Pd и ^{103}Rh легирующие элементы не оказывают мешающего влияния, их можно выявить в стандартном режиме STD.



Определение металлов платиновой группы и золота в никелевом сплаве

В образце жаропрочного никелевого сплава, легированного кобальтом, вольфрамом, танталом, молибденом, гафнием и цирконием, определены рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина и золото с использованием подобранных ранее настроек прибора (табл. 3). Для определения платины, помимо режима работы KEDS, также использовали математическую коррекцию. Для этого анализировали

раствор гафния и определяли разницу между интенсивностями сигналов, полученными на массе изотопа ^{195}Pt и при исследовании сплава.

Таблица 3

**Содержание металлов платиновой группы и золота
в никелевом сплаве ($n = 4$, $P = 0,95$)**

Метод анализа	Массовая доля элементов, мкг/г						
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	0,21±0,03	0,15±0,02	0,07±0,01	0,23±0,03	0,29±0,04	0,32±0,04	0,16±0,02
Масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом	0,23±0,02	0,16±0,01	0,06±0,01	0,22±0,02	0,26±0,03	0,34±0,03	0,17±0,01

Для всех элементов подтверждается точность результатов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Результаты анализа, полученные без использования внутренних стандартов, не приведены, так как при этом происходит их сильное завышение по сравнению с аттестованными значениями.

Таким образом, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет точно определить металлы платиновой группы и золото в никелевых сплавах, легированных Co, W, Ta, Mo, Hf, Zr.

Заключения

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет контролировать содержание металлов платиновой группы и золота в никелевом сплаве;
- для определения палладия (изотоп ^{105}Pd) и родия (изотоп ^{103}Rh) можно использовать стандартный режим работы масс-спектрометра (STD); рутения (изотоп ^{99}Ru) – режим KED; осмия (изотоп ^{189}Os), иридия (изотоп ^{191}Ir), платины (изотоп ^{195}Pt) и золота (изотоп ^{197}Au) – режим KEDS;
- для определения платины необходимо проводить математическую коррекцию по мешающему элементу Hf;
- достоверность результатов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подтверждена путем сравнительного анализа с данными, полученными методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Список источников

1. 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: 04.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-11-18.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Мин П.Г., Вадеев В.Е. Разработка и внедрение в серийное производство нового жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ125 для лопаток перспективных авиационных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-3-16.

4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6–16.
5. 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: 04.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
6. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 04.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
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 12228.1–78. Рутений. Метод спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 1–3.
9. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P., Van Grieken R. Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry // Analytical Chemistry. 2007. Vol. 79. No. 16. P. 6383–6389.
10. Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vliessides A.G., Evmiridis N.P. On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion // Talanta. 2008. Vol. 76. P. 635–641.
11. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-X8 и LN-RESIN методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 6. С. 527–536.
12. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 6–9.
13. Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 195–208.
14. Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В. Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 190–201.
15. 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.

References

1. 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 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-11-18.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Min P.G., Vadeev V.E. The development and introduction into serial production of the new superalloy VZhL125 for the advanced aviation engines vanes. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-3-16.
4. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Casting heat-resistant nickel alloys for advanced aviation gas turbine engines. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 2, pp. 6–16.
5. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaew M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 1. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-30-50.
6. 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 04, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
7. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Conformity assessment of new materials using high-level RMs and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
8. State Standard 12228.1–78. *Ruthenium. Spectral analysis method*. Moscow: Publ. House of Standards, 1977, pp. 1–3.
9. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P., Van Grieken R. Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2007, vol. 79, no. 16, pp. 6383–6389.
10. Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vliessides A.G., Evmiridis N.P. On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion. *Talanta*, 2008, vol. 76, pp. 635–641.
11. Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Anosova M.O., Kubrakova I.V. Determination of trace contents of platinum group elements and gold in ultramafic rocks using AG-X8 and LN-RESIN sorbents by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2020, vol. 75, no. 6, pp. 527–536.
12. Leikin A.Yu., Karandashev V.K., Lisovsky S.V., Volkov I.A. Use of a reaction-collision cell for the determination of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2014, vol. 80, no. 5, pp. 6–9.
13. Grebneva-Balyuk O.N., Kubrakova I.V. Determination of platinum group elements in geological objects by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2020, vol. 75, no. 3, pp. 195–208.
14. Menshikov V.I., Vlasova V.N., Lozhkin V.I., Sokolnikova Yu.V. Determination of platinum group elements in rocks by ICP-MS with external calibration after separation of matrix elements on the KU-2-8 cation exchanger. *Analytics and Control*. 2016, vol. 20, no. 3, pp. 190–201.
15. Pupyshev A.A., Epova E.N. Spectral interference of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Analitika i kontrol*, 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335–369.

Информация об авторах

Безносюк Анастасия Николаевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Алексеев Андрей Владимирович, старший научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anastasia N. Beznosyuk, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Andrey V. Alekseev, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.07.2024.
The article was submitted 04.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 12.07.2024.

Научная статья

УДК 669.018.44:669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-111-120

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

С.Ю. Шорстов¹, Н.С. Дмитриев¹, М.Г. Размахов¹, Н.С. Скуридина¹

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

Аннотация. Предложен подход к оценке плотности твердых материалов при повышенных температурах, основанный на измерении температурного коэффициента линейного расширения. Проведены измерения металлопорошковых композиций сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159. Установлены температурные зависимости плотности исследуемых порошков в интервале температур от 200 до 1100 °С и проведена оценка корректности полученных результатов. Показаны особенности проведения эксперимента, а также рассмотрены преимущества и недостатки предложенного метода измерения.

Ключевые слова: металлопорошковые композиции, гранулометрический состав, жаропрочные никелевые сплавы, центробежное распыление литых заготовок, температурный коэффициент линейного расширения, теплофизические свойства, насыпная плотность, истинная плотность

Для цитирования: Шорстов С.Ю., Дмитриев Н.С., Размахов М.Г., Скуридина Н.С. Методические особенности исследования плотности металлопорошковых композиций при повышенной температуре // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-111-120.

Scientific article

METHODOLOGICAL FEATURES OF STUDYING THE DENSITY OF METAL POWDER COMPOSITIONS AT HIGH TEMPERATURE

S.Yu. Shorstov¹, N.S. Dmitriev¹, M.G. Razmakhov¹, N.S. Skuridina¹

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

Abstract. This paper proposes an approach to estimating the density of solid materials at elevated temperatures, based on measuring the temperature coefficient of linear expansion. Measurements of metal powder compositions of alloys EP741NP, VZh178P and VZh159 were carried out. The temperature dependences of the density of the powders under study were established in the temperature range from 200 to 1100 °C and the correctness of the results obtained was assessed. The features of the experiment are shown, and the advantages and disadvantages of the proposed measurement method are considered.

Keywords: metal powder compositions, granulometric composition, heat-resistant nickel alloys, centrifugal spraying of cast blanks, temperature coefficient of linear expansion, thermophysical properties, bulk density, true density

For citation: Shorstov S.Yu., Dmitriev N.S., Razmakhov M.G., Skuridina N.S. Methodological features of studying the density of metal powder compositions at high temperature. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-111-120.

Введение

Для повышения эффективности современных летательных аппаратов необходимо непрерывное развитие в области авиационного материаловедения. Одной из главных задач в современном отечественном и мировом авиастроении является повышение экономических показателей производства при сохранении высоких требований к ресурсу и надежности авиационной техники [1–3]. Данная тенденция способствовала распространению методов порошковой металлургии, которые не только повышают экономическую эффективность производства, но и позволяют обеспечивать высокую химическую и структурную однородность по всему объему изделий [4–6].

В отечественной практике металлургия гранул активно используется при изготовлении целого ряда деталей газотурбинных двигателей (ГТД), таких как диски, лабиринты, турбинные валы из жаропрочных никелевых сплавов. Наиболее распространенным способом изготовления данных заготовок в России является технология, включающая производство гранул методом плазменной плавки и центробежного распыления литых быстровращающихся заготовок (PREP), заполнение ими сложноконтурных капсул и последующее горячее изостатическое прессование (ГИП). Не меньшую актуальность в данной области имеют и методы селективного лазерного спекания (СЛС). Производство изделий данными методами с повышенными механическими и жаропрочными характеристиками, а также сопротивлением усталости требует высоких технологических свойств исходных гранул. Наряду с такими характеристиками порошков, как гранулометрический состав, пористость и сферичность частиц, содержание кислорода, степень газонасыщенности, содержание неметаллических включений, одним из ключевых свойств является насыпная и пикнометрическая плотность [7–10].

Показатели плотности порошка напрямую влияют на компактируемость материала в процессе ГИП и его последующие механические характеристики. В ряде работ [11–13] рассмотрено влияние технологических свойств гранул на особенности разработки режимов изготовления деталей и на конечные характеристики изделия. Как правило, при изготовлении деталей вышеприведенным способом во внимание принимаются показатели насыпной и пикнометрической плотности гранул при комнатной температуре. При этом с учетом высоких температур проведения ГИП и важности процесса засыпки и уплотнения гранул в капсулы, большой научный и практический интерес в данной области представляет кинетика изменения плотности порошка в процессе нагрева.

Методы определения плотности при комнатной температуре материалов различного класса, в том числе и порошковых композиций, достаточно хорошо изучены и отработаны [14–17]. Однако экспериментальные исследования плотности твердых веществ при повышенных температурах и описание методологии подобных измерений не имеют широкого распространения в научно-технической литературе.

В данной работе предложен метод оценки зависимости плотности металлических порошков от температуры за счет изменения объема при тепловом расширении.

Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали образцы порошков жаропрочных никелевых сплавов, изготовленные методом центробежного распыления литых заготовок:

- порошок сплава ЭП741НП системы Ni–Co–Cr–W–Al–Mo–Nb–Ti–C; фракция – $100\div+50$ мкм [18];
- порошок сплава ВЖ178П системы Ni–Co–Cr–W–Al–Mo–Nb–Ti–Ta–Hf–C; фракция – $100\div+50$ мкм [9];
- порошок сплава ВЖ159 системы Ni–Cr–Mo–Nb–Al; фракция – $150\div+40$ мкм [19].

Исследование температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) осуществляли на горизонтальном dilatометре с использованием специального корундового приспособления для измерения порошков. Предварительно прибор откалиброван с применением приспособления для измерения порошков для получения наиболее корректных результатов. Измерения выполняли в интервале температур от 200 до 1100 °С со скоростью нагрева 5 К/мин, в атмосфере аргона с динамическим потоком 50 мл/мин.

Термогравиметрический анализ образцов осуществляли на приборе синхронного термического анализа. Измерения выполняли в интервале температур от 50 до 1200 °С со скоростью нагрева 5 К/мин, в атмосфере аргона с динамическим потоком 50 мл/мин. Образцы отбирали в виде навески 10 мг и размещали в корундовом тигле.

Измерения истинной плотности образцов осуществляли на газовом пикнометре в среде гелия. Прибор калибровали для ячейки объемом 10,8 см³ с использованием малой калибровочной сферы объемом 7,0699 см³.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20].

Результаты и обсуждение

Оценка изменения плотности твердого материала с изменением объема при нагревании (охлаждении) основана на использовании ТКЛР материала.

Исходя из определения среднего значения ТКЛР при известных значениях относительного удлинения $\Delta L/L_0$, установить объем образца V_{T_i} при температуре T_i можно из выражения

$$V_{T_i} = \{L_0 [1 + \bar{\alpha} (T_i - T_0)]\}^3, \quad (1)$$

где $\bar{\alpha}$ – среднее значение ТКЛР в диапазоне температур от T_0 до T_i , К⁻¹; L_0 – длина образца при начальной температуре, м.

Физическая связь между зависимостью плотности от температуры материала и ТКЛР может быть описана математическим выражением (2), из которого по измеренной плотности при начальной температуре T_0 и измеренным (или известным) средним значениям ТКЛР в диапазоне температур от T_0 до T_i рассчитывают значение плотности при температуре T_i :

$$\rho_{T_i} = \frac{\rho_0 (L_0)^3}{\{L_0 [1 + \bar{\alpha} (T_i - T_0)]\}^3} = \frac{\rho_0}{[1 + \bar{\alpha} (T_i - T_0)]^3}, \quad (2)$$

где ρ_0 и ρ_{T_i} – исходная плотность образца материала при температуре T_0 и плотность при температуре T_i , кг/м³.

При расчете плотности данным способом следует считать, что изменение объема тела при нагревании (охлаждении) происходит только путем теплового расширения, а не за счет изменения структуры в результате усадки, снятия внутренних напряжений или деструкции вследствие теплового воздействия. Однако в данной работе предполагается оценка изменения плотности в условиях, косвенно имитирующих температурные процессы ГИП порошков в сложноконтурных капсулах, и именно в температурных интервалах усадки данные показатели могут представлять наибольший интерес.

Поэтому расчет плотности будет осуществляться, в том числе, и в температурных диапазонах усадки образцов. О наличии процессов усадки и снятия тепловых напряжений в исследуемых образцах можно судить из анализа температурных зависимостей ТКЛР. В свою очередь, для контроля стабильности массы образцов в исследуемом интервале температур применялся термогравиметрический анализ. Из анализа полученных результатов термогравиметрии установлено, что масса образцов порошков жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159 является стабильной во всем исследуемом интервале температур – от 50 до 1200 °С.

Измерение значений ТКЛР осуществляли с использованием специального приспособления для измерения порошковых материалов – в виде контейнера с подвижными цилиндрическими заглушками (рис. 1).

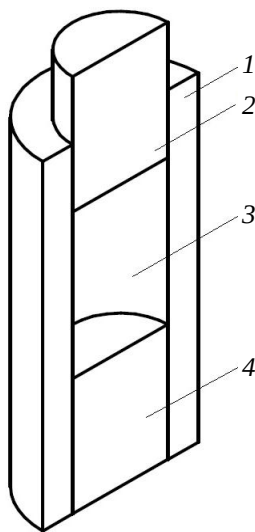


Рис. 1. Специальное приспособление для измерения ТКЛР порошковых материалов: 1 – втулка; 2 – верхняя заглушка; 3 – место размещения образца; 4 – нижняя заглушка

Образцы порошка помещали в измерительную ячейку и уплотняли с помощью верхней заглушки. Перед началом измерения фиксировали массу исследуемых образцов и занимаемый ими объем для дальнейшего расчета исходной плотности. Сила воздействия толкателя дилатометра на верхнюю заглушку специального приспособления в процессе эксперимента составляла 0,2 Н. Результаты измерений ТКЛР образцов из порошков жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159 в интервале температур от 200 до 1100 °С представлены на рис. 2.

Из анализа полученных результатов установлено, что средний ТКЛР всех порошков исследуемых сплавов имеет схожие значения и варьируется в диапазоне от $\sim 16,6 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 23,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Несколько бóльшие показатели среднего ТКЛР можно отметить для образцов порошка из сплава ВЖ159, что объясняется существенным отличием его химического состава от химического состава сплавов ЭП741НП и ВЖ178П. Однако отклонения показателей среднего ТКЛР не столь значительны и составляют порядка 7–10 %. Следует также отметить высокую сходимость полученных температурных зависимостей ТКЛР в рамках выборки измерений для каждого сплава. При этом для каждого порошка установлены различные температурные интервалы процессов усадки:

- для сплава ЭП741НП – от ~ 490 до ~ 690 °С;
- для сплава ВЖ178П – от ~ 500 до ~ 800 °С;
- для сплава ВЖ159 – от ~ 490 до ~ 600 °С и от ~ 890 до ~ 1100 °С.

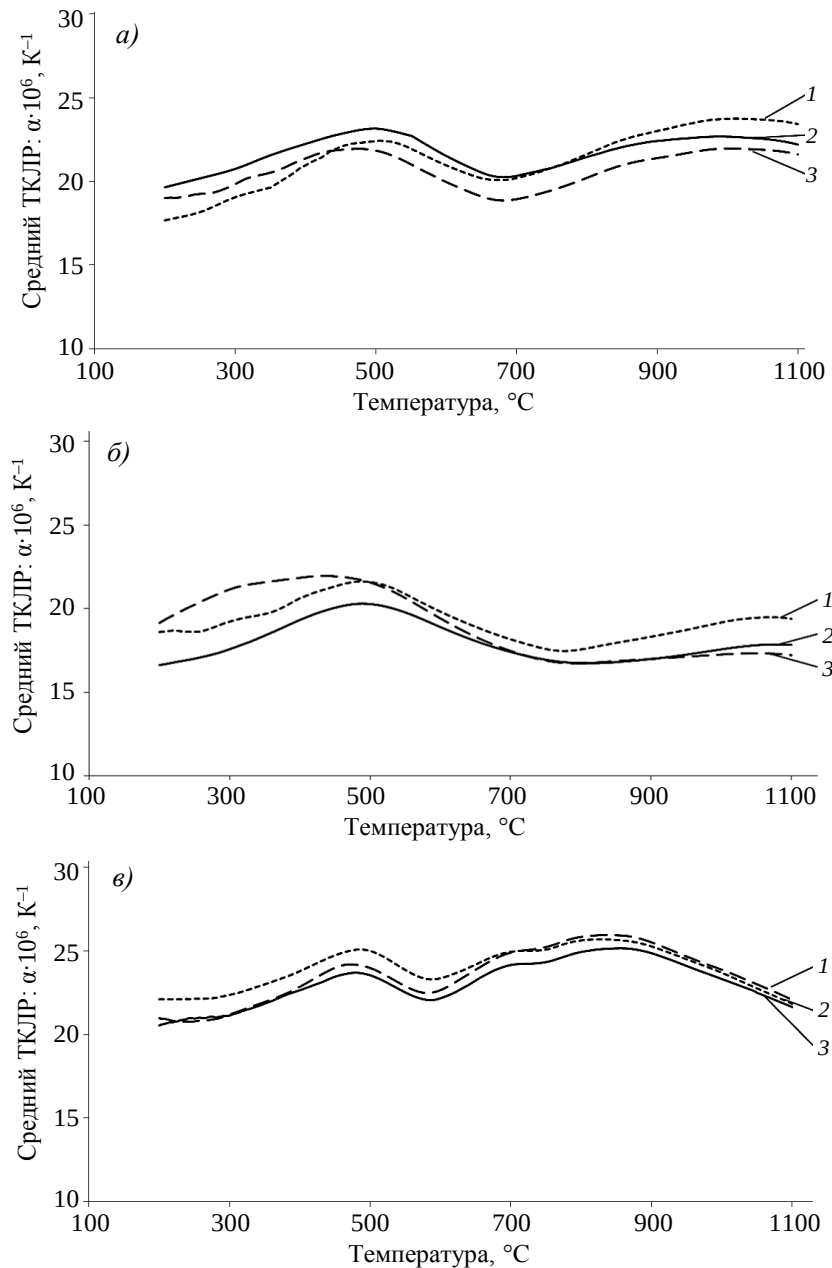


Рис. 2. Зависимость средних значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для образцов (1–3) из порошков жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП (а), ВЖ178П (б) и ВЖ159 (в)

Для дальнейших расчетов плотности образцов при повышенной температуре необходимы значения исходной плотности. Применение данного метода расчета подразумевает использование значений именно кажущейся (объемной) плотности, зафиксированной на момент начала нагрева. В связи с этим измерение массы и объема образца осуществляли после помещения порошка в специальное приспособление для измерения ТКЛР порошковых материалов и его уплотнения. Значения исходной плотности образцов порошков жаропрочных никелевых сплавов представлены в табл. 1.

Для сравнительного анализа полученных результатов проведены измерения насыпной и истинной плотности исследуемых порошков сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159. Полученные результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Исходная плотность образцов порошков
жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159**

Сплав	Условный номер образца	Масса, г	Объем, см ³	Исходная плотность, г/см ³
ЭП741НП	1	1,4217	0,260	5,48
	2	1,5375	0,278	5,52
	3	1,4590	0,264	5,53
ВЖ178П	1	1,4408	0,267	5,40
	2	1,3598	0,253	5,37
	3	1,4025	0,260	5,39
ВЖ159	1	1,4087	0,254	5,54
	2	1,4014	0,257	5,45
	3	1,4545	0,267	5,45

Таблица 2

**Истинная и насыпная плотность образцов порошков
жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159**

Сплав	Условный номер образца	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
ЭП741НП	1	5,26	8,26
	2	5,27	8,26
	3	5,23	8,25
ВЖ178П	1	5,01	8,23
	2	4,99	8,23
	3	5,14	8,23
ВЖ159	1	5,18	8,27
	2	5,18	8,27
	3	5,15	8,27

Измерения среднего ТКЛР металлопорошковых композиций осуществляли с использованием специального приспособления, изменение объема в котором происходит только путем перемещения заглушки в одном направлении и линейно зависит от фиксируемого перемещения. В таком случае выражение (2) для расчета плотности исследуемых образцов должно быть скорректировано:

$$\rho_{T_i} = \frac{\rho_0}{1 + \bar{\alpha}(T_i - T_0)} \quad (3)$$

Дальнейший расчет плотности исследуемых образцов в зависимости от температуры осуществляли исходя из выражения (3). Полученные результаты расчетов представлены в табл. 3.

Результаты расчета плотности образцов порошков сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159 характеризуются схожими (монотонно снижающимися) температурными зависимостями и варьируются в интервале температур от 200 до 1100 °С в следующих диапазонах:

- для сплава ЭП741НП – от 5,51 до ~5,34 г/см³;
- для сплава ВЖ178П – от ~5,38 до ~5,27 г/см³;
- для сплава ВЖ159 – от ~5,52 до ~5,32 г/см³.

Таблица 3

**Плотность образцов порошков жаропрочных никелевых сплавов
ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159 в интервале температур от 200 до 1100 °С**

Температура, °С	Плотность, г/см ³ , порошка сплава								
	ЭП741НП			ВЖ178П			ВЖ159		
200	5,46	5,50	5,51	5,38	5,35	5,37	5,52	5,43	5,43
300	5,45	5,49	5,50	5,37	5,34	5,36	5,51	5,42	5,42
400	5,44	5,47	5,49	5,36	5,33	5,35	5,49	5,40	5,40
500	5,42	5,46	5,47	5,34	5,32	5,33	5,48	5,39	5,39
600	5,41	5,45	5,47	5,34	5,31	5,33	5,47	5,38	5,38
700	5,41	5,44	5,46	5,33	5,31	5,33	5,45	5,36	5,36
800	5,39	5,43	5,44	5,33	5,30	5,32	5,43	5,34	5,35
900	5,37	5,41	5,43	5,31	5,29	5,31	5,42	5,33	5,33
1000	5,36	5,40	5,41	5,30	5,28	5,30	5,41	5,33	5,33
1100	5,34	5,39	5,40	5,29	5,27	5,29	5,41	5,32	5,33

Следует отметить, что полученные данные носят оценочный характер и могут претерпевать значительные изменения в зависимости от степени первоначального уплотнения порошков при измерении ТКЛР и, соответственно, их исходной плотности после размещения в специальном приспособлении. Так, при проведении экспериментов в данной работе исходные значения плотности порошков после уплотнения в специальном приспособлении для измерения ТКЛР значительно отличаются от показателей насыпной плотности, которая является одной из основных характеристик для данного вида материалов при проведении процессов спекания. Такое отклонение значений исходной плотности оказывает существенное влияние на корректность дальнейших расчетов плотности данным методом во всем интервале температур. Однако применение такого подхода вполне позволяет оценить кинетику изменения плотности порошков в процессе термического воздействия и спрогнозировать характер их спекания.

Заключения

Предложен подход к проведению экспериментальных исследований плотности твердых материалов при повышенных температурах. Методика измерения основана на использовании значений ТКЛР материала в исследуемом интервале температур. Выявлены основные недостатки данного подхода при исследовании порошковых материалов в виде контроля степени уплотнения порошков перед началом измерения и, как следствие, сложности корректного определения исходной плотности образца. Тем не менее метод позволяет оценить динамику изменения плотности образцов в процессе нагрева, что является немаловажным фактором при разработке режимов спекания или термообработки порошковых материалов. При этом следует отметить, что недостатки предложенного метода в виде неконтролируемой усадки порошков нивелируются при исследованиях цельнометаллических образцов, имеющих стабильные геометрические размеры.

В данной работе проведены экспериментальные исследования ТКЛР, насыпной и истинной плотности порошков из сплавов ЭП741НП, ВЖ178П и ВЖ159. Установлено, что средние значения ТКЛР порошков сплавов в интервале температур от 200 до 1100 °С варьируются в следующих диапазонах:

- для сплава ЭП741НП – от $\sim 18,8 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 22,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$;
- для сплава ВЖ178П – от $\sim 18,1 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 21,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$;
- для сплава ВЖ159 – от $\sim 21,2 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 25,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Установлены следующие показатели насыпной и истинной плотности исследуемых порошков:

- для сплава ЭП741НП – насыпная плотность $\sim 5,25 \text{ г/см}^3$, истинная плотность $\sim 8,26 \text{ г/см}^3$;

- для сплава ВЖ178П – насыпная плотность $\sim 5,05$ г/см³, истинная плотность $\sim 8,23$ г/см³;
- для сплава ВЖ159 – насыпная плотность $\sim 5,17$ г/см³, истинная плотность $\sim 8,27$ г/см³.

С использованием полученных данных проведены расчеты плотности порошков в диапазоне температур от 200 до 1100 °С. Установлено, что изменение плотности образцов в исследуемом интервале температур характеризуется схожими (монотонно снижающимися) температурными зависимостями и варьируются в следующих диапазонах:

- для сплава ЭП741НП – от 5,51 до $\sim 5,34$ г/см³;
- для сплава ВЖ178П – от $\sim 5,38$ до $\sim 5,27$ г/см³;
- для сплава ВЖ159 – от $\sim 5,52$ до $\sim 5,32$ г/см³.

Полученные в данной работе значения свойств могут использоваться при проектировании и моделировании технологических процессов спекания металлопорошковых композиций и оценке их характеристик.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
2. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. № 12. С. 4–8.
3. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
4. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М., Федоренко Е.А. Разработка новых гранулированных жаропрочных никелевых сплавов для производства дисков и валов авиационных двигателей // Технология легких сплавов. 2010. № 2. С. 34–44.
5. Гарибов Г.С., Гриц Н.М. В.И. Добаткин и металлургия гранул жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. 2015. № 2. С. 34–39.
6. Лошинин Ю.В., Пахомкин С.И., Размахов М.Г. Температуры фазовых превращений и калориметрический анализ порошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.
7. Востриков А.В., Ломберг Б.С., Летников М.Н., Овсепян С.В. Современные жаропрочные деформируемые никелевые сплавы ВИАМ для деталей ГТД // Мат. Всерос. науч.-технич. конф. «Современные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их производства». М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. С. 5–14.
8. Волков А.М., Востриков А.В., Бакрадзе М.М. Принципы создания и особенности легирования гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-2-2.
9. Сухов Д.И., Неруш С.В., Ефимочкин И.Ю., Карачевцев Ф.Н., Богачев И.А. Получение металлматричных композитов на основе сплава ВЖ159 методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-62-72.
10. Мовенко Д.А., Шуртаков С.В. Причины образования микротрещин и снижение плотности их распределения в изделиях из никелевых жаропрочных сплавов, изготовленных методом СЛС (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.
11. Волков А.М., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.

12. Бакрадзе М.М., Волков А.М., Шестакова А.А., Летников М.Н., Бубнов М.В. Особенности измерения размера зерен в дисковом гранулируемом жаропрочном никелевом сплаве, произведенном по различным технологиям // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-1-1.
13. Кошелев В.Я., Гарибов Г.С., Сухов Д.И. Основные закономерности процесса получения гранул жаропрочных сплавов методом плазменного распыления вращающейся заготовки // Технология легких сплавов. 2015. № 3. С. 97–103.
14. Соколовский С.С., Астапович О.С. Выбор метода и средств измерений плотности пористых композиционных материалов с открытыми порами // 12-я Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение–2019». Минск: Белорусск. нац. техн. ун-т, 2019. С. 228–229.
15. Гайнуллин Рен.Х., Гайнуллин Риш. Х., Цветкова Е.М. и др. Математическое обоснование технологических параметров устройства для измерения кажущейся плотности пористых материалов // Лесной вестник. 2022. Т. 26. № 4. С. 128–134. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-4-128-134.
16. Гайнуллин Рен.Х., Гайнуллин Риш. Х., Цветкова Е.М. и др. Способ измерения объема и определения плотности пористых материалов // Системы. Методы. Технологии. 2021. № 2 (50). С. 106–110. DOI: 10.18324/2077-5415-2021-2-106-110.
17. Чаплыгин В.Ю. Методология исследования металлических порошков, полученных электроэрозионным диспергированием // Современные материалы, техника и технологии. 2016. № 1 (4). С. 225–231.
18. ГОСТ Р 52802–2007. Сплавы никелевые жаропрочные гранулируемые. Марки. М.: Стандартинформ, 2008. 10 с.
19. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Стандартинформ, 2015. 57 с.
20. 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. Kablov E.N., Antipov V.V. The role of new generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
2. Kablov E.N. No future without new materials. *Metallurg*, 2013, no. 12, pp. 4–8.
3. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
4. Garibov G.S., Vostrikov A.V., Grits N.M., Fedorenko E.A. Development of new granulated heat-resistant nickel alloys for the production of disks and shafts of aircraft engines. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2010, no. 2, pp. 34–44.
5. Garibov G.S., Grits N.M. V.I. Dobatkin and metallurgy of granules of heat-resistant nickel alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2015, no. 2, pp. 34–39.
6. Loshchinin Yu.V., Pakhomkin S.I., Razmakhov M.G. Phase transformation temperatures and calorimetric analysis of powder compositions of nickel-based superalloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.
7. Vostrikov A.V., Lomberg B.S., Letnikov M.N., Ovsepyan S.V. Modern heat-resistant deformable nickel alloys of VIAM for gas turbine engine parts. *All-Rus. Sci. and Tech. Conf. «Modern heat-resistant deformable nickel alloys and technologies for their production»*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2021, pp. 5–14.
8. Volkov A.M., Vostrikov A.V., Bakradze M.M. Development principles and alloying features of p/m Ni-base superalloys for jet-engine disks application. *Trudy VIAM*, 2016, no. 8, paper no. 2. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-2-2.

9. Sukhov D.I., Nerush S.V., Efimochkin I.Yu., Karachevchev F.N., Bogachev I.A. Production of MMC based on VZh159 alloy by selective laser melting. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-62-72.
10. Movenko D.A., Shurtakov S.V. Microcrack formation and controlling in nickel superalloys processed by selective laser melting (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.
11. Volkov A. M., Shestakova A. A., Bakradze M. M. The comparison of powder produced by gas atomization and by plasma rotate electrode process in the point of production disk billets from Ni-base superalloys. *Trudy VIAM*, 2018, no. 11 (71), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.
12. Bakradze M.M., Volkov A.M., Shestakova A.A., Letnikov M.N., Bubnov M.V. The features of the grains size changing in the p/m Ni-base superalloy for disks application produced via different technologies. *Trudy VIAM*, 2018, no. 2, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-1-1.
13. Koshelev V.Ya., Garibov G.S., Sukhov D.I. Basic regularities of the process of producing granules of heat-resistant alloys by plasma spraying of a rotating workpiece. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2015, no. 3, pp. 97–103.
14. Sokolovsky S.S., Astapovich O.S. Selection of the method and means for measuring the density of porous composite materials with open pores. *12th Int. Sci. and Tech. Conf. «Instrument Engineering–2019»*. Minsk: Belarusian National Tech. Univ., 2019, pp. 228–229.
15. Gainullin Ren.Kh., Gainullin Rish.Kh., Tsvetkova E.M. et al. Mathematical justification of the technological parameters of the device for measuring the apparent density of porous materials. *Lesnoy vestnik*, 2022, vol. 26, no. 4, pp. 128–134. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-4-128-134.
16. Gainullin Ren.Kh., Gainullin Rish. Kh., Tsvetkova E.M. et al. Method for measuring the volume and determining the density of porous materials. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2021, no. 2 (50), pp. 106–110. DOI: 10.18324/2077-5415-2021-2-106-110.
17. Chaplygin V.Yu. Methodology for studying metal powders obtained by electrical discharge dispersion. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2016, no. 1 (4), p. 225–231.
18. State Standard R 52802–2007. *Heat-resistant granulated nickel alloys*. Brands. Moscow: Standartinform, 2008, 10 p.
19. State Standard 5632–2014. *Stainless steels and alloys, corrosion-resistant, heat-resistant and heat-resistant*. Brands. Moscow: Standartinform, 2015, 57 p.
20. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

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

Дмитриев Никита Сергеевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Размахов Максим Геннадьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Скуридина Наталья Степанова, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Nikita S. Dmitriev, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maxim G. Razmakhov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalya S. Skuridina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.08.2024.

The article was submitted 26.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 01.08.2024.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставяет 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





ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
(ЭПОКСИДНЫЕ, ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ,
ЦИАНЭФИРНЫЕ, КРЕМНИЙОРГАНИ-
ЧЕСКИЕ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ,
КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ)
И КЛЕЕВ КОНСТРУКЦИОННОГО
И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Производственные
мощности

25 000 кг полимерных связующих
в год

3 000 кг клеев
в год

Ведется разработка новых современных связующих (полиимиды, бензоксазины, бисмалеинимиды).



Выпускаемые материалы применяются в различных изделиях авиационной техники.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- полимерные связующие: ВСЭ-20, ВСЭ-21, ВСЭ-28, ВСЭ-33, ВСЭ-34, ВСЭ-59, ВСЭ-62, ВСЭ-67, ВСЭ-68, ТКС, ФН, ЭДТ-69Н, ЭНФБ-2М, БМК-5, РСФ-250, ВС-51, ВСТ-1210, ВСТ-60;
- клеи: ВК-15, ВК-15М, ВК-18, ВК-20, ВК-20М, ВК-36, ВК-36РТ, ВК-36Р, ВК-53М, ВК-58, ВК-103, ВКП-11, ВКР-85, ВКР-86.

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



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
СОВРЕМЕННОМ ОБОРУДОВАНИИ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ИМПОРТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ СИСТЕМ
ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ



Производственные мощности

70 000 кг в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эмали: ВЭ-46, ВЭ-46К, ВЭ-62, ВЭ-65М, ВЭ-69, КО-856, КО-5189, ЭП-140, ФП-566 и пр.;
- грунтовки: ЭП-0181, ЭП-0215, ВГ-27, ЭП-0214, ВГ-28, ВГ-36, ВГ-37, КО-0170 и пр.;
- шпатлевки: ЭП-0065, ВШ-17М, грунт - шпатлёвка ВШ-20, КО-0035, КО-0066, КО-0067, КО-0070 и пр.;
- лаки: АК-113, ВЛ-18, ВЛ-21, ФП-5182;
- прочие материалы: паста ВП-1, состав ПСП-2М, состав КСП-2, смывка ВСС-1;
- всего более 100 наименований.

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

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**ПОСТОЯННЫЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТЫ
СИСТЕМЫ РЗМ–Fe–Co–В С РАЗЛИЧНЫМ
УРОВНЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО
КОЭФФИЦИЕНТА ИНДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ
С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ,
А ТАКЖЕ БЛИЗКИМ К НУЛЮ.
КОЛЬЦЕВЫЕ МАГНИТЫ
С РАДИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ.
ЛИТЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ
Fe–Al–Ni–Co**



НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – единственный производитель термостабильных
кольцевых магнитов с радиальной текстурой системы Pr–Dy–Fe–Co–В.

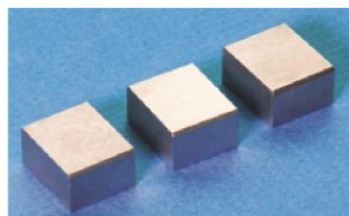
Производственные мощности

5 000 ШТ. в год

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ Pr–Dy–Fe–Co–В



ЛИТЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ Fe–Al–Ni–Co



ПРИМЕНЕНИЕ:

- датчики момента навигационных систем (гироскопы, акселерометры).

ПРЕИМУЩЕСТВА:

- высокая стабильность магнитных свойств в широком температурном диапазоне (-60÷+80°C);
- изготовление цельных кольцевых магнитов с радиальной текстурой по чертежам заказчика.

Магнит	ТКИ, %/°С (-60÷120°С)	Остаточная индукция B_r , Тл	Коэрцитивная сила, кА/м	
			по намагниченности $H_{сн}$	по индукции $H_{св}$
Цилиндрический с аксиальной или диаметральной текстурой (ТУ1-595-35-1582–2016)	0±0,005	0,95	950	600
Кольцевой с радиальной текстурой (ТУ1-595-35-1583–2016)	0±0,005	0,95	950	600

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- кольцевые магниты с радиальной текстурой из термостабильного магнитного материала;
- цилиндрические магниты с аксиальной или диаметральной текстурой из термостабильного магнитного материала;
- призматические магниты из термостабильного магнитного материала.

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



МОДЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ВОСКА ДЛЯ ЛИТЬЯ ДЕТАЛЕЙ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
ОБЕСПЕЧИТ ИМПОРТОНЕЗАВИСИМОСТЬ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ
ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ.



Производственные мощности

до **60 000** кг модельных композиций
в год



Свойства	Значения свойств для композиции		
	ВИАМ МК-1	ВИАМ МК-2	ВИАМ МК-Л (для ЛПС)
Температура каплепадения, °С	80–90	85–95	50–70
Теплоустойчивость, °С	40	45	35
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	7,0	8,0	4,0
Массовая доля золы, % (не менее)	0,05	0,05	0,05

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



УЛЬЯНОВСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

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 т	расплавных связующих в год	100 м ²	формообразующих оснасток
50 000	пог.м	препрегов на основе растворных связующих	30 000	шт	листов стекло- и органопластиков
500 000	пог.м	клеевых препрегов марки КМКС	350 000	пог.м	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 ПКМ;
- 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





ВОСКРЕСЕНСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР 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





ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ВИАМ ИМ. Г.В. АКИМОВА – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

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