

---

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,  
Государственный научный центр Российской Федерации



**(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)**

---

**XVIII Всероссийская конференция по испытаниям  
и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по  
тематике «Современные подходы и тенденции развития  
структурно-фазовых, химико-аналитических методов  
анализа»**

Материалы конференции

27 февраля 2026 г.

Электронное издание

**Москва**

**2026**

УДК 620.1

ББК 30.3

C56

*Редакционная коллегия:*

М.А. Горбовец, к.т.н., начальник Испытательного центра; Е.В. Николаев, заместитель начальника Испытательного центра

**С56 Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа:**

материалы XVIII Всероссийской конференции (г. Москва, 27 февраля 2026 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2026. – 346 с. : ил. – ISBN 978-5-6055468-6-3. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- аддитивные технологии;
- полимерные и металлические композиционные материалы (в том числе интеллектуальные);
- легкие сплавы на основе алюминия, титана, магния (в том числе алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности);
- жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана и никеля;
- технологии сварки и пайки конструкционных материалов;
- методы неразрушающего контроля;
- теплофизические методы исследований;
- испытания в области оценки свойств материалов и элементов конструкций;
- комплексные системы защиты материалов от коррозии, старения и биоповреждений и др.

УДК 620.1

ББК 30.3

**Организационный комитет**

(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

**Председатель:**

Горбовец М.А. – к.т.н., начальник Испытательного центра

**Заместитель председателя:**

Николаев Е.В. – к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра

**Члены организационного комитета:**

Самарина О.А. – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

Лукина Е.А. – к.т.н., начальник лаборатории № 617 «Лаборатория металлофизических исследований»;

Карачевцев Ф.Н. – к.х.н., начальник лаборатории № 621 «Лаборатория спектральных, химико-аналитических исследований и эталонных образцов»;

Мараховский П.С. – к.т.н., начальник лаборатории № 636 «Лаборатория исследования теплофизических свойств»;

Наприенко С.А. – к.т.н., начальник сектора лаборатории № 617 «Лаборатория металлофизических исследований»;

Прохорова Л.В. – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Смирнова И.Ю. – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Трушин Д.С. – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Жунаев Д.В. – ведущий специалист отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность».

## СОДЕРЖАНИЕ

**Компетенции лаборатории металлофизических исследований в области физического материаловедения .....7**

к.т.н. Е.А. Лукина, к.т.н. М.А. Горбовец, к.т.н. С.А. Наприенко

**Особенности нейтронных текстурных измерений на импульсном реакторе .....29**

к.ф.-м.н. Т.А. Лычагина, к.ф.-м.н. Д. И. Николаев

**Методические особенности реверс-инжиниринга..... 42**

к.т.н. П.С. Мараховский, В.А. Большаков, к.т.н. А.А. Евдокимов, к.х.н. Ю.А. Егоров, к.х.н. С.А. Пономаренко, к.т.н. Н.В. Антюфеева, С.Л. Лонский, А.А. Запорожская

**Особенности структуры и свойств интерметаллидов в системах Al-Ca-X (где X-это Fe,Si,Ni,Mn,Ti) .....70**

д.т.н. Е.А. Наумова, Н.А. Белов

**Современные тенденции развития химико-аналитических методов анализа .....85**

к.х.н. Ф.Н. Карачевцев

**Исследование акустической эмиссии при статическом и циклическом растяжении разнородных сварных соединений сталей 20 И 12X18H10T .....103**

профессор, д.т.н. В.А. Барат, к.т.н. А.Ю. Марченков, к.т.н. А.Ю. Поройков, А.В. Селищев, А.С. Александров, И.А. Лукашев

**Пробоподготовка и анализ методом АЭС ИСП металлических материалов многокомпонентного состава .....116**

Т.А. Кондратова, к.х.н. Р.М. Дворецков

**Изучение участков хрупкого наклонного разрушения в низкоуглеродистых микролегированных сталях с различной склонностью к образованию расщеплений .....131**

к.т.н. К.Г. Воркачев, В.А. Боженков, В.И. Челпанов,  
академик РАН, профессор, д.х.н. К.А. Солнцев

**Новый метод варьирования величины пластической деформации в термоциклических испытаниях для исследования термической усталости .....145**

С.П. Дегтярева, к.т.н. А.Г. Лебедев, к.т.н. Пескишев С.А., д.т.н. А.И. Рыбников

**Замедленное разрушение гаек клапанов продувки азотом магистралей двигателя .....156**

Я.С. Жариков, д.т.н. А.М. Полянский, А.Р. Гайнуллин

**Влияние состава припоя на формирование структуры и прочность паяных соединений сплавов системы Al-Ca-Ce(-Mn) .....170**

к.т.н. М.А. Васина

**Расчет напряженно-деформированного состояния трубы и ниппеля после пайки .....182**

Н.А. Пахомов, к.ф.-м.н. М.А. Артамонов

**Исследование структурно-фазовых превращений в высокоуглеродистых и высокоазотистых сталях при термической обработке .....192**

к.т.н. Г.С. Севальнёв, к.т.н. Т.Г. Севальнёва, К.В. Дульнев, К.Д. Обливанцев,  
Е.И. Ульянов, А.В. Шереметьев, А.В. Дорошенко

**Исследование влияния режимов термообработки на структурно-фазовый состав азотосодержащей стали системы C-N-Cr .....213**

П.А. Слободской, к.т.н. Э.А. Елисеев, к.т.н. М.С. Алексеева, К.В. Дульнев

**Исследование механических свойств матов прошивных в условиях сжатия после термического воздействия .....225**

д.т.н. А.В. Медведев

**Изучение влияния состава стеклопластиков на прочность и долговечность при межслойном сдвиге .....233**

к.т.н. Е.В. Двирная, д.т.н. Е.А. Вешкин, Г.В. Корниенко, д.т.н. О.В. Старцев

**Валидация метода прямого сканирования в качестве источника достоверных данных о процессе натурального климатического старения полимерных покрытий строительного назначения .....246**

профессор, д.т.н. Т.А. Низина, к.т.н. Д.Р. Низин, И.А. Чибулаев, И.П. Спирин, Н.А. Пивкин, Д.В. Колесников

**Изменение рельефа поверхности стеклопластика ВПС-53/Т-25 при климатическом старении .....263**

А.А. Нечаев, д.т.н. В.О. Старцев, к.х.н. М.Р. Павлов, к.т.н. А.И. Гуляев

**Оценка процессов климатического старения полимерных покрытий строительного назначения на основе колориметрических характеристик .....274**

Д.Р. Низин, д.т.н. Т.А. Низина, И.П. Спирин, Н.А. Пивкин

**Термический анализ при исследовании углеродных материалов.....291**

к.х.н. М.А. Хасков

**Влияние особенностей изготовления углепластика на кинетику изменения влагосодержания и модуля сдвига в ходе увлажнения .....304**

Г.В. Корниенко, д.т.н. Е.А. Вешкин, д.т.н. О.В. Старцев, Е.В. Двирная

**Термоаналитические исследования малоплотного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля диоксида кремния и полых микросфер .....321**

О.В. Малышева, Н.С. Васильева, к.т.н. В.С. Дрожжин, Т.В. Коршунова, М.Д. Куваев, С.А. Куликов, к.т.н. Т.А. Морозова, О.Н. Романова, Г.Ю. Самсонов

**Закономерности кинетики ползучести и длительной прочности аддитивного жаропрочного никелевого сплава ВЖС1 .....334**

С.В. Неруш, Д.И. Сухов, Ю.Ю. Капланский, Д.Г. Чубов

УДК 544.016.5

## **КОМПЕТЕНЦИИ ЛАБОРАТОРИИ МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Лукина Е.А., Горбовец М.А., Наприенко С.А.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** Лаборатория «Металлофизические исследования» является исследовательской лабораторией, научно-методический потенциал которой позволяет решать широкий спектр задач в области физического материаловедения металлов и неметаллических материалов. В лаборатории проводятся исследования структурно-фазового состояния, химического состава отдельных фаз и структурных составляющих, а также решаются задачи моделирования текстурного и напряженно-деформированного состояния материалов. Оригинальные подходы к изучению физических процессов в материале, а также имеющиеся возможности применения современных высокоразрешающих методов исследования позволяют изучать на уровне атомного строения фаз физические механизмы, лежащие в основе формирования важнейших свойств материала, таких как прочность, жаропрочность и жаростойкость. В работе представлены примеры таких исследований, в том числе в интересах импортозамещения исследований оригинального материала с дальнейшим подбором материалов-аналогов в соответствии с разработанными программами. Кроме того, представлены методические разработки для исследований распределения остаточных напряжений рентгеновским методом. Приведены результаты*

*систематизации основных видов изломов металлических материалов для электронного атласа фрактограмм.*

***Ключевые слова:** физическое материаловедение, электронная микроскопия, оптическая микроскопия, импортозамещение, электронный атлас*

## **COMPETENCIES OF THE LABORATORY OF METALLOPHYSICAL RESEARCH IN THE FIELD OF PHYSICAL MATERIALS SCIENCE**

*Lukina E.A., Gorbovetz M.A., Naprienko S.A.*

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

**Abstract.** *The Metallophysical Research Laboratory is a research laboratory with scientific and methodological potential that allows solving a wide range of tasks in the field of physical materials science of metals and non-metallic materials. The laboratory conducts studies of the structural and phase state, the chemical composition of individual phases and structural components, as well as solves problems of modeling the textural and stress-strain state of materials. Original approaches to the study of physical processes in a material, as well as the available possibilities of using modern high-resolution research methods, make it possible to study at the level of the atomic structure of phases the physical mechanisms underlying the formation of the most important properties of the material, such as strength, heat resistance and heat resistance. The paper presents examples of such studies, including in the interests of import substitution of original material research with further selection of analog materials in accordance with the developed programs. In addition, methodological developments for the X-ray distribution of residual stresses are presented. The results of systematization of the main types of fractures of metallic materials for the electronic atlas of fractograms are presented.*

**Keywords:** *comprehensive materials science research, electron microscopy, optical microscopy, thermophysical characteristics, electronic atlas.*

## Введение

Лаборатория «Металлофизические исследования» входит в состав испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ». Инструментально-методическая база лабораторий позволяет проводить структурный анализ материалов, в том числе разрабатываемых в институте на всех масштабных уровнях. Для формирования общего представления об исследуемом материале (оценка свойств по величине сопротивления разрушению, оценка характера и особенностей разрушения) в лаборатории «Металлофизические исследования» проводятся механические испытания на ударный изгиб, а также измерения микро- и нанотвердости. Методы оптической и электронной микроскопии включают в себя подробный количественный металлографический анализ с увеличением от 100 до 40000, включая оценку элементного состава (РСМА) и построение карт разориентаций (дифракция в обратно-рассеянных электронах.) Знание данных характеристик позволяет смоделировать технологические процессы получения материалов, скорректировать термообработку материалов.

Лаборатория обладает всеми компетенциями для оценки состояния материала в целом (интегральные дифракционные и микроструктурные методы) и изучения строения отдельных структурных составляющих (локальные дифракционные методы) на различных масштабных уровнях, в частности имеющего сложную структурную иерархию.

Кроме того, используя научно-методический потенциал лабораторий ИЦ, решаются более глубокие, фундаментальные материаловедческие задачи. На этапе поисковых работ реализуются системные

исследовательские подходы, основанные на изучении микроструктуры с применением различных методик электронной микроскопии. Проводится изучение механизмов упрочнения и разрушения материалов, строения фаз и межфазных границ, определение их кристаллогеометрических параметров, а также проведение анализа элементного состава с высокой локальностью.

Проводимые всесторонние материаловедческие исследования позволяют глубоко изучить закономерности структурно-фазового состояния материалов на макро-, микро-, и нано- уровнях. Данные компетенции позволяют успешно решать задачи импортозамещения с определением марок материалов, установлением термообработок, технологий изготовления и предоставления вариантов материалов-аналогов.

Для металлических и неметаллических материалов разработаны оригинальные, единые, программы исследований оригинального материала как необходимый этап в подборе материалов-аналогов.

Металлические материалы, а также керамики и углеродсодержащие материалы:

- Визуальный осмотр, описание и фотографирование полученной детали.
- Неразрушающий контроль.
- Оценка остаточных поверхностных напряжений.
- Определение схемы разрезки детали для проведения исследований, разрезка детали, изготовление образцов и шлифов для исследований.
- Определение химического состава и марки основного материала методами химического анализа.
- Измерение твердости (микротвердости) материала деталей.
- Определение плотности и открытой пористости методом гидростатического взвешивания (для керамических и углеродсодержащих материалов)

- Анализ макроструктуры с оценкой размеров зерна линий течения материала, наличия дефектов (для металлов).
- Исследование микроструктуры.
- Определение наличия покрытия, измерение его толщины и состава покрытия (при наличии для металлов).
- Определение локального элементного состава материала и покрытия (при наличии).
- Определение фазового состава материала и покрытия (при наличии).
- Подбор наиболее подходящих российских материалов-аналогов для изготовления представленных оригинальных деталей.

Неметаллические материалы (полимерные):

- Визуальный осмотр, описание и фотографирование полученной детали.
- Определение схемы разрезки детали для проведения исследований, разрезка детали, изготовление образцов и шлифов для исследований.
- Определение химического (молекулярного) состава.
- Исследование качественного химического состава полимерной матрицы образцов резинотехнических изделий, термопластов (термоэластопластов) и модельных резин. Поиск наиболее вероятных аналогов соединений.
- Определение температур и тепловых эффектов химических превращений
- Определение фазового состава
- Определение плотности полимерных материалов
- Определение стойкости к топливу
- Определение локального элементного состава
- Подбор наиболее подходящих российских материалов-аналогов

В рамках импортозамещения в интересах предприятий авиационной промышленности проведен анализ металлических материалов и покрытий в составе оригинальных деталей и ДСЕ, предложены отечественные

аналоги, в том числе и разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

### «Защелка»

Проведено комплексное материаловедческое исследование, объектом которого является защелка – сложносоставное изделие в состав которого входят: ось, две втулки, защелка, болт (рисунок 1).

Результаты исследований показали, ось изготовлена из стали перлитного класса.

Втулка из изготовлена из титанового сплава.

Защелка изготовлена алюминиевого сплава.

Болт изготовлен из коррозионностойкой стали мартенситного класса.

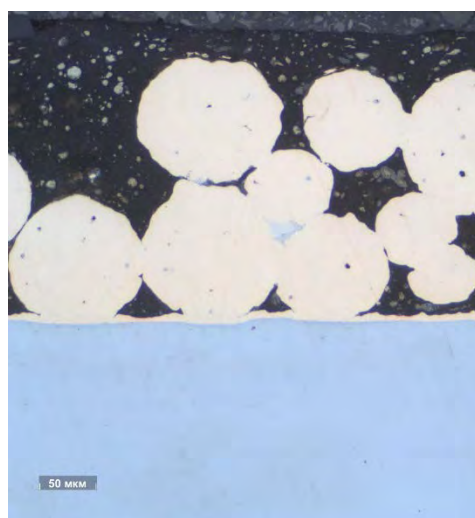
Для всех материалов подобраны отечественные аналоги а также технологии получения.



Рисунок 1 – Обозначения исследованных составных частей сборочной единицы Защелка

Проведены всесторонние материаловедческие исследования наружного и внутреннего покрытий оригинальной детали «фланцевый подшипник» и, совместно с лабораториями-разработчиками, подобраны аналоги покрытий, определены технологии изготовления:

**Исследование покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника.** Исследования микроструктуры и элементного состава покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника показали (рисунки 2 - 4), что фторопластовое покрытие (толщиной  $260,5 \pm 0,4$  мкм) наполнено округлыми частицами бронзы, с размерами до 140 мкм, графита с размерами до 2 мкм и частицами свинца размерами до 28 мкм.



Покрытие на внутренней поверхности фланцевого подшипника

Рисунок 2 – Микроструктура покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника  $\times 200$ .

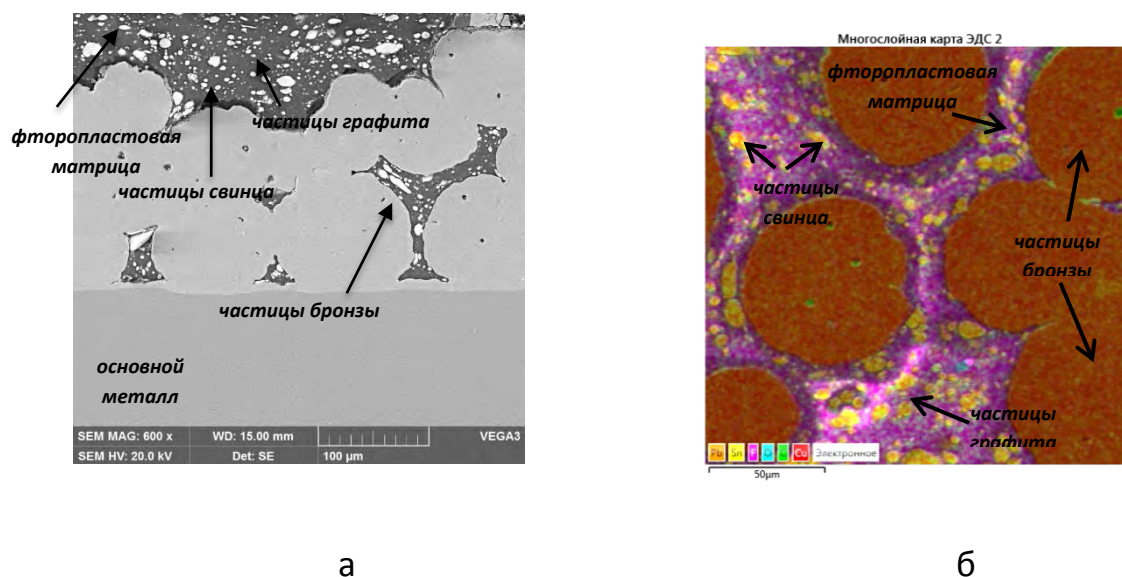


Рисунок 3 – Микроструктура (а,  $\times 600$ ) и многослойная карта рентгеноспектрального микроанализа распределения элементов по цветам (б,  $\times 1500$ ) покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника

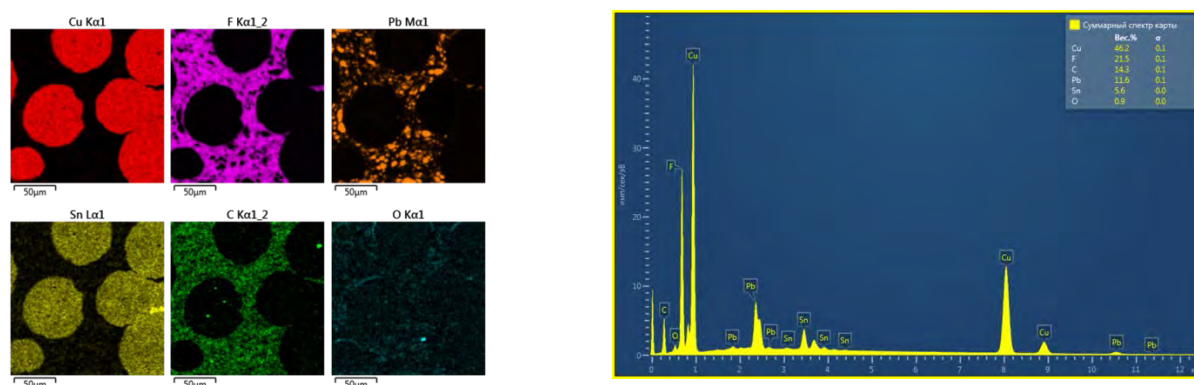


Рисунок 4 – Карты рентгеноспектрального микроанализа с распределением по каждому элементу и энергодисперсионный спектр покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника.

По результатам ИК-спектроскопии (рисунок 5) определено, что материал антифрикционного покрытия представляет собой *политетрафторэтилен* (ПТФЭ), содержащий следы органического материала.

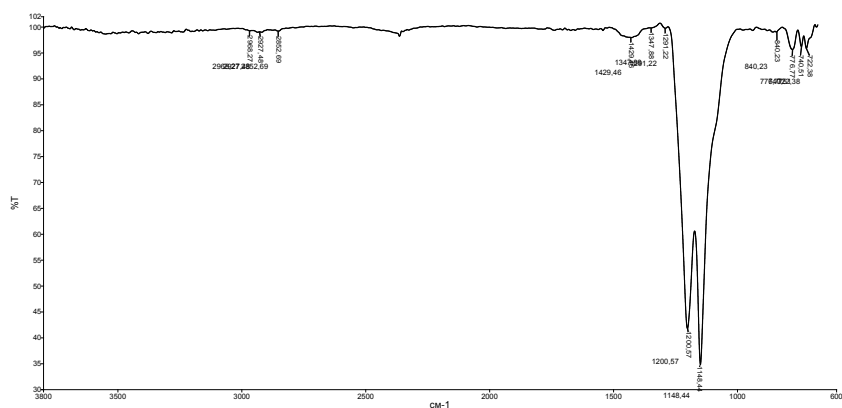


Рисунок 5 – ИК-спектр материала покрытия на внутренней поверхности фланцевого подшипника 06FDU06.

Таким образом, исследования показали, что на внутреннюю поверхность фланцевого подшипника нанесено комбинированное металлофторопластовое покрытие, состоящее из прочной пористой металлической матрицы, сформированной из бронзовых гранул, в порах и на поверхности которой находится ПТФЭ с частицами свинца. ПТФЭ, известный также как фторопласт или тефлон, обладает одним из самых низких коэффициентов трения среди всех твердых материалов. Фторопластовая матрица дополнительно модифицирована за счет добавления дисперсных частиц свинца и графита. Подшипники скольжения из комбинированного металлофторопластового материала могут работать без смазки при высоких температурах и нагрузках, при работе на трение они не склонны к схватыванию.

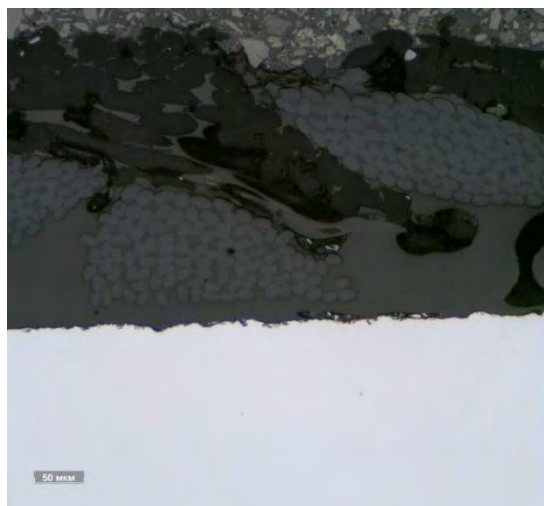
### **Исследование материала покрытий детали «Втулка»**



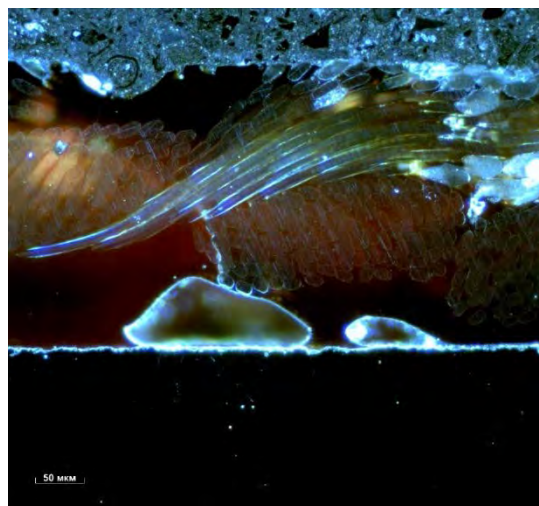
Рисунок 6 – Втулка

### **Исследование покрытия внутренней поверхности втулки**

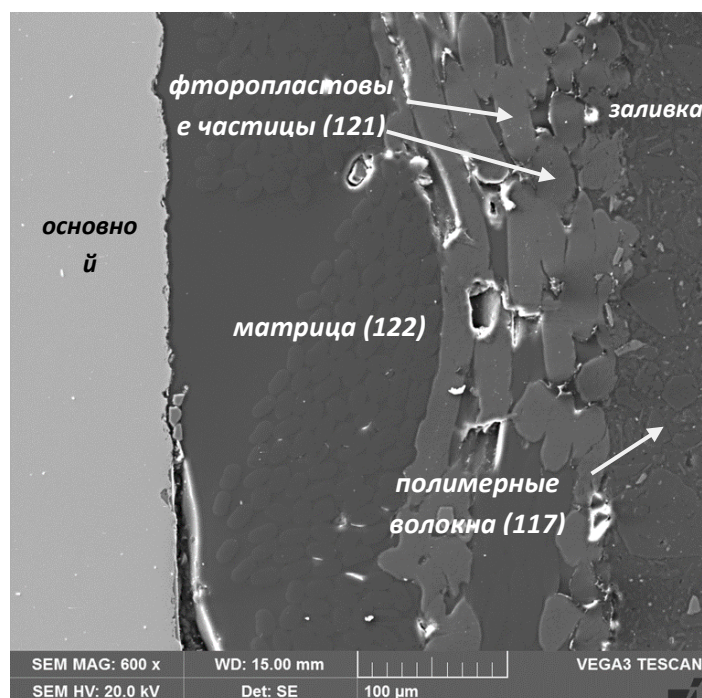
Исследования микроструктуры и элементного состава покрытия на внутренней поверхности втулки показали, что покрытие толщиной  $299,7 \pm 0,7$  мкм состоит из полимерной матрицы (рисунки 7, 8 а), полимерных волокон диаметром 9-14 мкм (рисунки 7, 8 б) и дисперсных фторопластовых частиц диаметром 13-23 мкм (рисунки 7, 8 в).



а



б



в

Рисунок 7 - Микроструктура покрытия внутренней поверхности втулки ВСА1-15-10М: а – светлое поле,  $\times 200$ ; б – темное поле,  $\times 200$ ; в -  $\times 600$ .

Характер распределения волокон в плоскости шлифа на рисунке 7 позволяет предположить, что при изготовлении втулки применена намотка полимерного волокна или наклеена ткань из него непосредственно на

внутреннюю и торцевую поверхность втулки. Равномерное распределение частиц фторопласта между полимерными волокнами позволяет предположить, что эти частицы введены в состав полимерной матрицы, которая пропитала намотанные волокна или наклеенную ткань.

Внутренняя поверхность покрытия втулки неоднородна, ИК-спектры поверхности отдельных участков заметно отличаются (рисунок 9), что указывает на использование нескольких материалов в составе используемого покрытия.

Показано, что в состав композитного антифрикционного покрытия поверхности детали входит *арамидное волокно* (Рисунок 8, спектр1).

Также в состав покрытия входит отвержденная *фенольная смола*, предположительно, используемая в качестве клеевой (связующей) основы (Рисунок 8, спектр2).

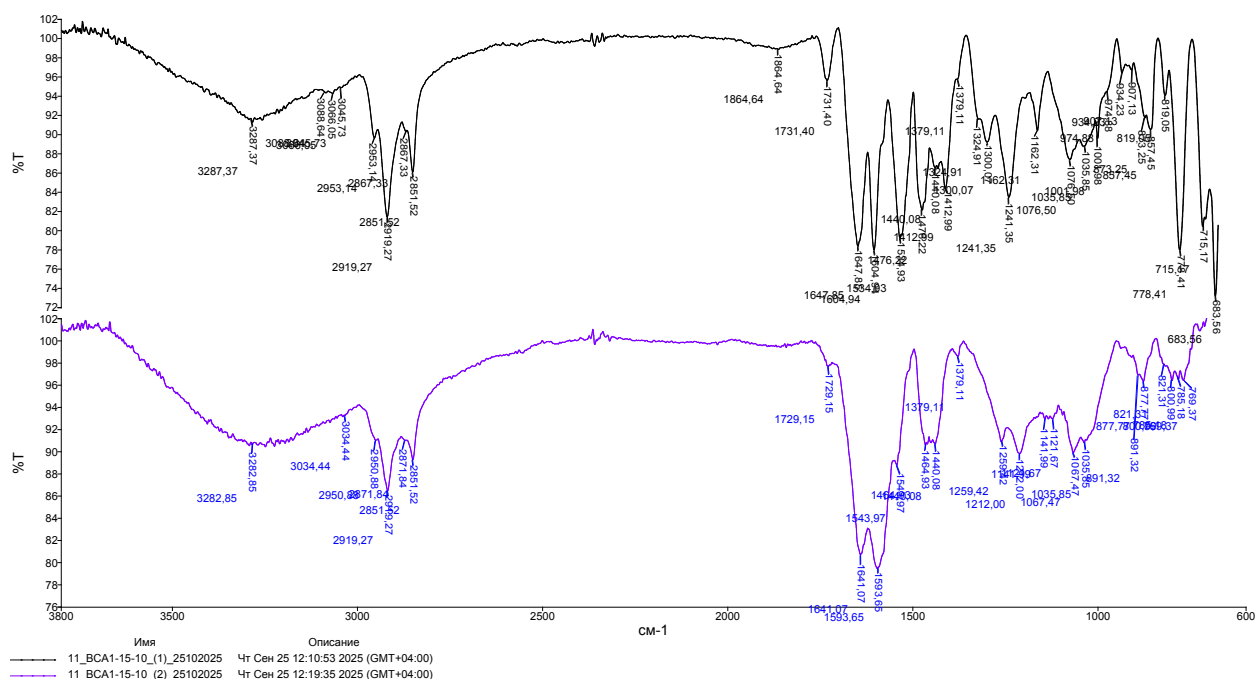


Рисунок 8 – ИК-спектры материала покрытия внутренней поверхности втулки VCA1-15-10M.

**Создание электронного атласа фрактограмм:**

В рамках инициативного проекта проведена систематизация основных видов изломов металлических материалов (высокопрочные и жаропрочные стали, алюминиевые сплавы, никелевые, а также титановые сплавы классов  $\alpha+\beta$  и псевдо- $\alpha$ ), разрушенные при различных условиях нагружения.

Создан электронный атлас фрактограмм металлических материалов (сталь, алюминиевые, никелевые, титановые сплавы) в зависимости от условий нагружения. Данный электронный атлас является иллюстративной базой при проведении исследования поверхностей разрушения методами оптической и растровой электронной микроскопии.

В данный момент активна ссылка *[atlas.viam.ru](http://atlas.viam.ru)*, перейдя по которой можно ознакомиться с демонстрационной версией электронного атласа. Открыт доступ к иллюстративному материалу для сплава ВТ41 после стандартных механических испытаний при комнатной температуре (Рисунок 9).

## Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа

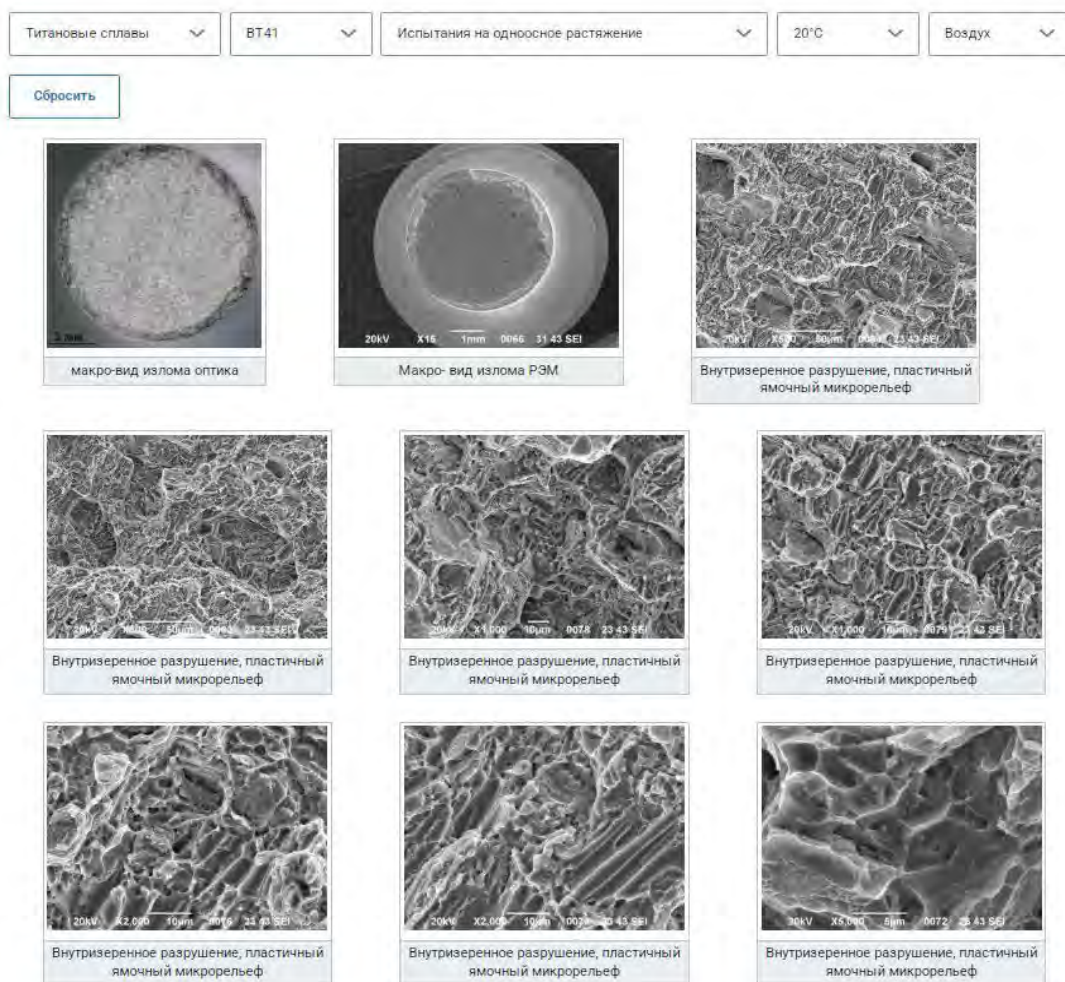


Рисунок 9 Демонстрационный вариант странички электронного атласа.

Структура атласа предусматривает страницу с краткой информацией о сплаве и окно обратной связи, где возможно оставить комментарии, на основании которых электронный атлас будет дорабатываться и расширяться.

**Разработка нормативной документации по измерениям остаточных напряжений методом рентгеновской дифракции:**

Развитие методов оценки остаточных напряжений являются крайне важными для получения деталей с меньшими допусками и предотвращения коробления при вырезке, образования трещин.

Метод рентгеновской дифракции является неразрушающим и относительно экспрессным методом.

В рамках инициативных проектов проведены работы по выявлению структурных факторов, определяющих применимость неразрушающего метода оценки остаточных напряжений.

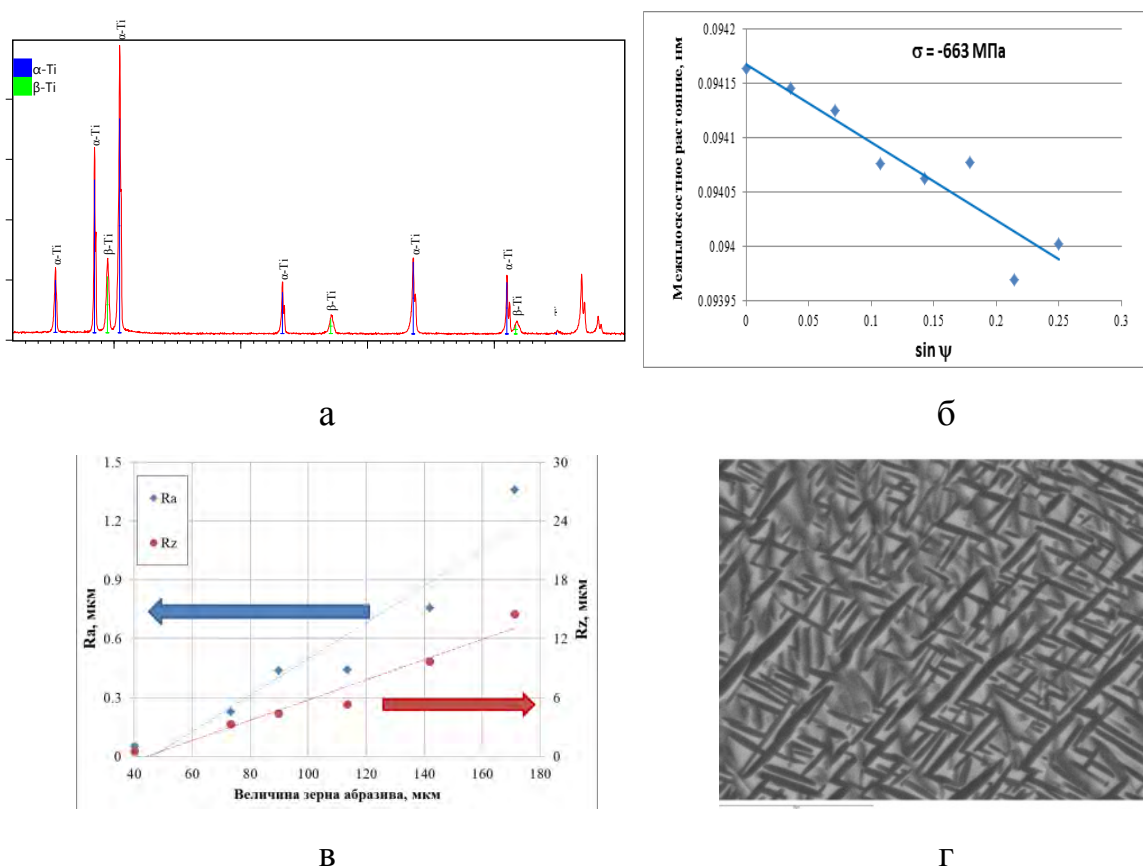


Рисунок 10– Исследование влияния структурных факторов на поверхностные остаточные напряжения: а – рентгеноструктурные исследования; б – измерение остаточных напряжений; в – измерение шероховатости поверхности; г – микроструктура.

Разработан СТО 1-595-17-668-2023 «Оценка уровня остаточных напряжений рентгеновским дифракционным методом».

Документ стандартизует: терминологию, математическое описание однородного напряженного состояния, ограничения метода, основные подходы к технической реализации рентгеновской съемки, форму протокола испытания

Данный СТО является наиболее обобщенным и предлагается его рассматривать как основополагающий стандарт для предприятий ОДК. В настоящее время на НТС ОДК утверждена инициатива распространения разработанного в лаборатории СТО по оценке уровня остаточных напряжений рентгеновским дифракционным методом на всех предприятиях АО «ОДК».

Кроме того, изготовлены приспособления для моделирования остаточных напряжений при одноосном напряжении и четырехточечном изгибе.

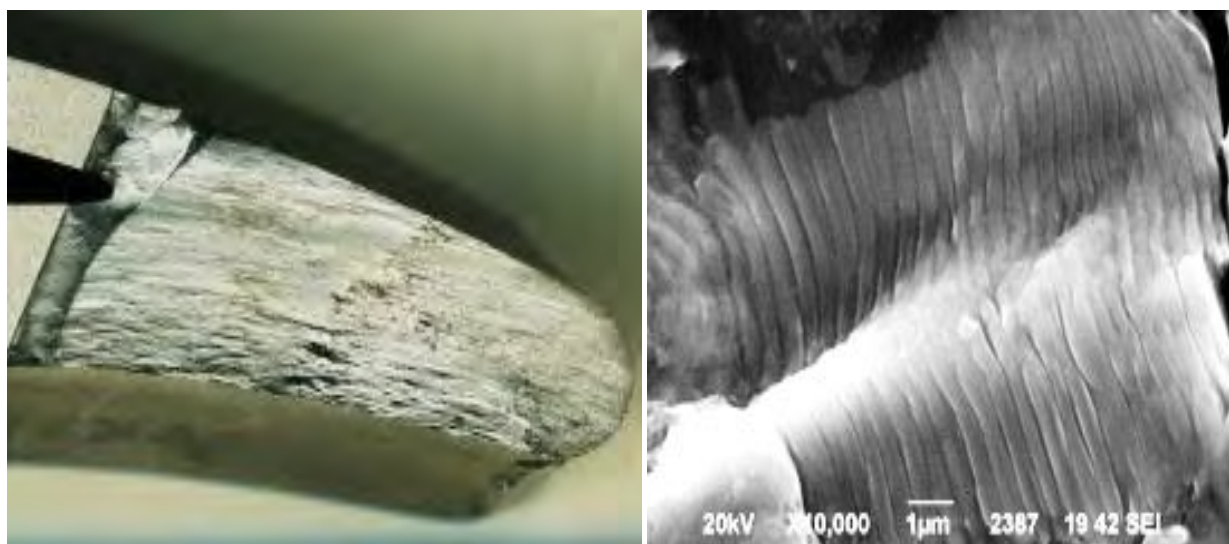
В нем можно контролировать уровень деформации и устанавливать в дифрактометр. Данное приспособление планируется применять для разработки методик метрологического обеспечения дифрактометров в части метода измерения остаточных напряжений.

С применением приспособления на четырех точечный изгиб разработан методический подход для выявления структурных факторов, влияющих на точность измерения поверхностных остаточных напряжений. Выявлено влияние кристаллографической текстуры, шероховатости поверхности, условий съемки и особенностей профиля рентгеновской линии.

**Обеспечение качества изготовления и эксплуатационной надежности:**

Для подтверждения заявленных эксплуатационных характеристик проводят стендовые испытания деталей и изделий. В ряде случаев при испытаниях происходит разрушение деталей, а иногда детали специально доводят до [1]. Также большое значение имеет анализ эксплуатационных разрушений [2, 3]. Анализ причин и особенностей разрушения позволяет дать рекомендации для обеспечения качества изготовления и эксплуатационной надежности деталей.

Анализ разрушений широкохордных лопаток из титанового сплава, после испытаний на стенде (рисунок 11) позволил дать рекомендации для защиты поверхности внутренней полости от газонасыщения в процессе производства и рекомендации для повышения усталостной прочности и качества изготовления лопаток.



а

б

Рисунок 11 – Исследование усталостного разрушения титановых лопаток после испытаний: а – общий вид излома; б – усталостные бороздки

Анализ разрушения широкохордных лопаток из ПКМ после испытаний на двигателе (рисунок 12) позволил классифицировать дефекты в материале, выявить термические напряжения, неоднородное распределение связующего и неполноту отверждения полимерной матрицы, а также дать рекомендации по клеевому соединению титановой кромки и ПКМ.



Рисунок 12 – Исследование разрушения широкохордных лопаток из ПКМ: а – общий вид места разрушения; б – разрушение матрицы и волокна

Анализ разрушения направляющих лопаток из жаропрочного никелевого сплава, испытанных в составе двигателя позволил дать рекомендации для предотвращения возникновения дефектов в отливках лопаток.

**Исследование формирования структуры и механизмов деформации жаропрочных никелевых сплавов при высокотемпературной ползучести.**

В рамках инициативного проекта проведены фундаментальные исследования структуры и фазового состава жаропрочных никелевых сплавов двух разных классов, применяемых для изготовления ответственных деталей (дисков, сопловых и рабочих лопаток). В структуре серийного сплава ВЖ178П после длительных высокотемпературных нагрузок обнаружены избыточные фазы, исследован их химический состав и механизм зарождения [4]. На основании проведенных исследований, усовершенствован химсостав сплава в пределах паспортного и повышена фазовая стабильность сплава.

Модифицированный сплав имеет более высокие прочностные характеристики по сравнению с серийным. Исследования структуры модифицированного сплава после высокотемпературных испытаний позволили установить механизмы ползучести данного сплава, основным из которых, при температурах выше  $750^{\circ}\text{C}$ , является переползание дислокаций вдоль границ раздела  $\gamma/\gamma'$  - фаз, благодаря почти нулевому мисфиту  $\gamma'$ -фазы и матрицы, который также обуславливает сферическую форму частиц упрочняющей фазы в сплаве [5].

В Re, Ru – содержащих монокристаллических сплавах изучены механизмы фазообразования ТПУ-фаз при различных концентрациях Ru и в его отсутствии. Показано, что в Re-содержащих сплавах ТПУ фазы в структуре образуются в результате сегрегации Re на дефектах упаковки. Ru, при этом препятствует образованию ТПУ-фаз, обедняющих твердый раствор тугоплавкими элементами, такими как Mo и W [6].

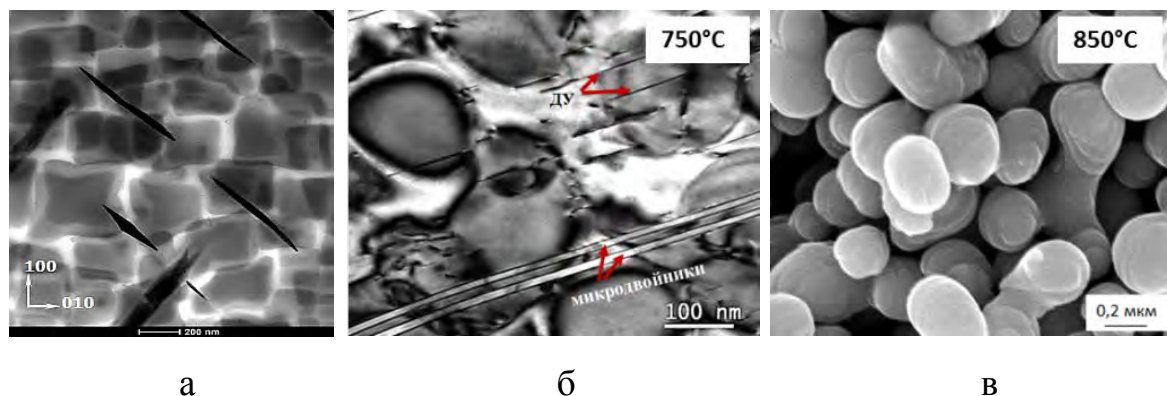


Рисунок 13 – Структура сплава ВЖ178П:

а) промышленный сплав с частицами пластинчатой ТПУ-фазы в структуре после наработки; б, в) структура усовершенствованного сплава после ползучести при 750°C с перерезанием частиц  $\gamma'$ -фазы с образованием дефектов упаковки и микродвойников (б) и при 850°C с преобладанием механизма диффузионного переползания дислокаций вдоль поверхностей раздела  $\gamma/\gamma'$  - фаз (в)

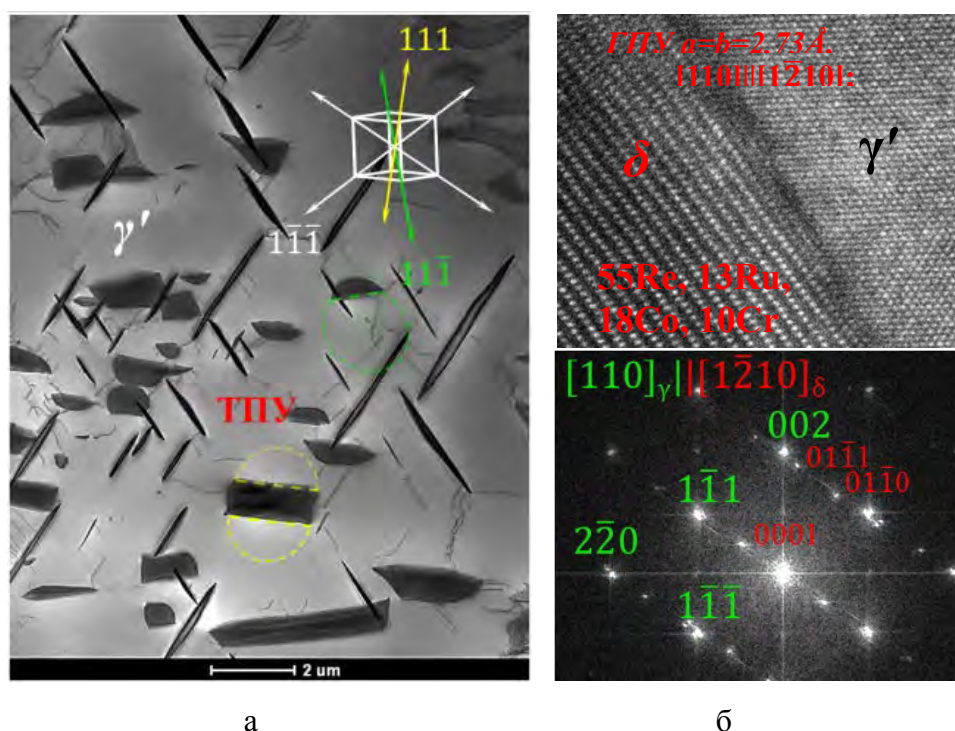


Рисунок 14 – Результаты исследования кристаллической структуры и химического состава  $\delta$ -фазы в структуре сплава ВЖМ10 после длительной высокотемпературной ползучести при 1150°C:

- а) пластины  $\delta$ -фазы, расположенные в кристаллографических плоскостях (111), в состав которых входят 55%Re, 13%Ru, 18%Co и 10%Cr (в ат.%);
- б) прямое разрешение границы раздела  $\delta/\gamma'$ -фаз и результат индцирования рефлексов на Фурье-образе с определением параметров решетки и ориентационных соотношений  $\delta$ -фазы с матрицей.

### Список литературы

1. Наприенко С. А., Левченко А.А., Автаев В.В. Исследование разрушения траверсы стойки основной опоры шасси из сплава ВТ22 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 12. С. 55-62.
2. Наприенко С.А., Орлов М.Р. Разрушение монокристаллических лопаток турбины наземных ГТУ //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №2. С. 20-31. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 19.02.2026 г.). DOI 2307-6046-2016-0-2-3-3.
3. Лукина Е.А., Славин А.В., Наприенко С.А., Зайцев Д.В., Оглодкова Ю.С. Изменения структурно-фазового состояния прессованных полуфабрикатов из Al-Li сплава после длительной эксплуатации // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). С. 39-49. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.02.2026 г.).
4. Светлов И.Л., Зайцев Д.В., Карашаев М.М., Епишин А.И., Петрушин Н.В. Микросегрегация легирующих элементов на деформационных дефектах структуры в гранулированном никелевом сплаве // Физика металлов и металловедение. 2023. Т. 124. № 6. С. 517–523. DOI: 10.31857/S001532302360296
5. Петрушин Н.В., Зайцев Д.В., Светлов И.Л., Карашаев М.М., Епишин А.И. Механизм ползучести в интервале температур 750–850 °С жаропрочного никелевого сплава с нулевым  $\gamma/\gamma'$ -мисфитом // Труды

ВИАМ. 2023. № 12 (130). Ст. 01. URL: <http://www/viam-works/ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-12-3-18

6. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Zaitsev D.V. et al. Evolution of microstructure and phase composition of single crystals of nickel-based superalloy in the process of high-temperature // *Physics of Metals and Metallography*. 2025. Vol. 126. No. 1. P. 35–41. DOI: 10.1134/S0031918X24602592

УДК 538.9

## РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ НЕЙТРОННЫХ ТЕКСТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ.

*Николаев Д.И., Лычагина Т.А.*

*Объединенный институт ядерных исследований  
Дубна, Россия  
[lychagina@jinr.ru](mailto:lychagina@jinr.ru) , [dmitry@nf.jinr.ru](mailto:dmitry@nf.jinr.ru)*

**Аннотация.** *Времяпролетная нейтронная дифракция на базе импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) явилась основой для создания текстурного дифрактометра SKAT (Спектрометр для Количественного Анализа Текстуры). В связи с большой загруженностью инструмента и с целью увеличения количества измеряемых образцов было создано второе детекторное кольцо, позволяющее практически удвоить производительность установки. В работе дается описание текстурного дифрактометра SKAT и примеры измерения кристаллографической текстуры для образцов различной формы. Кроме того, обсуждаются методические вопросы измерения спектров для получения полных нормированных полюсных фигур.*

**Ключевые слова:** *кристаллографическая текстура, полюсные фигуры, нейтронная дифракция, дифрактометр SKAT*

## DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR NEUTRON TEXTURE MEASUREMENTS AT PULSED REACTOR.

*Lychagina T.A., Nikolayev D.I.*

*Joint Institute for Nuclear Research  
Dubna, Russia  
[lychagina@jinr.ru](mailto:lychagina@jinr.ru) , [dmitry@nf.jinr.ru](mailto:dmitry@nf.jinr.ru)*

**Abstract.** *Time-of-flight neutron diffraction using the IBR-2 pulsed reactor (JINR, Dubna) served as the basis for the development of the SKAT*

*texture diffractometer (Spectrometer for Quantitative Texture Analysis). Due to the instrument's high workload and the goal of increasing the number of samples measured, a second detector ring was created, allowing the setup to nearly double its throughput. This paper describes the SKAT texture diffractometer and provides examples of crystallographic texture measurements for samples of various shapes. Furthermore, methodological aspects of measuring spectra to obtain full normalized pole figures are discussed.*

**Keywords:** *crystallographic texture, pole figures, neutron diffraction, diffractometer SKAT*

### **Введение**

В настоящее время в мире существуют несколько нейтронных текстурных дифрактометров, а именно HIPPO (Лос Аламос, США) [1], GEM (Оксфордшир, Великобритания) [2], STRESS-SPEC (Гархинг, Германия) [3], iMATERIA (Токай, Япония) [4]. В нашей стране такой установкой является СКАТ, расположенный в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований в Дубне [5]. Дифрактометр СКАТ стоит в ряду лучших нейтронных инструментов в мире для изучения кристаллографических текстур. Преимущество таких измерений определяется тем фактом, что тепловые нейтроны имеют большую проникающую способность (порядка сантиметров) в веществе, и поэтому измерения текстуры ведутся на просвет, при этом размер измеряемого образца может быть до 40x40x40 мм. Исследование кристаллографической текстуры проводится для металлов, сплавов, горных пород, керамик, а также биологических объектов. На дифрактометре СКАТ измерялись кристаллографические текстуры всех перечисленных выше типов поликристаллов [5-10].

После планового ремонта импульсного реактора ИБР-2 спектрометр успешно эксплуатируется в пользовательском режиме. Поток нейтронов на

образце составляет порядка  $\sim 10^5$  н/см<sup>2</sup>/с. При таком потоке нейтронов измеряется 60-80 образцов в год с постоянно используемыми коллиматорами вторичного пучка 45'. Использование второго кольца с коллиматорами 18' позволяет измерять еще 30-40 образцов в год.

На рисунке 1 приведена схема расположения спектрометра СКАТ на канале 7а реактора ИБР-2.

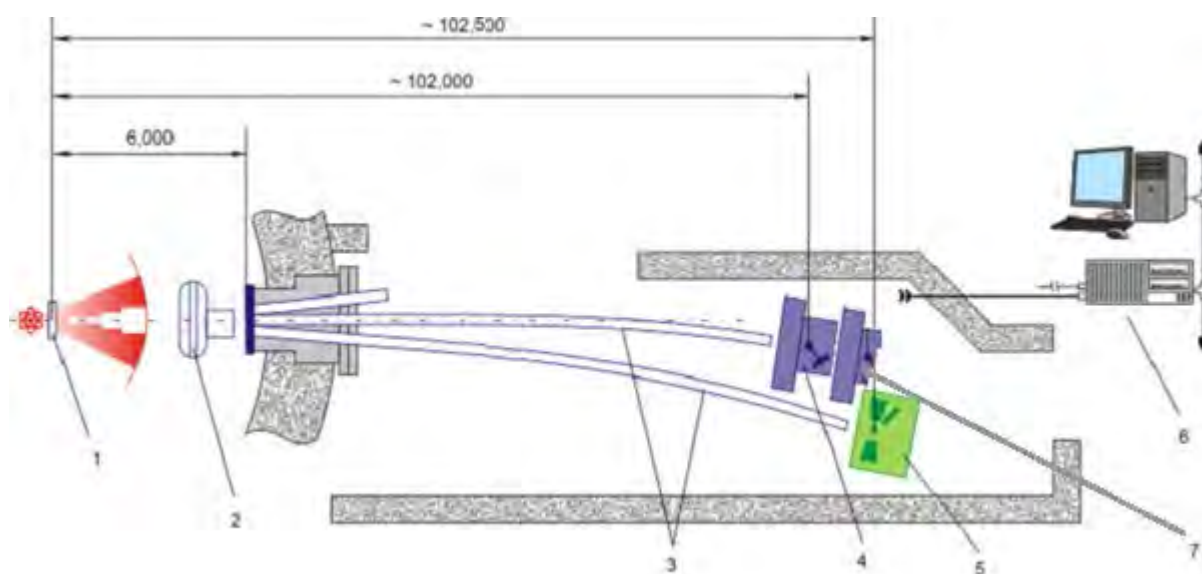


Рис. 1. Принципиальная схема спектрометра СКАТ: 1 – замедлитель, 2 – фоновый чоппер, 3 – изогнутые нейтронотводы (вакуумированные), 4 – первое кольцо текстурного дифрактометра СКАТ, 5 – дифрактометр EPSILON-MDS, 6 – компьютерная система управления экспериментом и сбора данных, 7 – второе кольцо текстурного дифрактометра СКАТ

Расстояние между кольцами составляет около 60 сантиметров. Тем не менее близкое расположение образцов не приводит к взаимному влиянию измерений друг на друга. Пример суммарных спектров одновременно измеряемых образцов приведен на рис.2. Из рисунка видно, что дифракционные пики от рассеяния нейтронов на разных порошковых образцах не перекрываются.

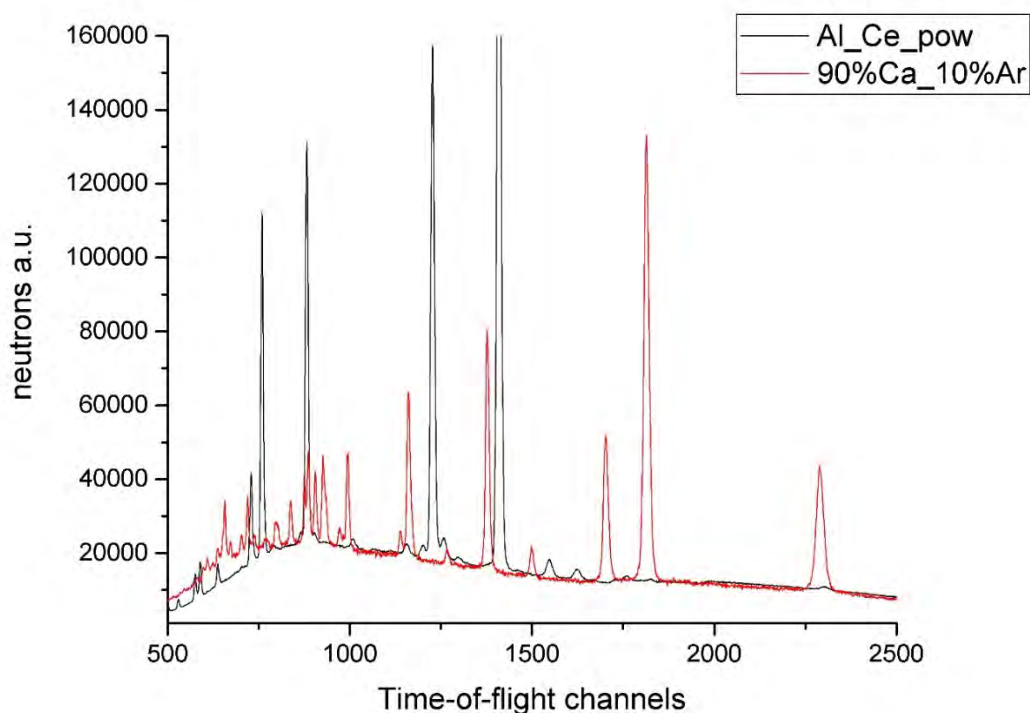


Рис. 2 Суммарные нейтронные спектры от одновременно измеренных порошков на двух детекторных кольцах спектрометра СКАТ. Измерялся порошок алюминия с примесью церия (Al\_Ce\_pow) и порошок из смеси 90% кальцита и 10% арагонита (90%Ca\_10%Ar).

В таблице 1 приведены характеристики инструмента.

**Таблица 1. Характеристики инструмента СКАТ**

	Первое кольцо	Второе кольцо
Пролётная база	~ 102 m	~ 102,6 m
Углы рассеяния $2\theta$	90°	
$\lambda_{\max}$	7.0 Å	
$d_{\max}$	5.3 Å	
Максимальное разрешение $\Delta d/d$	5.0·10 <sup>-3</sup>	

Пролётная база после рассеяния на образце	1. 0 m	
Нейтронотвод	Сечение: 50 мм (w) × 95 мм (h) Радиус: 13400 м Материал покрытия: Ni (m = 1)	
Детекторы	Набор из 19 детекторов на базе He3 трубок P = 4.5 bar Ø = 60 mm	
Коллиматоры	Соллеровские коллиматоры, покрытые Gd Сечение: 55 × 55 mm <sup>2</sup> Угловое расхождение:	
	45'	18'
Позиционирование образца	3х-осный гониометр	
Обработка данных	SONIX software PC под ОС Windows	

### Схема текстурного эксперимента

В работе [6] приведена принципиальная схема текстурного эксперимента. Для каждого кольца измерения проводятся независимо и не оказывают взаимного влияния. Образец находится в пучке тепловых нейтронов с энергиями, которые рассеиваются на плоскостях с величинами  $d$  до 5 Å. В одном положении образца одновременно регистрируются 19 времяпролетных спектров рассеянных нейтронов. Детекторы расположены таким образом, чтобы на сфере была равномерная 5° сетка. Рассеяние всегда происходит под углом 90°. Затем образец поворачивается на угол 5° и снимаются следующие 19 спектров. Таким образом, в одном текстурном эксперименте измеряются 19×72 времяпролетных спектров, из которых затем извлекаются полные полюсные фигуры. Необходимо отметить, что в таком эксперименте не требуются коррекции необходимые в

рентгеновском эксперименте. Более того, могут измеряться многофазные и низко симметричные образцы. Еще одним преимуществом нейтронных измерений является отсутствие требований к подготовке образца.

### Обработка измеренных спектров

За время работы дифрактометра СКАТ был накоплен значительный опыт, связанный как с проектированием, разработкой, модернизацией спектрометра, так и с развитием методики измерения спектров и разработкой программного обеспечения для получения полюсных фигур [6-9]. На рисунке 3 приведен суммарный времяпролетный спектр для образца из сплава Zr1%Nb, зарегистрированный на установке СКАТ. Полюсные плотности вычисляются как интегральные интенсивности под соответствующими дифракционными пиками.

Интегральная интенсивность выражается формулой

$$I_{\tau} \approx \frac{1}{2V_{cell}^2} \frac{1}{\tau^2} |F_{hkl}|^2 V\Phi(\lambda),$$

где  $V$  рассеивающий объем,  $F_{hkl}$  структурный фактор,  $\Phi(\lambda)$  - инструментальная функция,  $V_{cell}$  объем элементарной ячейки. Однако в используемой на СКАТе схеме меняется только рассеивающий объем и, следовательно полюсная плотность пропорциональна интегральной интенсивности. Подробное описание обработки экспериментальных данных приведено в работе [6].

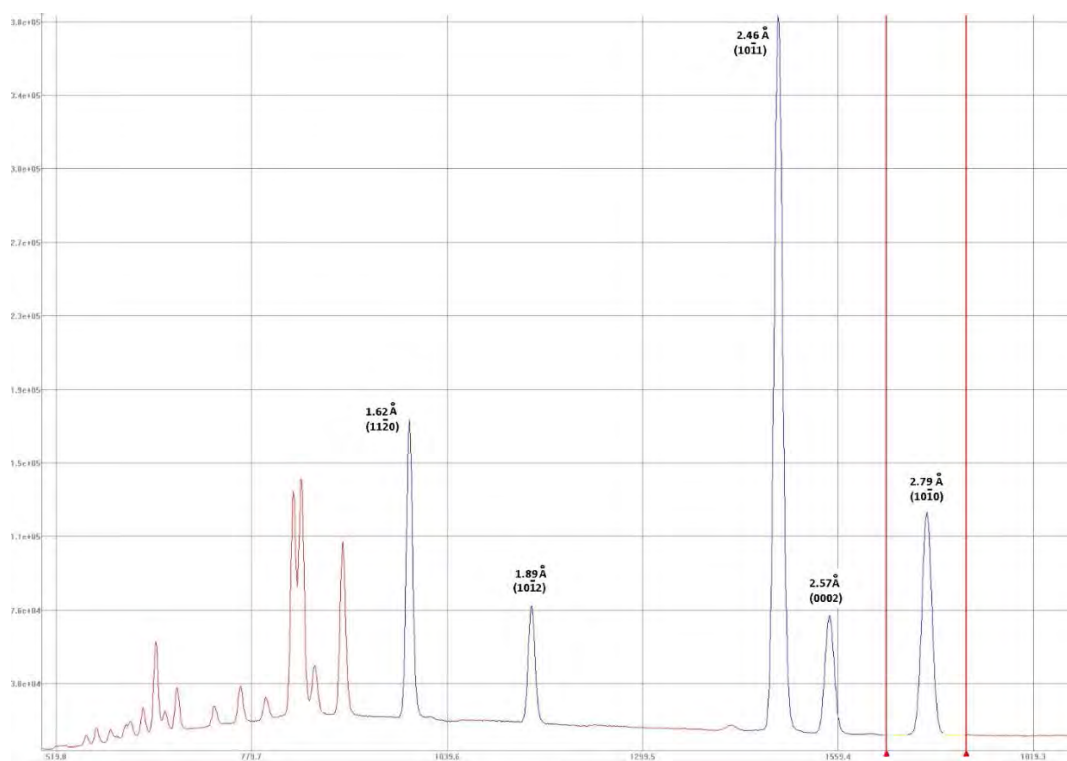


Рис. 3. Времяпролетный нейтронный спектр сплава Zr1%Nb, зарегистрированный на установке СКАТ

На основании измеренных спектров мы вычисляем соответствующие выбранному дифракционному рефлексу интегральные интенсивности, которые определяют полюсную плотность. Поскольку измеряются полные полюсные фигуры, то они нормируются путем интегрирования полюсной плотности по сфере.

Поясним процесс нормирования полюсной фигуры. Пусть  $\vec{Y}(\chi, \eta)$  — единичный вектор направления в системе координат образца [ $\chi, \eta$  — сферические координаты вектора],  $\vec{h}(\vartheta, \varphi)$  — единичный вектор направления, описываемого в кристаллической системе координат монокристалла [ $\vartheta, \varphi$  — сферические координаты вектора], тогда полюсная фигура  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  определяет объемную долю кристаллитов, для которых нормаль к плоскости решетки совпадает с различными направлениями

образца. Для изотропного распределения можно записать следующее выражение:

$$\int_{S^2} P_{\bar{h}}^{is}(\bar{y}) d\bar{y} = 4\pi.$$

Тогда для произвольного распределения:  $\int_{S^2} P_{\bar{h}}(\bar{y}) d\bar{y} = A$ .

Если мы введем нормированную полюсную фигуру:

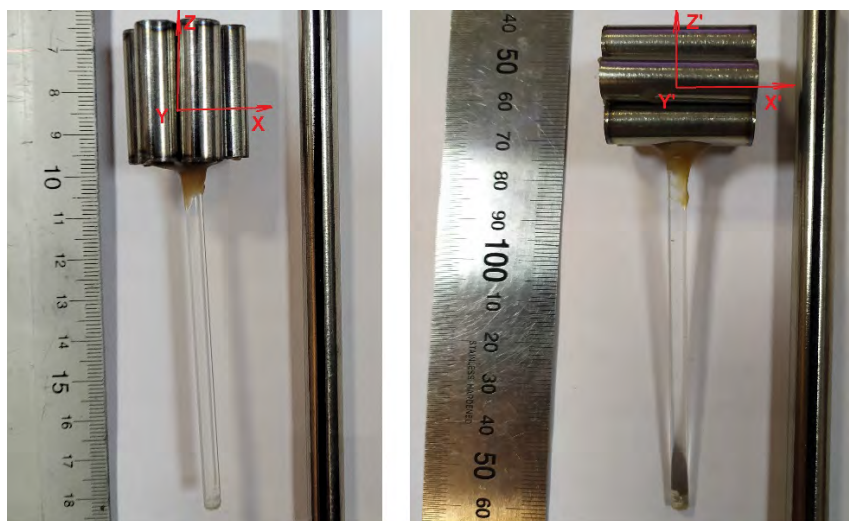
$$P_{\bar{h}}^{norm}(\bar{y}) = \frac{4\pi}{A} P_{\bar{h}}(\bar{y}), \text{ то } \int_{S^2} P_{\bar{h}}^{norm}(\bar{y}) d\bar{y} = 4\pi.$$

На всех рисунках ниже приводятся полные нормированные полюсные фигуры., где полюсная плотность дана в единицах изотропного распределения (mrd, multiple random distribution).

### Пример измерений полюсных фигур

В нейтронном текстурном эксперименте можно измерять объемные (не плоские, как в рентгеновском эксперименте) образцы. Образец был склеен из семи отрезков исходной трубки из Zr1%Nb сплава (рис. 4а). Все отрезки склеены с сохранением ориентации трубки. Держатель прикреплен к образцу вдоль оси трубки.

Тот же образец был приклеен к держателю другим способом, как показано на рисунке 4б). Системы координат XYZ и X'Y'Z', связанные с образцами, показаны на рис.4. Измерения проводились для обоих образцов. Понятно, что с точностью до поворота на 90° вокруг оси Y полюсные фигуры должны совпадать. На рисунках 5-6 приведены полные нормированные полюсные фигуры (0002), (10-10), (11-20), (10-11) для двух измерений.



а) б)

Рис. 4 а) Образец, склеенный из семи отрезков исходной трубки. Справа исходная трубка с маркировкой для обозначения ориентации. б) Тот же образец, повернутый на  $90^\circ$  вокруг оси  $Y$ . Справа исходная трубка с маркировкой для обозначения ориентации.

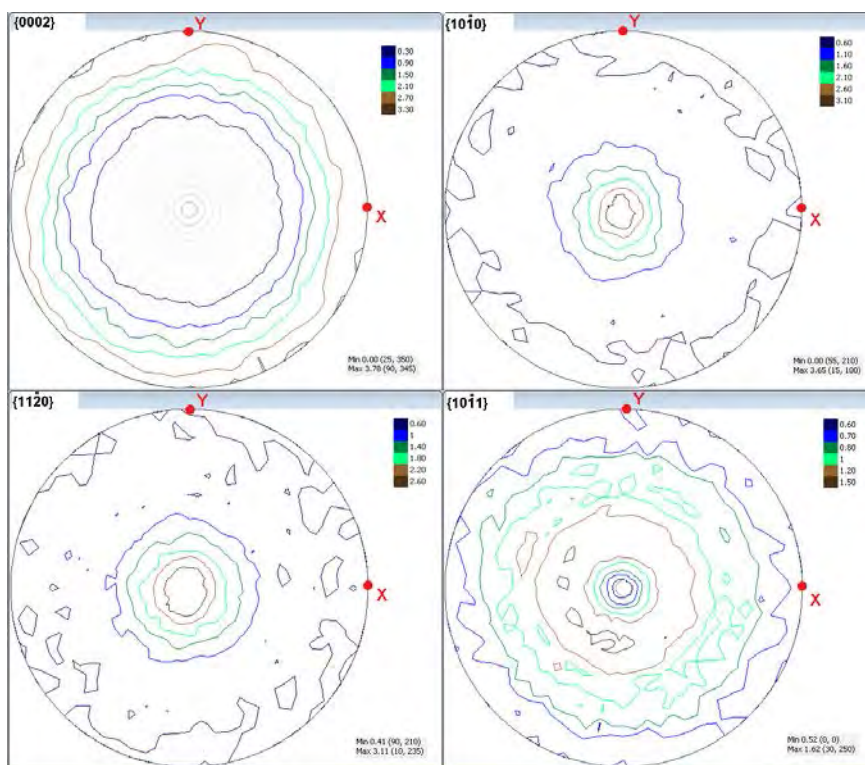


Рис. 5 Полные нормированные полюсные фигуры для образца из  $Zr1\%Nb$  сплава, изображенного на рисунке 4а).

Из рисунка видно, что текстура имеет аксиальный характер, причем ось текстуры совпадает с осью трубки. В плоскости перпендикулярной оси трубки лежит кристаллографическое направление  $[0002]$ . Максимум нормированной базисной полюсной фигуры  $(0002)$  составляет 3.78 mrd.

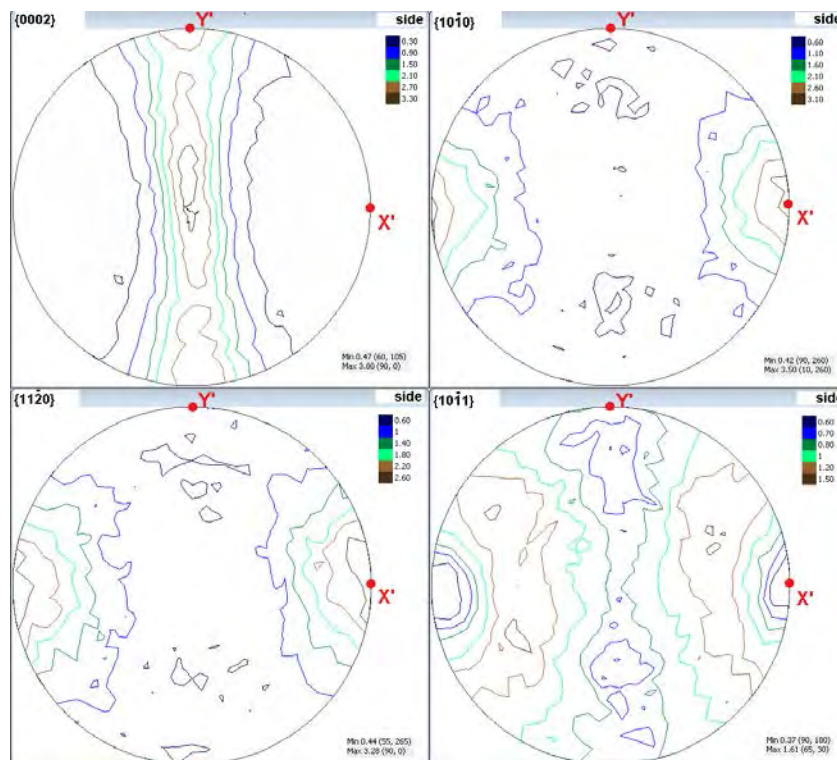


Рис. 6 Полные нормированные полюсные фигуры для образца из Zr1%Nb сплава, изображенного на рисунке 4б).

Из рисунка 6 видно, что с точностью до поворота полюсные фигуры совпадают с изображенными на рисунке 5. Различия в значениях полюсной плотности пренебрежимо малы и связаны с геометрией образца: пробег нейтронов в образце различен в приведенных измерениях.

На рисунке 7 приведены полные нормированные полюсные фигуры  $(0002)$ ,  $(10-10)$ , измеренные для образца, изображенного на рисунке 4б) и полюсные фигуры для тех же плоскостей, полученные поворотом вокруг оси  $Y$  из соответствующих полюсных фигур, измеренных для образца, изображенного на рисунке 4а).

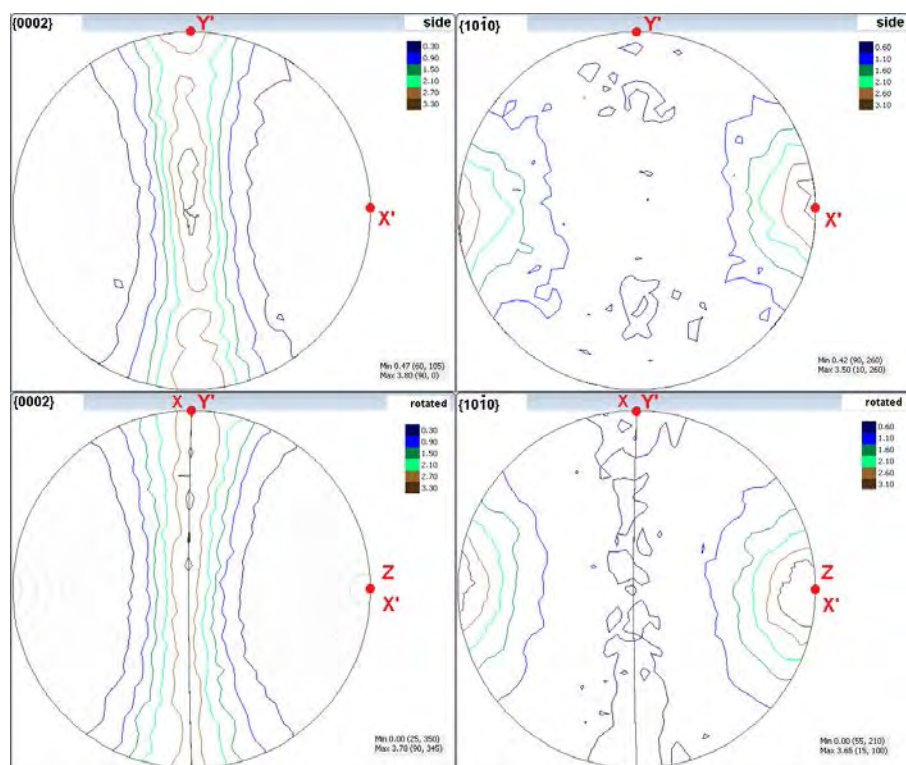


Рис. 7 Полные нормированные полюсные фигуры для образца, изображенного на рисунке 4б) (верхний ряд) и полученные поворотом вокруг оси Y из соответствующих полюсных фигур, измеренных для образца, изображенного на рисунке 4а) (нижний ряд)

Из рисунка видно, что полюсные фигуры с одинаковыми индексами очень близки как по распределению изолиний, так и по значениям максимумов полюсной плотности.

Соотношение сечений упругого когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, а также сечение поглощения нейтронов определяют качество получаемых дифракционных спектров и извлеченных из них полюсных фигур для разных материалов. Для циркония эти величины равны соответственно 6.44, 0.02, 0.185 барн, что определяет высокое качество измеряемых полюсных фигур для сплавов из этого металла.

### Список литературы

1. Kockelmann, W., Chapon, L.C., Radaelli, P.G. (2006). Neutron texture analysis on GEM at ISIS. *Physica B*, 639–643.
2. Davies P., Kockelmann W., Wynne B., Eccleston R., Hutchinson B. and Rainforth M. Validation of neutron texture data on GEM at ISIS using electron backscattered diffraction. *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 034002
3. H.-G. Brokmeier, W.M. Gan, C. Randau, M. Völler, J. Rebelo-Kornmeier, M. Hofmann (2011). Texture analysis at neutron diffractometer STRESS-SPEC, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 642, N 1, 87-92
4. Onuki, Y., Hoshikawa, A., Nishino, S., Sato, S., Ishigaki T. (2017). Rietveld Texture Analysis for Metals Having Hexagonal Close-Packed Phase by Using Time-of-Flight Neutron Diffraction at iMATERIA. *Adv. Eng. Mater.* 1700227.
5. Keppler, R., Ullemeyer, K., Behrmann, J., Stipp, M. (2014). Potential of full pattern fit methods for the texture analysis of geological materials: implications from texture measurements at the recently upgraded neutron time-of-flight diffractometer SKAT. *J. Appl. Cryst.*, 1520-1534.
6. Д.И. Николаев, Т.А. Лычагина Нейтронные текстурные измерения на импульсном реакторе ИБР-2, Материалы XV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике «Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа», с.88-98.
7. T. Lychagina, D. Nikolayev Quantitative comparison of the measured crystallographic textures, *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49(4), 1290-1299.

8. D. Nikolayev, T. Lychagina, A.A. Zisman, E. Yashina Directly verifiable neutron diffraction technique to determine retained austenite in steel *Advanced Engineering Materials*, 2017, DOI 10.1002/adem.20170559

9. Nikolayev D, Lychagina T, Pakhnevich A. 2019 Experimental neutron pole figures of minerals composing the bivalve mollusc shells // Springer Nature Applied Sciences V. 1, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0355-1>

10. Alexey Pakhnevich, Dmitry Nikolayev and Tatiana Lychagina Comparison of the global crystallographic texture of minerals in the shells of *Bathymodiolus thermophilus* Kenk et B.R. Wilson, 1985 and species of the genus *Mytilus* Linnaeus, 1758, *Journal of Structural Biology*, 2024, 216, N 4, 108126

УДК 621.81:678.4

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕВЕРС-ИНЖИНИРИНГА**

*Мараховский П.С., Большаков В.А., Евдокимов А.А., Егоров Ю.А.,*

*Пономаренко С.А., Антюфеева Н.В., Лонский С.Л., Запорожская А.А.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Аннотация.** *В машиностроении практически каждый узел агрегата имеет в своем составе различные резинотехнические изделия (РТИ) в виде уплотнительных колец и прокладок различного сечения и формы.*

*В настоящее время все чаще возникает необходимость проведения исследовательских работ по разработке различного рода материалов, для налаживания успешного процесса импортозамещения.*

*Процесс реверс-инжиниринга предполагает исследование химического состава и свойств материалов, оценку функциональности присутствующих в них компонентов и последующую разработку отечественных материалов с необходимыми характеристиками.*

**Ключевые слова:** *резинотехнические изделия (РТИ), пиролитическая хроматография, термический анализ.*

## **METHODOLOGICAL FEATURES OF REVERSE ENGINEERING**

*P.S. Marakhovsky, V.A. Bolshakov, A.A. Evdokimov, Yu.A. Egorov, S.A. Ponomarenko, N.V. Antyufeeva, S.L. Lonsky, A.A. Zaporozhskaya*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Abstract.** In mechanical engineering, almost every component of an assembly includes various rubber products (elastomeric products) in the form of sealing rings and gaskets of different cross-sections and shapes.*

*Currently, there is an increasing need for research work on the development of various types of materials to ensure a successful import substitution process.*

*The reverse engineering process involves studying the chemical composition and properties of materials, assessing the functionality of the components present in them, and subsequently developing domestic materials with the required characteristics.*

***Keywords:** rubber products (elastomeric products), pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry, thermal analysis*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современная промышленность характеризуется большим ассортиментом используемых материалов для изготовления различного рода узлов и агрегатов техники. Практически каждый агрегат имеет в своем составе множество различных РТИ в виде уплотнительных колец и прокладок различного сечения и формы [1, 2].

Широкое использование резин на основе натурального и синтетического каучуков в качестве материала для изготовления РТИ связано с их уникальными свойствами, такими как способность к большим обратимым деформациям, стойкость к действию химически активных веществ и агрессивных рабочих сред, а также сохранению прочности при различных деформациях. Работоспособность резинотехнических деталей зависит от свойства исходных компонентов, технологии изготовления резин и деталей, монтажа деталей в рабочие узлы и т.д.

Резиновые кольца, несмотря на широкое распространение, имеют определенный ресурс, вследствие высоких значений сил трения, износа, выдавливания кольца в зазор с последующим его разрушением, поэтому одним из важнейших правил надлежащей эксплуатации воздушных судов является своевременное обслуживание его узлов и агрегатов, и замена уплотнительных элементов в их составе согласно техническому регламенту. Резиновые уплотнения из резин на основе бутадиеннитрильного каучука могут применяться при температурах от минус 60 °С до (100 – 150) °С. Уплотнения из тепломорозостойких кремнийорганических резин не могут использоваться из-за их низкой стойкости к воздействию рабочих жидкостей и смазок, а так же в следствие малой прочности и твердости таких резин. Поэтому в качестве теплостойких уплотнений используют уплотнительные кольца из термосредостойких резин на основе фторкаучука. Однако уплотнения из этих резин недостаточно морозостойки (температура хрупкости от минус 15 °С до минус 20 °С).

В настоящее время все чаще возникает необходимость проведения исследовательских работ по разработке различного рода материалов, использующихся в узлах и агрегатах техники, для налаживания успешного процесса импортозамещения.

Процесс реверс-инжиниринга предполагает исследование химического состава и свойств материалов, оценку функциональности присутствующих в них компонентов и последующую разработку отечественных материалов с необходимыми характеристиками.

Согласно данным технических условий “Смеси резиновые для резинотехнических изделий авиационной техники” (ТУ 38 0051166-2015), базовым компонентом, в значительной мере определяющим эксплуатационные свойства РТИ, является природа его полимерного материала. При необходимости, для улучшения или коррекции

характеристик материалов, в т.ч. для переработки исходных композиций, в его рецептуру добавляют различные компоненты и модификаторы – пластификаторы, наполнители, антипирены, присадки, антислеживающие агенты и т.п. При этом необходимо отметить возможное вымывание или разрушение компонентов или полимерных фракций по ходу эксплуатации исследуемых образцов, что может заметно затруднять расшифровку их составов.

С учетом большого разнообразия и обычно нестандартного размера образцов РТИ, для расшифровки их состава и подбора наиболее подходящего аналога в первую очередь представляется целесообразным исследование химического состава образцов РТИ, в частности, методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии. Этот метод может использоваться для анализа небольших количеств образцов, в том числе в отвержденном состоянии, и позволяет оценить структуру полимера по характеристическим сигналам его отдельных структурных фрагментов. Введение различных добавок может значительно изменять свойства материалов, поэтому проведение общей оценки физических и эксплуатационных характеристик также представляется необходимым. В виду малых размеров и, зачастую, малого количества образцов, их теплостойкость оценивали методами термического анализа (термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии), а также измерения их плотности и степени набухания в среде топлива ТС-1. Термический анализ образцов проводили с целью оценки свойств исследуемых образцов в широком интервале температур, а также особенностей термического разложения на воздухе и определения содержания несгораемого остатка. Измерение плотности и степени набухания в среде топлива ТС-1 проводили подбора наиболее подходящего аналога из ТУ 38 0051166-2015.

Приведены данные исследования химического состава образцов РТИ с применением методов термического и структурного анализа для исследования химического состава образцов РТИ, а также определения их физических и эксплуатационных характеристик (плотности, степени набухания в топливе ТС-1) для оценки образцов и подбора подходящего аналога.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).[4]

### **Материалы и методы**

Для исследований использовали образцы РТИ иностранного производства, используемые в контакте с гидравлической жидкостью в широком диапазоне температур от минус 50 °С до 50 °С в количестве 3 шт. Условно образцам были присвоены номера, образец №1, 2, 3. Образцы визуально представляют собой эластичные кольца черного цвета. В качестве аналогов использовали образцы модельных резиновых смесей марок ИРП-1375 и ИРП-1376, выбранные после расшифровки составов полимерных матриц исследуемых образцов.

### **Методы испытаний и исследований**

#### *ИК-Фурье спектроскопия*

Определение химической структуры полимерных материалов образцов РТИ и термоэластопластов выполнено методом ИК-Фурье спектроскопии по характеристическим полосам поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей (валентных углов, групп связей) по ГОСТ Р 57941-2017.

ИК-спектры записаны с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (количество сканов – 16, разрешение –  $4 \text{ см}^{-1}$ ). Условия проведения испытаний: температура воздуха в помещении:  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; относительная влажность воздуха в помещении: 27 %.

#### *Пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия*

Оценку полимерной структуры образцов методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии проводили путем проведения пиролиза образцов в 2-х различных режимах в инертной атмосфере гелия и используя разделение продуктов пиролиза по методике на основе ГОСТ 28614-90. Идентификацию соединений проводили с использованием масс-спектрометрического детектирования и библиотеки масс-спектров NIST 05 с точностью до изомеров и с учетом наиболее вероятных структур полимерных матриц образцов

Пиролиз исследуемых образцов №№ 1, 2, 3 проводили в экспресс-режиме путем мгновенного нагревания образцов до температуры  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , для потенциальных коммерческих аналогов пиролиз образцов проводили путем их постепенного нагревания от комнатной температуры до выбранных температур ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), с последующим анализом целевой газовой фракции образцов. Выбор указанных температур был обусловлен интенсивной потерей массы образцов при соответствующих условиях (обычно с некоторой задержкой, по сравнению с результатами ТГА, из-за протяженности линии ввода образцов после проведения их пиролиза), что подтверждается результатами ТГА образцов и сопоставлением их пирогрaмм, полученных при разных условиях, по присутствию и интенсивностям хроматографических пиков соединений.

Разделение соединений проводили на хроматографической колонке SH-Rxi-5ms ( $30\text{м}\times 0,25\text{мм}\times 0,25\text{мкм}$ ) в градиентном режиме при нагревании от  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 мин до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  ( $T_{\text{инжектора}} =$

280 °С). Детектирование соединений проводили в сканирующем режиме в диапазоне  $m/z$  от 12 до 500, напряжение филамента +1,0 кВ.

*Рентгеноспектральный микроанализ, микроструктурные исследования*

Исследования образцов РТИ и термоэластопластов (термопластов) проводились на сканирующем электронном микроскопе с приставкой энергодисперсионного микроанализа на базе безазотного энергодисперсионного детектора ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Из полученных изделий изготавливались срезы, после чего они приклеивались с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателям образцов для сканирующего электронного микроскопа и сушились на воздухе. Для выявления тонкой структуры материалов, применялось ионно-плазменное травление в вакуумной установке.

*Синхронный термический анализ (ТГА/ДСК)*

Оценку температурных переходов исследуемых материалов проводили методом ТГА по ГОСТ 56721-2015 путем регистрации изменения массы образца в процессе нагрева до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в среде воздуха при скорости потока 70 мл/мин.

*Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)*

Оценку температурных переходов исследуемых материалов проводили методом ДСК по ГОСТ Р 55135-2012 путем измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в каком-либо процессе при нагревании или охлаждении образцов по контролируемой температурной программе. Температурный диапазон измерений составлял от минус 100 до 250 °С, скорость нагрева 10 °С/мин в среде спокойного воздуха.

*Изменение массы образцов в топливе ТС-1 в течение 24 ч*

Изменение привеса (вымывания) проводили по ГОСТ 9.030-74 метод А путем погружения образцов в ненапряженном состоянии в топливо ТС-1 с последующей выдержкой в течение 24 ч при  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ . За результат испытаний принимали среднеарифметическое значение показателя, вычисленного из результатов испытаний трех образцов, при допуске предельном отклонении  $\pm 10\%$  каждого из них от среднеарифметического значения.

*Определение плотности полимерных материалов*

Плотность исследуемых материалов определяли по ГОСТ 15139-69, метод гидростатического взвешивания. Условия проведения испытаний: температура воздуха в помещении –  $21^\circ\text{C}$ , относительная влажность воздуха –  $40\%$ .

**Результаты и обсуждение**

На первом этапе была проведена комплексная оценка физических свойств и химического состава исследуемых образцов. Результаты представлены в таблице 1 и на рисунок 1 – 6.

Таблица 1 – Результаты измерений плотности образцов РТИ и изменение массы после выдержки в топливе ТС-1 в течении 24 часов.

Маркировка образца	Плотность материала, г/см <sup>3</sup>	Изменение массы, %
Образец №1	1,22	89,4
Образец №2	1,22	95,0
Образец №3	1,22	86,3

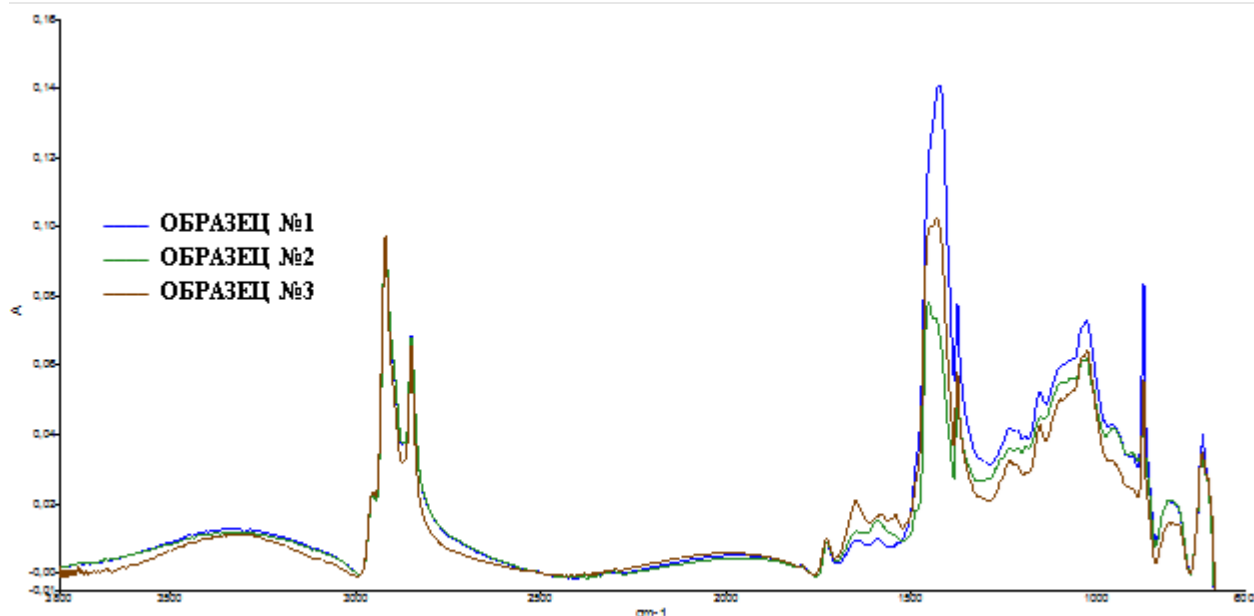


Рисунок 1 – Характеристические полосы поглощения ИК-спектров образцов РТИ.

По результатам ИК-спектроскопии характеристическим полосам поглощения в ИК-спектрах эластомерного материала уплотнений образец №1, образец №2, образец №3 отвечают валентные колебания С–Н связей в СН=C группах около 3070–3060 см<sup>-1</sup> (слабовыраженное плечо), валентные колебания С–Н связей 2955, 2920 и 2850 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания С–Н связей в СН<sub>2</sub> группах в области 1455–1450, 1440–1435 см<sup>-1</sup> и СН<sub>3</sub> группах 1375 см<sup>-1</sup> и веерные колебания СН<sub>2</sub> групп 1155 см<sup>-1</sup>, что предполагает карбоцепную структуру полимера. На строение мономерного звена, содержащего сопряженные двойные связи, указывают характеристические полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям С–Н связей в транс-СН=СН группах 1350 см<sup>-1</sup>, скелетным колебаниям в цис-/транс-полидиенах 1070–1065 см<sup>-1</sup>, скелетным колебаниям в цис-1,4-полидиенах 1040–1035 см<sup>-1</sup> и веерным внеплоскостным колебаниям С–Н связей в СН<sub>2</sub>=СН группах 960–955 см<sup>-1</sup>. На присутствие звеньев цис-1,4-полиизопрена и 3,4-изомера могут

указывать малоинтенсивные полосы поглощения изолированных цис-/транс-звеньев  $1140\text{ см}^{-1}$ , =CH– связей  $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$  группы  $1312\text{ см}^{-1}$  и C–H связей  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$  группы около  $900\text{--}890\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры исследованных образцов уплотнений схожи, некоторое различие в спектрах может определяться значительным содержанием компонентов-наполнителей. На основании отнесения характеристических полос поглощения к типу валентных и деформационных колебаний связей структурных фрагментов полимера, исследуемый материал представляет собой вулканизированный эластомер на основе полиизопрена.

Пирограммы образцов № 1,2,3 представлены на рисунке 2.

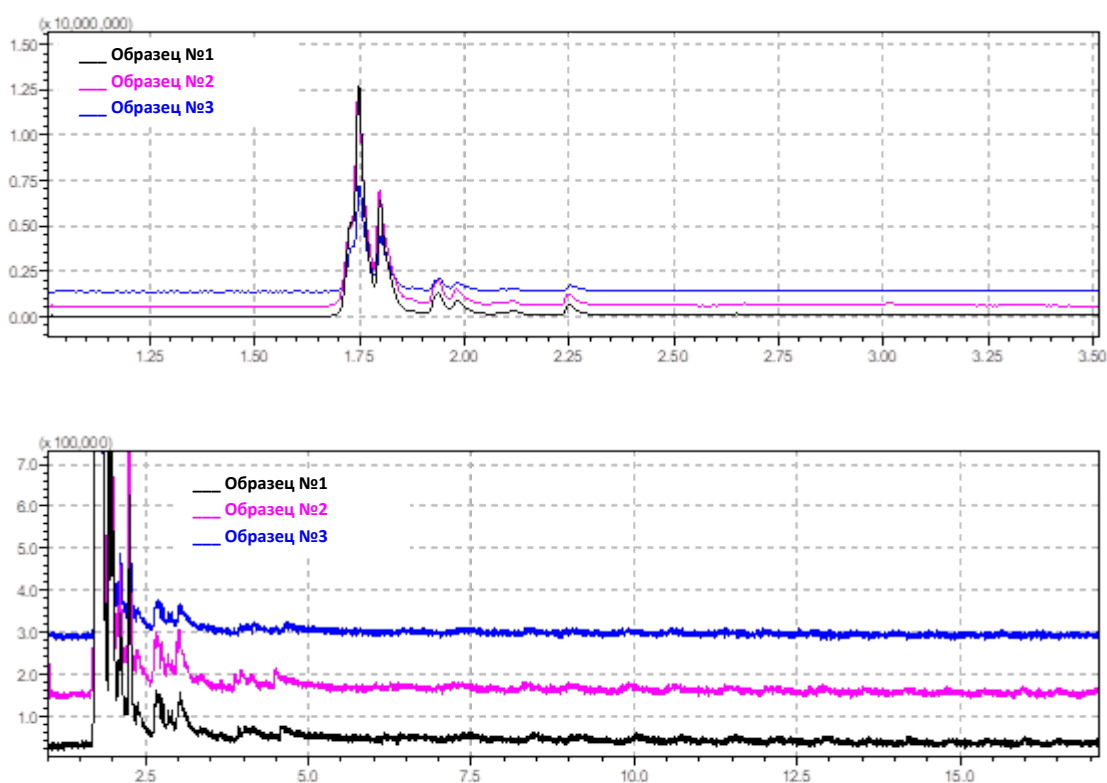


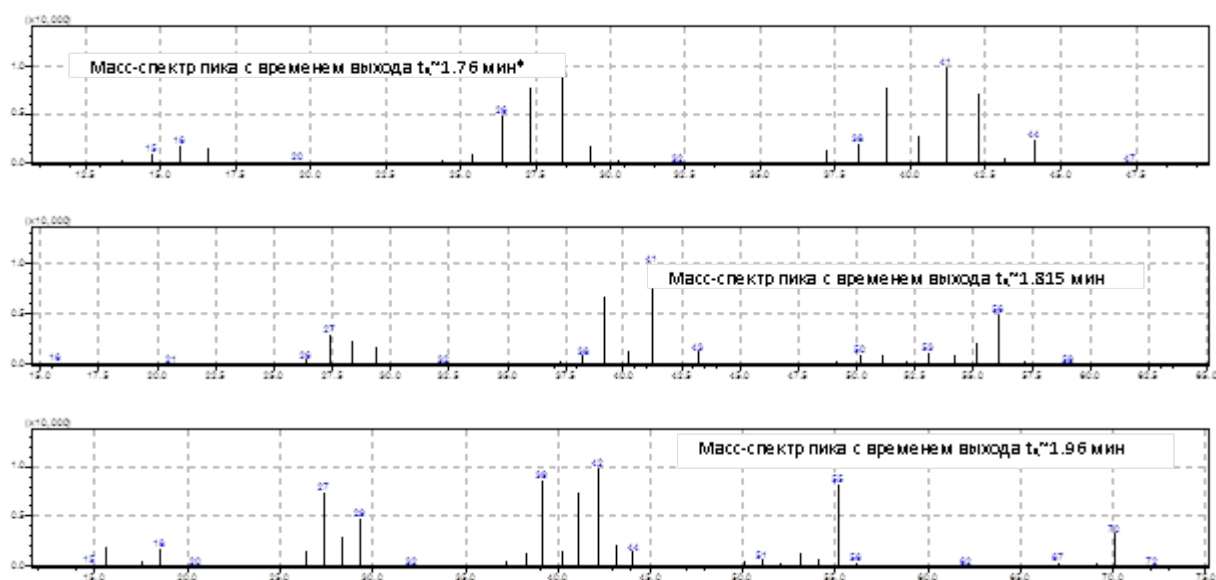
Рисунок 2 – Пирограммы образцов № 1, 2, 3, полученные методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

Параллельно с проведением исследований состава пиролизатов образцов также оценивали внешний вид остатка образцов после проведения пиролиза. Необходимо отметить, что в связи с небольшим

количеством образцов для проведения исследований (обычно до 1-10 мг) и не очень высокой воспроизводимостью процессов пиролиза состояние остатка образцов после пиролиза оценивали визуально, поэтому полученные данные могут быть использованы только в качестве дополнительных для описания исследуемых образцов [5].

Остатки после пиролиза образцов представляли собой небольшие количества мелкодисперсных частиц черного цвета, легко размалывающихся при нажатии.

Для оценки и сопоставления химической природы полимерных матриц образцов идентификацию соединений на полученных пирограммах проводили по хроматографическим пикам основных соединений с относительной интенсивностью более (3-5) % от интенсивности пика основного соединения в составе продуктов пиролизата. Необходимо отметить, что из-за сильного перекрытия слабоудерживающихся пиков (с  $t_R \leq \sim 3$  мин) вероятность их надежной идентификации значительно понижается. На рисунке 3 приведена расшифровка составов пиролизатов образцов на примере образца №1.



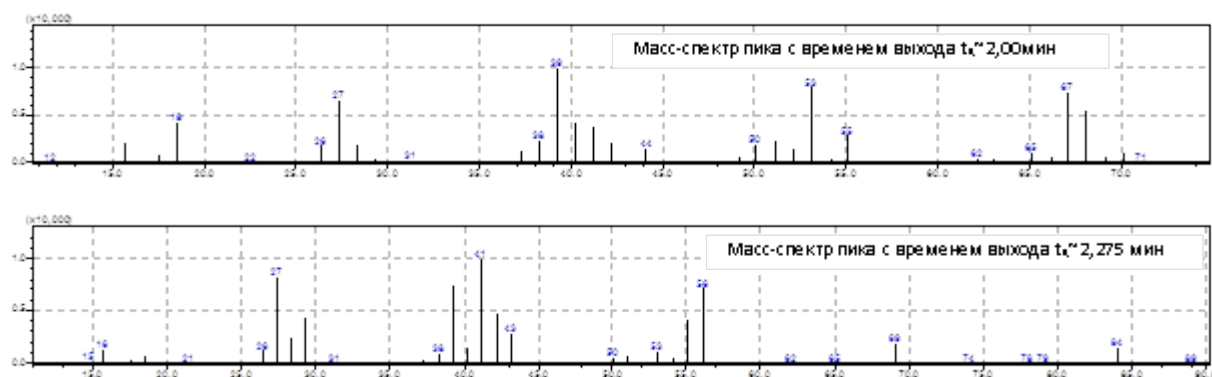
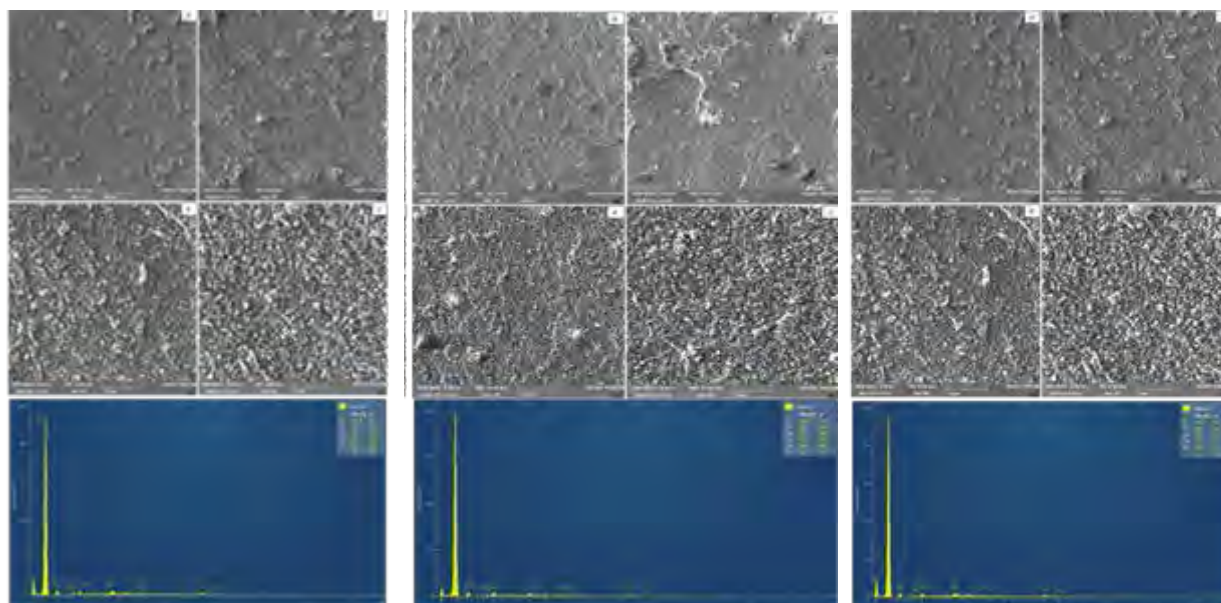


Рисунок 3 – Масс-спектры пиков соединений, выделяющихся при пиролизе образцов № 1,2,3 на примере образца № 1.

Пики с  $m/z=15, 16$  незначительно смещены в область более высоких  $m/z$  (на  $\Delta m/z \leq 1$ ), предположительно из-за высокого количества вводимых образцов. На примере анализа состава пиролизатов других образцов-аналогов было показано, что пик в данной области их пирограмм соответствует выделению метана, а не аммиака.

Основными продуктами пиролизатов образцов являются метан  $\text{CH}_4$ , этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ , пропилен  $\text{C}_3\text{H}_6$ , бутилен, пентен, с точностью до изомеров, углекислый газ  $\text{CO}_2$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$ , небольшие количества пентадиена или изомеров. Интенсивность пиков углеводородов уменьшается в ряду  $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$  [6].



Образец № 1

Образец № 2

Образец № 3

Рисунок 4 – Микроструктура поверхности среза образцов 1,2,3

Микроструктурные исследования материала образцов показали, что при изготовлении среза происходит пластическая деформация материала с ярко-выраженной его ориентацией. Образцы материала наполнены порошкообразными частицами. Выявлены следующие элементы в составе образцов: углерод (C), кислород (O), цинк (Zn), кремний (Si), кальций (Ca), сера (S).

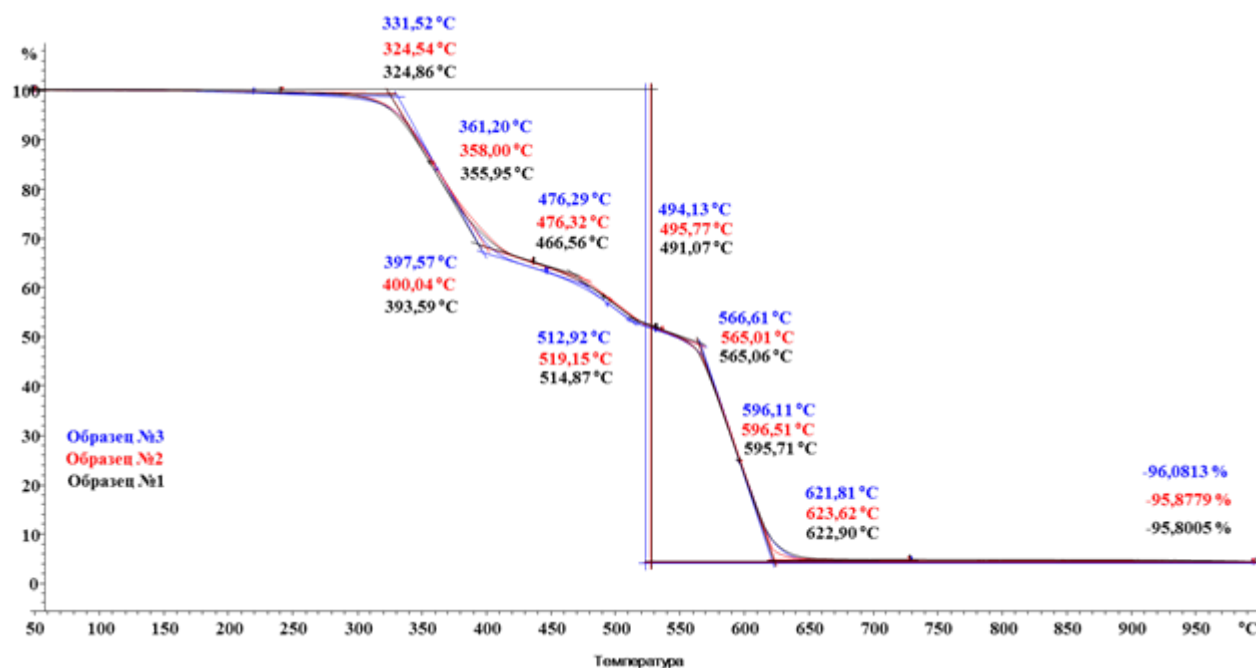


Рисунок 5 – Зависимость потери массы от температуры образца № 1 (12,0 мг.), образца №2 (11,9 мг.) и образца №3 (9,8 мг.)

Температура стеклования исследуемых образцов составила минус 55,8 у образца № 3 и минус 55,7 и минус 55,5 у образцов № 2 и № 1 соответственно. При этом на термограмме отсутствует пик, характеризующий температуру плавления (рисунок 6).

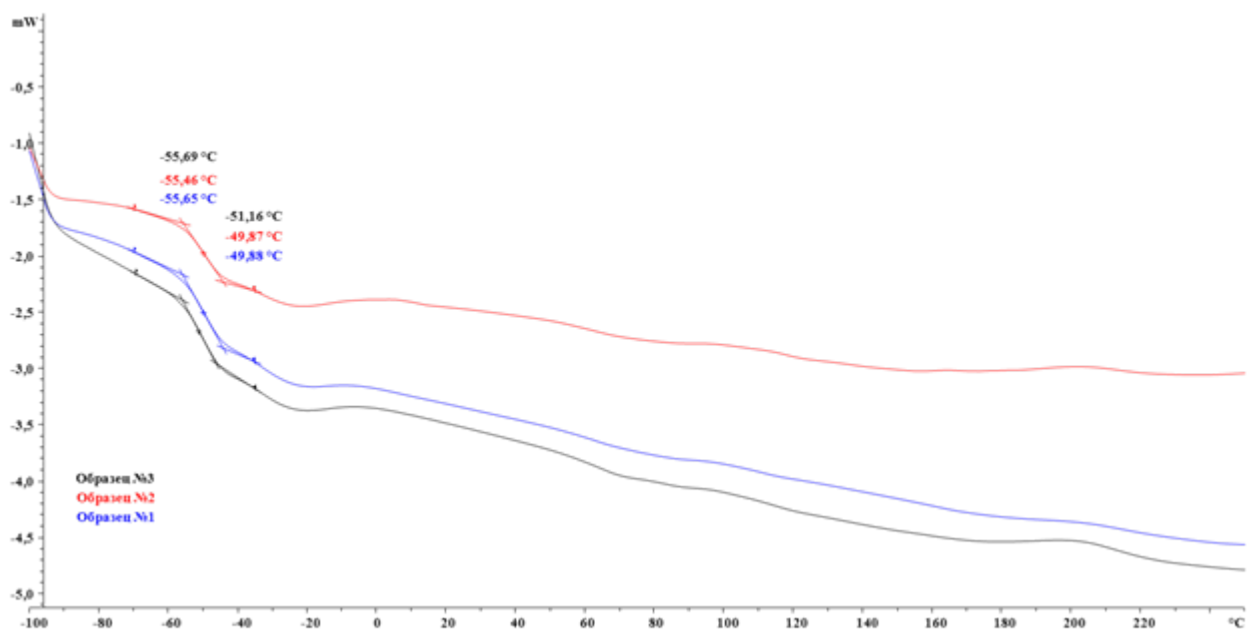


Рисунок 6 – Характеристические температуры стеклования образцов № 1, 2, 3

По совокупности исследованных физических характеристик образцов и после определения их химического состава можно сделать предположение о том, что для замены применяемого для изготовления РТИ материала наилучшим образом подходят резиновые смеси на основе этилен-пропилен-диенового каучука или сополимера пропилена и 1-бутилена. Проведены исследования характеристик потенциальных аналогов исследуемых образцов – резиновых смесей 6 группы, изготовленные по ТУ 38 0051166-2015 марок ИРП-1375 и ИРП-1376 аналогичными методами, используемые на первом этапе работы, и приведено сравнение с полученными ранее характеристиками. Результаты исследований представлены на рисунках 7 – 11 и в таблицах 2 – 4.

Таблица 2 – Результаты измерений плотности образцов резиновых смесей марок ИРП-1375 и ИРП-1376 и изменение массы после выдержки в топливе ТС-1 в течении 24 часов.

Маркировка образца	Плотность материала, г/см <sup>3</sup>	Изменение массы, %
ИРП-1375	1,17	79,8
ИРП-1376	1,06	152,0

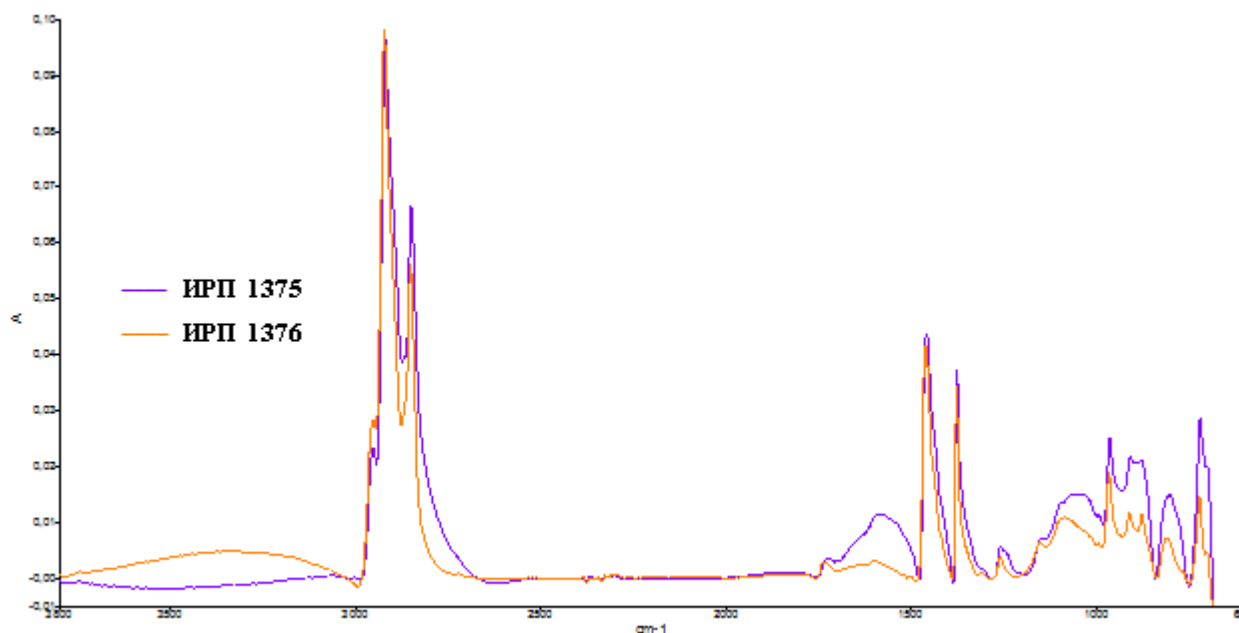


Рисунок 8 – Характеристические полосы поглощения ИК-спектров модельных резин ИРП-1375 и ИРП-1376

Характеристическим полосам поглощения в ИК-спектрах образцов модельных резин ИРП-1375 и ИРП-1376 (рисунок 8) отвечают валентные колебания С–Н связей 2951, 2919 и 2849 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания С–Н связей в СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> группах 1458 и 1377 см<sup>-1</sup>, валентные колебания

C–C связями фрагмента C–C(CH<sub>3</sub>)–C 1155 см<sup>-1</sup>, маятниковые колебания CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> групп 964 и 720 см<sup>-1</sup>, соответственно, что предполагает карбоцепную структуру полимера. На структурные фрагменты образованные циклоолефинами (норборнен, норборнадиен), указывают характеристические полосы поглощения 907 и 871 см<sup>-1</sup>, относящиеся к деформационным колебаниям 5- и 6-ти членных циклов. ИК-спектры 2-х образцов модельных резин практически идентичны. На основании отнесения характеристических полос поглощения к типу валентных и деформационных колебаний связей структурных фрагментов в составе эластомерного материала наполненных резин использован сополимер этилена, пропилена и циклоолефина (норборнена).

Пирограммы образца ИРП-1375 после его нагревания до температур 400 °С, 450 °С и 500 °С приведены на рисунке 9, ввод целевой фракции, отобранный при 450 °С, характеризуется более интенсивным выделением летучих соединений, поэтому проведение исследований образцов модельных резин при этой температуре представляется более предпочтительным [7].

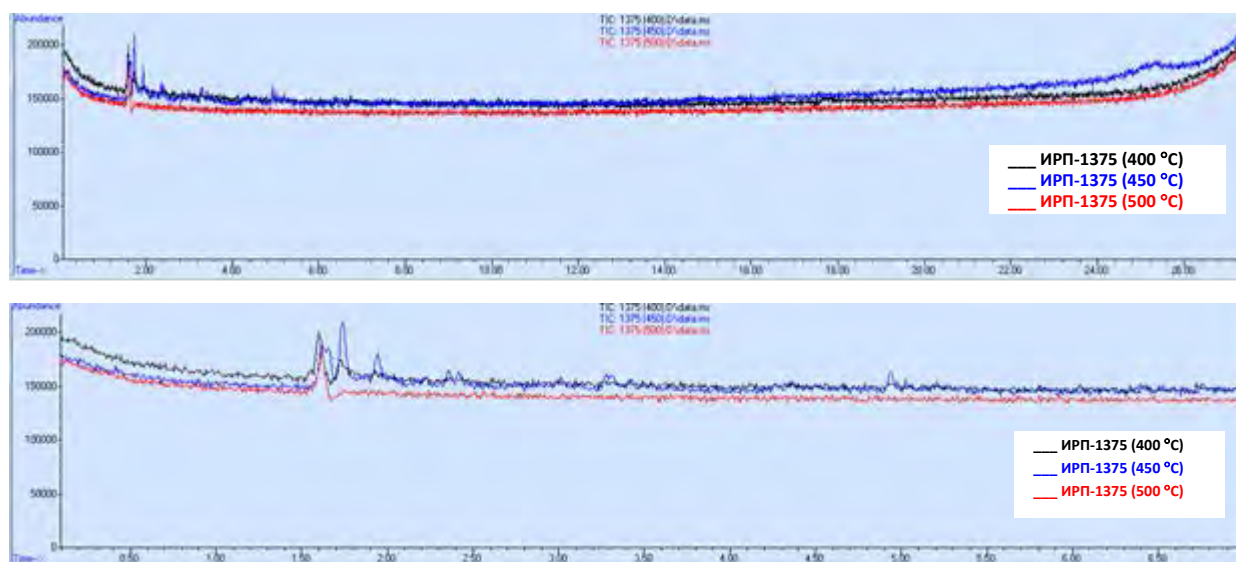


Рисунок 9 – Пирограммы образца модельной резины ИРП-1375 после его постепенного нагревания до температур 400 °С, 450 °С и 500 °С,

полученные методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (целевая фракция, отобранная при 450 °С).

Пирограммы образцов ИРП-1375 и ИРП-1376 (после их постепенного нагревания до температуры 450 °С и ввода целевой фракции образцов) представлены на рисунке 10.

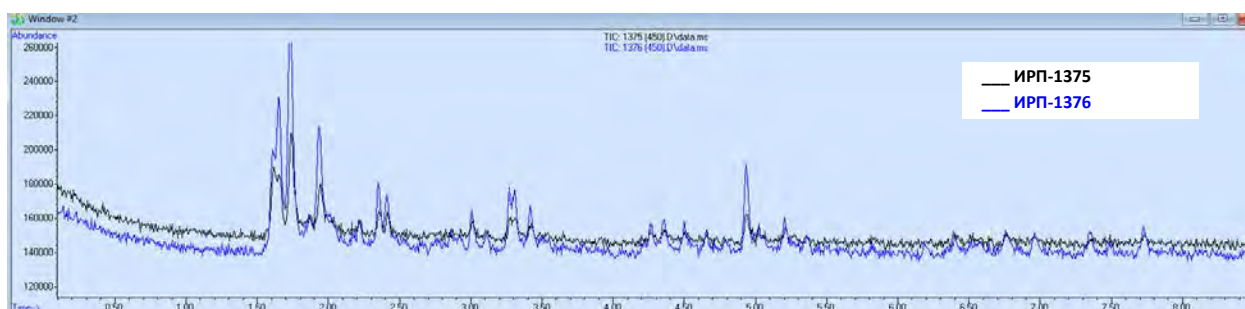
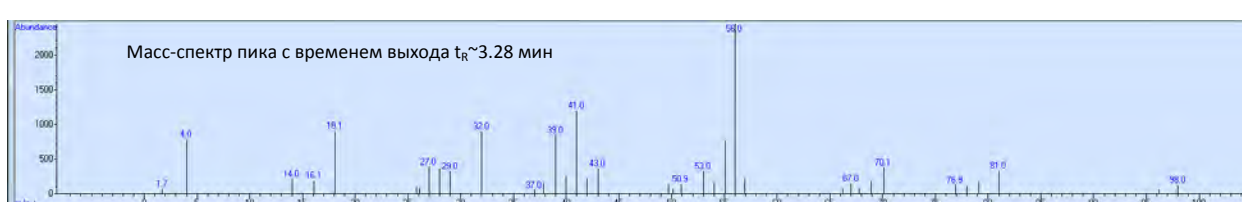
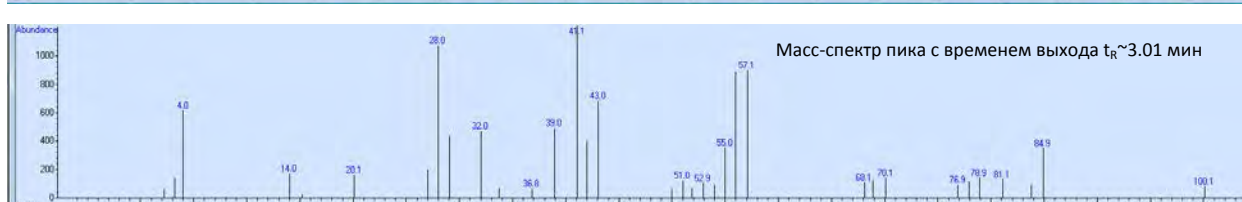
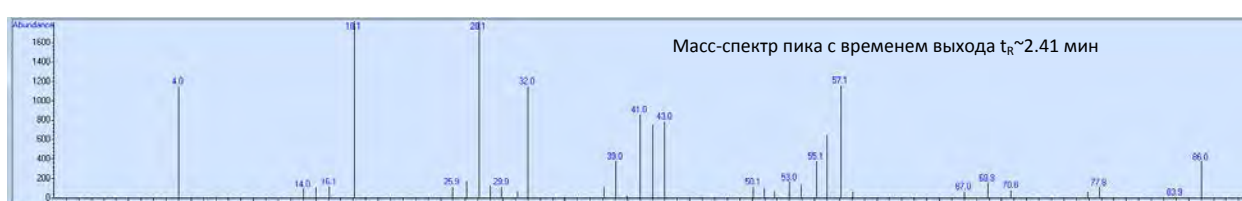
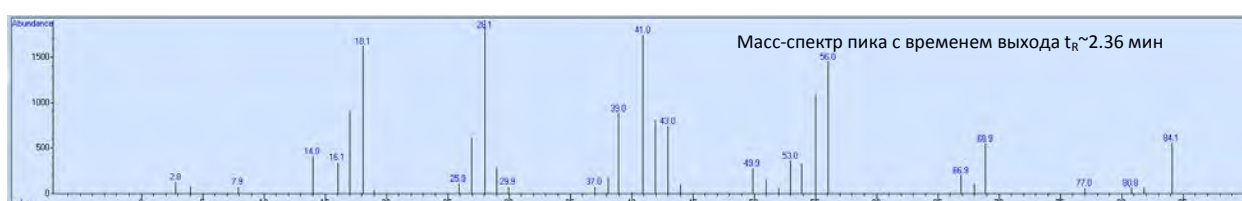
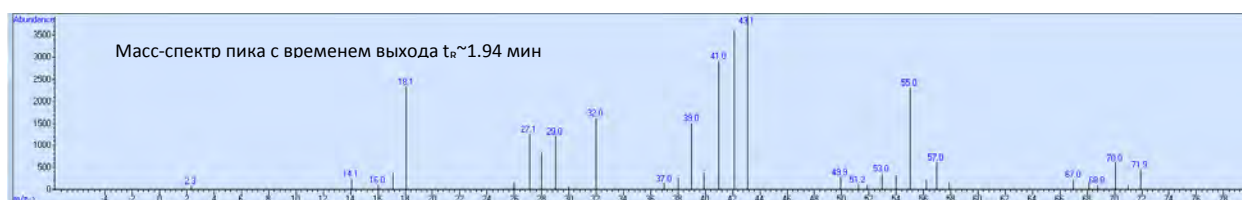
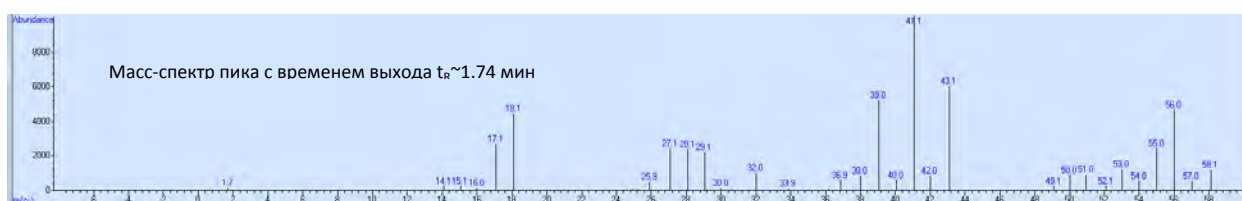
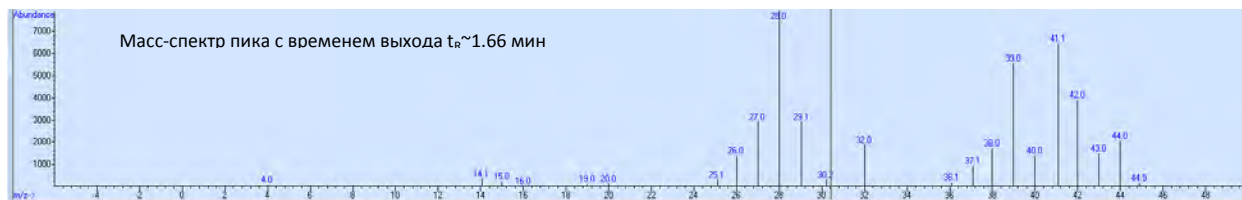
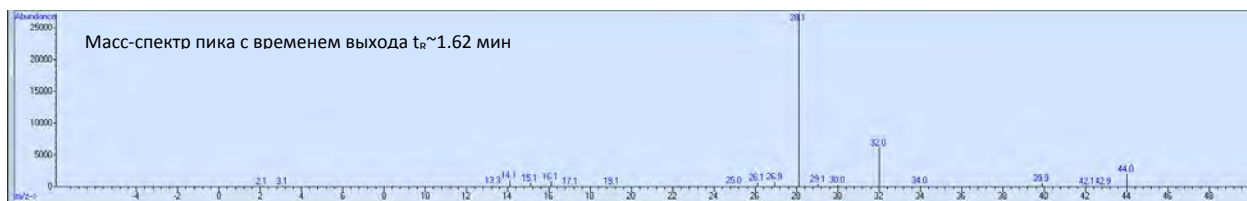


Рисунок 10 – Пирограммы образцов модельных резин ИРП-1375 и ИРП-1376, полученные методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (целевая фракция, отобранная при 450 °С).

На рисунке 11 представлена расшифровка составов пиролизатов образцов на примере образца ИРП-1375.

Результаты анализа образцов модельных резин качественно похожи друг на друга и на результаты анализа исследуемых образцов – основными компонентами в составах их пиролизатов являются компоненты воздуха (азот  $N_2$ , кислород  $O_2$  и углекислый газ  $CO_2$ ), а также углеводороды алканового, алкенового и алкадиенового рядов  $C_3$ - $C_7$ , что хорошо согласуется со справочной информацией по их составу [8], (резины на основе этиленпропиленового каучука, по ТУ 38-0051166-2015) что вполне согласуется с результатами ИК-спектрометрии. Остатки после пиролиза образцов представляли собой мелкодисперсные частицы черного цвета.

# Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа



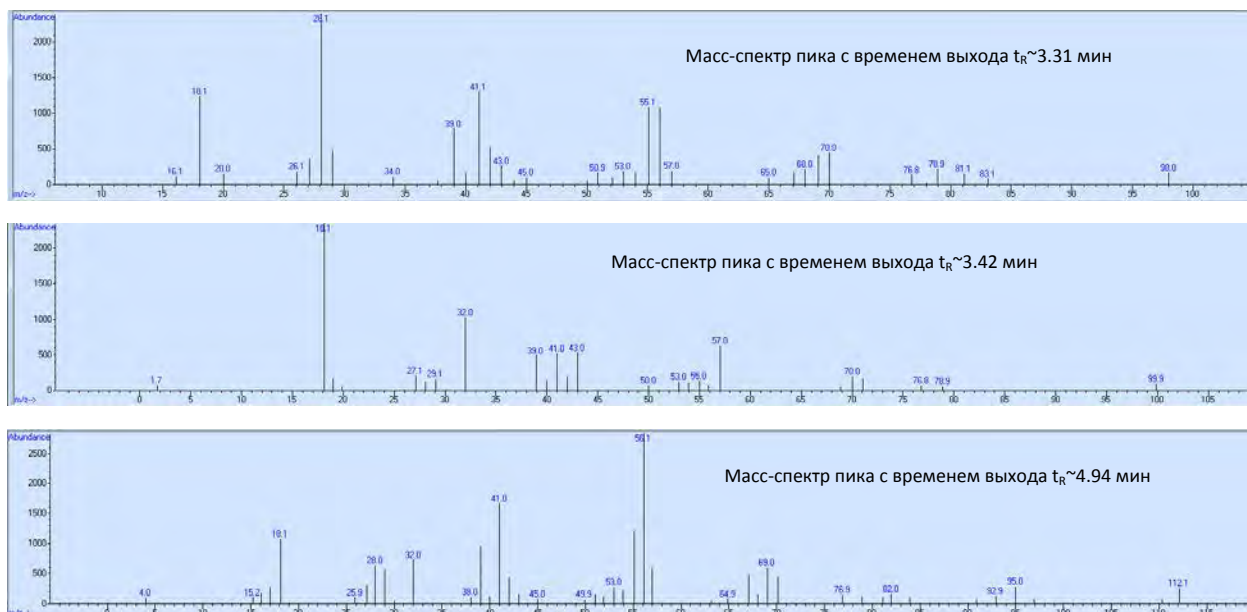
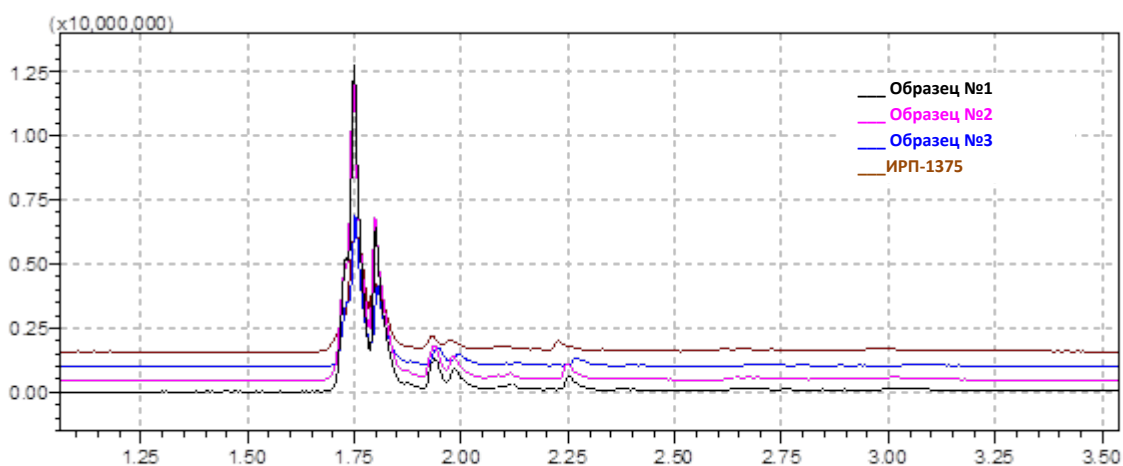


Рисунок 11 – Масс-спектры пиков соединений, выделяющихся при пиролизе образцов модельных резин, изготовленных на основе этиленпропиленового каучука, на примере образца ИРП-1375.

На примере образца ИРП-1375 (рисунок 10, 12), показана корректность оценки химического состава полимерных матриц образцов РТИ данного типа.



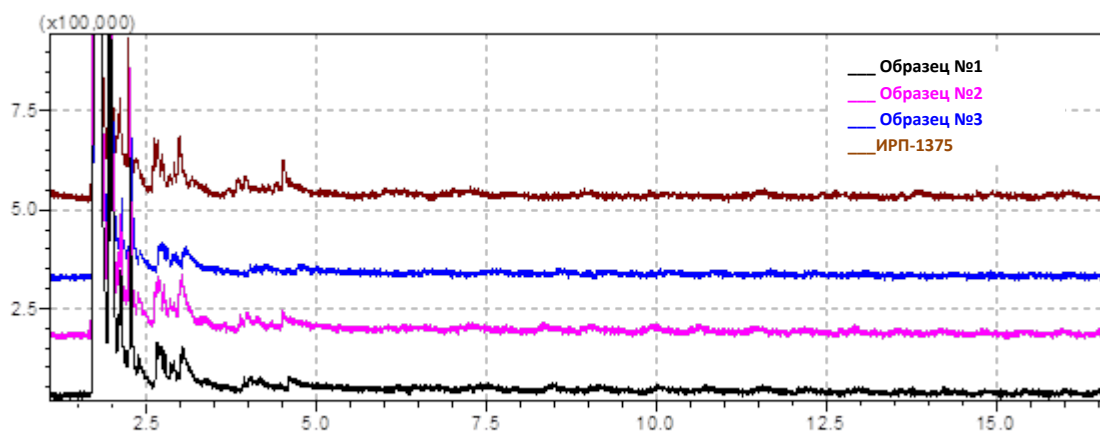


Рисунок 12 – Пирограмма образца ИРП-1375, полученная методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

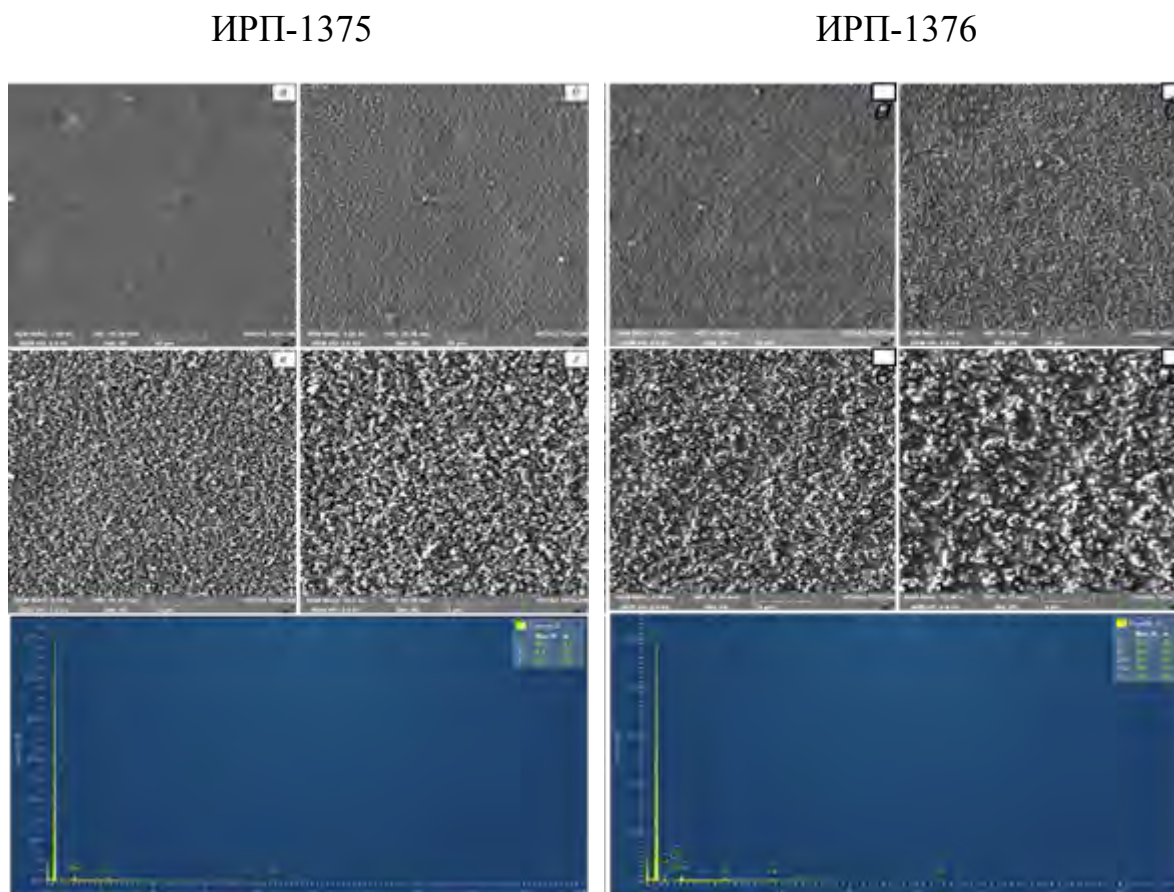


Рисунок 13 – Микроструктура поверхности среза образцов ИРП-1375, ИРП-1376

Микроструктурные исследования образца модельной резины ИРП-1375 показали, что материал наполнен порошкообразными частицами. В состав образца входят следующие химические элементы: углерод (С), цинк (Zn), сера (S).

Микроструктурные исследования образца модельной резины ИРП-1376 показали, что материал наполнен хаотично распределенными порошкообразными частицами. В состав материала входят химические элементы: углерод (С), кислород (О), цинк (Zn), кальций (Ca), сера (S).

Анализируя зависимости потери массы от температуры исследуемых образцов (рисунок 6, 14) можно сделать предположение о том, что образцы №№ 1, 2, 3, ИРП-1375, ИРП-1376 имеют схожий механизм термоокислительной деструкции представляющий из себя сложный трехстадийный процесс (таблица 2) [9]. Наиболее полное совпадение исследуемые образцы № 1,2,3 имеют с образцом ИРП-1375. Температурный интервал начала термоокислительной деструкции (таблица 3) составляет от 325 до 335 °С. Для смесей на основе этиленпропиленового каучука температура начала деструкции составляет 350 – 370 °С в вакууме [10]. При нагревании в воздухе деструкция ускоряется, и температура начала составляет приблизительно 325 °С [1]. Остаток потери массы данных образцов после термоокислительной деструкции до 1000 °С составляет (4–4,5) %. Температуры стеклования (таблица 3) образцов № 1, № 2, № 3, ИРП-1375, ИРП-1376 согласно ДСК исследованиям находятся в интервале температур от минус 66,30 °С до минус 49,91 °С. Температура стеклования этилен-пропиленовых каучуков составляет от минус 50 до минус 61 °С [11], при старении РТИ на основе этиленпропиленового каучука температура стеклования может существенно возрастать [12].

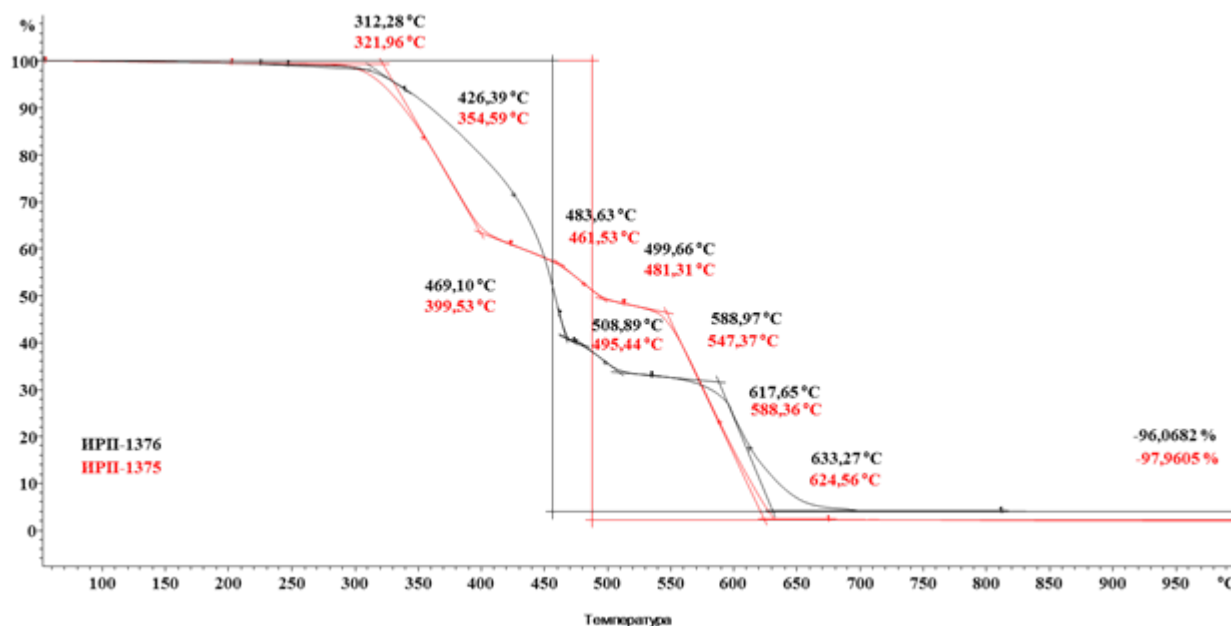


Рисунок 14– Зависимость потери массы от температуры образца ИРП-1375 (17,6 мг.), ИРП-1376 (17,8 мг.)

Таблица 3 – Результаты испытаний образцов методом ТГА

Наименование показателя	Маркировка образца				
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	ИРП-1375	ИРП-1376
Температура начальной точки первой стадии, $T_{a1}$ (°C)	325	325	332	322	312
Температура средней точки первой стадии, $T_{c1}$ (°C)	356	358	361	354	426
Температура конечной точки первой стадии, $T_{b1}$ (°C)	394	400	398	400	469

Наименование показателя	Маркировка образца				
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	ИРП-1375	ИРП-1376
Температура начальной точки второй стадии, $T_{a2}$ (°C)	467	476	476	462	484
Температура средней точки второй стадии, $T_{c2}$ (°C)	491	496	494	481	500
Температура конечной точки второй стадии, $T_{b2}$ (°C)	515	519	513	495	509
Температура начальной точки третьей стадии, $T_{a3}$ (°C)	565	565	567	547	589
Температура средней точки третьей стадии, $T_{c3}$ (°C)	596	597	596	588	618
Температура конечной точки третьей стадии, $T_{b3}$ (°C)	623	624	622	625	633
Первая потеря массы, $m_{11}$ (%)	36	35	36	40	60

Наименование показателя	Маркировка образца				
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	ИРП-1375	ИРП-1376
Вторая потеря массы, $m_{12}$ (%)	12,0	13,0	13,3	12,5	7,2
Третья потеря массы, $m_{13}$ (%)	47,5	47,6	47,1	46	29

Таблица 4 – Значения характеристических температур стеклования, плавления и деструкции образцов РТИ

Маркировка	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции
образец №3	-55,8	отсутствует	328
образец №2	-55,7	отсутствует	326
образец №1	-55,5	отсутствует	325
ИРП-1375	-65,7	отсутствует	321
ИРП-1376	-66,3	отсутствует	312

Подводя итог по результатам исследования образцов РТИ методами ИК-спектроскопии, пиролизической газовой хромато-масс-спектроскопии, ТГА/ДСК, а также на основании результатов оценки показателей плотности и изменения массы образцов в топливе ТС-1 [13] можно предположить, что исследуемые образцы изготовлены из резиновой смеси на основе этилен-пропиленового каучука (или сополимера пропилена и 1-бутилена). Наиболее подходящими аналогами резиновой смеси,

допущенные для применения в авиационной технике (ТУ 38 0051166-2015) являются резиновая смесь ИРП-1375 и, в меньшей степени, ИРП-1376, что также подтверждается результатами их исследований в аналогичных условиях, а также результатами определения их плотности и набухания в топливе ТС-1 (таблицы 1,2).

### **Заключение**

Проведенные исследования подтвердили возможность применения методов пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии для определения химической природы образцов РТИ. Эти методы позволяют идентифицировать химический состав образцов и определить температурные переходы в исследуемых материалах. На первом этапе проводимых исследований было определено, что наиболее подходящими аналогами для изготовления РТИ являются резиновой смеси на основе этилен-пропиленового каучука [14,15]. Определены модельные образцы резин марок ИРП-1375 и ИРП-1376, наиболее применимые для замены исследуемым РТИ. На втором этапе были исследованы характеристики подобранных резиновых смесей теми же методами, которые применялись на первом этапе работы и приведено сравнение с полученными ранее значениями. Установлено, что значения характеристик образцов РТИ и модельных образцов резин сопоставимы, что говорит о возможности использования примененных методов анализа для подбора аналогов для изготовления изделий из РТИ для применения в технике.

### **Благодарности**

Авторы статьи выражают благодарность за предоставленную информацию и экспериментальные данные ведущему научному сотруднику Испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт» -

ВИАМ Антюфеевой Наталии Викторовне, а также инженеру 1-ой категории Запорожской Анастасии Андреевне.

### Список литературы

1. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3-16. 2020
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331-334. DOI: 10.31857/S0869587320040052
3. Чайкун А.М., Наумов И.С., Алифанов Е.В. Резиновые уплотнительные материалы. Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст.49. URL: <http://www.viam-works.ru>, DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-1-12-12
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года// Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С.7-17.
5. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. № 83 (4). С. 5–13.
6. T.P.Wampler (Ed.) Applied Pyrolysis Handbook, 2-nd edition // CRC Press, 2006. 304 P.
7. ГОСТ 28614-90 (ИСО 7270-87) Резина. Идентификация полимеров (отдельных полимеров и смесей) методом пиролитической газовой хроматографии. М.: Издательство стандартов, 1990. 11с.

8. Сердцелюбова А.С., Кондаков П.В., Пономаренко С.А. Исследование свойств лакокрасочных покрытий, полученных на основе гидроксилсодержащих сополимеров // Труды ВИАМ. 2025-2026 (в печати)

9. Мараховский П.С., Семенов П.А., Шорстов С.Ю., Запорожская А.А., Большаков В.А. Исследование кинетики деструкции резиноподобного материала после воздействия повышенного давления коксования //Авиационные материалы и технологии, 2025. №3. Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 00.00.0000). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-3-63-73

10. Д.А. Шагин, А.Р. Галимзянова, Т.В. Макаров, С.И. Вольфсон. Расширение областей применения этиленпропилендиенового каучука путем его направленной модификации. //Научно-технический и производственный журнал. Строительные материалы. 2010, стр. 68-69.

11. Хорова Е.А., Мышлявцев А.В., Стрижак Е.А., Третьякова Н.А. Исследование гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа//Авиационные материалы и технологии, 2019. №1. С. 11-16. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-11-16

12. Е. В. Алифанов, А.М. Чайкун, М.А. Венедиктова, И.С. Наумов. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения. //Авиационные материалы и технологии., №2, 2015, С. 51-55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55

13. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Елисеев О.А., Наумов И.С. Исследование изменения свойств серийных резин на основе различных каучуков в стандартных рабочих жидкостях//Авиационные материалы и технологии, №S3, 2014, С.35-41. DOI 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-35-41

14. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в

составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ, 2019. № 12 (84). С. 29-36. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36

15. Вахрушева Я.А., Юмашев О.Б., Чайкун А.М. Современные тенденции в области морозостойких резин на основе полярных и неполярных каучуков (обзор)//Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №8. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87.

УДК 669.715

## **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМАХ AL-CA-X (ГДЕ X- ЭТО FE, SI, NI, MN, TI)**

*Наумова Е. А., Белов Н. А.*

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

*Москва, Россия*

[jan73@mail.ru](mailto:jan73@mail.ru)

***Аннотация.** В работе дается обзор по влиянию тройных интерметаллидов типа AlCaX, образующихся в системах Al-Ca-X (где X- это Fe, Si, Ni, Mn, Ti) в области, богатой алюминием, на деформационную пластичность Al-Ca сплавов.*

***Ключевые слова:** Алюминиево-кальциевые сплавы, интерметаллиды, первичные кристаллы, эвтектика, деформация.*

## **FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTERMETALLIDES IN AL-CA-X SYSTEMS (WHERE X IS FE, SI, NI, MN, TI)**

*Naumova E.A., Belov N.A.*

*Moscow, Russia*

[jan73@mail.ru](mailto:jan73@mail.ru)

***Abstract.** The paper provides an overview of the effect of ternary intermetallides of the AlCaX type formed in Al-Ca-X systems (where X is Fe, Si, Ni, Mn, Ti) in the aluminum-rich region on the deformation plasticity of Al-Ca alloys.*

***Keywords:** Aluminum-calcium alloys, intermetallides, primary crystals, eutectic, deformation.*

## Введение

В течение последнего десятилетия авторами [1] было проведено значительное количество исследований сплавов эвтектического типа на основе системы Al-Ca. Кальций является недорогим, легким легирующим элементом, обеспечивающим сплавам высокую технологичность в процессе литья и деформации, высокую коррозионную стойкость, возможность упрочняться без использования закалки и др. До настоящего времени в литературе крайне редко упоминались диаграммы состояния типа Al-Ca-X (где X – это традиционные для алюминия легирующие элементы Cu, Zn, Mg, Mn, Fe, Si и др.). Этот пробел постепенно заполняется, в связи с чем появляется новая информация о фазовом составе, структуре и свойствах многокомпонентных сплавов на основе этих систем. Кальций является активным элементом, поэтому в большинстве случаев формирует в области алюминиевого угла тройные соединения, многие из которых отсутствуют в рентгеновских базах данных и не учитываются при расчетах диаграмм в таких программах, как Thermo-Calc [2]. Они оказывают разное влияние на структуру, технологические и механические свойства сплавов эвтектического типа, которые в ближайшие годы могут по комплексу различных характеристик составить конкуренцию традиционным силуминам (сплавам на основе системы Al-Si) [3,4].

Двойная эвтектика [(Al)+Al<sub>4</sub>Ca] образуется в системе Al-Ca при температуре 617°C (концентрация кальция в эвтектике составляет 7,6%). Объемная доля соединения Al<sub>4</sub>Ca в эвтектическом сплаве составляет около 30% [5]. Несмотря на высокую долю хрупкого интерметаллического соединения, Al-Ca сплавы после специального сфероидизирующего отжига обладают очень высокой технологичностью при горячей и холодной обработке давлением, в частности, прокатке [1]. В связи с этим, при разработке эвтектических сплавов Al-Ca-X, всегда необходимо

учитывать влияние тройных интерметаллидов типа AlCaX на технологические свойства при обработке давлением, поскольку одним из основных преимуществ алюминиево-кальциевых сплавов по сравнению с силуминами является их высокая деформационная пластичность. В этой статье дается краткий обзор по влиянию тройных соединений AlCaX (где X- это Fe, Si, Ni, Mn, Ti) на деформируемость перспективных алюминиево-кальциевых «естественных композитов».

### **Материалы и методики исследования**

Плавка всех экспериментальных сплавов (Табл.1) проводилась в печи Graficarbo GF 1100 N4D. Слитки получали литьем в графитовую форму размером 15×30×180 мм. Использовали алюминий марки А99 [6], лигатуры Al-10%Fe, Al-20%Ni, Al-10%Mn, Al-10%Ti [7]. Кремний и кальций вводили в чистом виде, кальций помещали в расплав, завернутым в алюминиевую фольгу. Слитки сплава Al6Ca1Fe расплавляли непосредственно перед получением отливок на машине литья под давлением. Пресс-форма позволила получать в одной заливке плоские образцы шириной 15 мм и толщинами 1,9, 2,8, 5,1 и 6,5 мм.

Термообработка проводилась в муфельной печи SNOL 8,2/1100. Горячая прокатка слитков толщиной 15 мм до листовых образцов толщиной 2 мм проводилась при 450-500°С на реверсивном стане 260 типа дуо.

Таблица 1

Химический состав экспериментальных сплавов (по шихте, масс.%)

№№	Ca,%	Fe,%	Si, %	Ni,%	Mn,%	Ti,%	Al,%
1	10,0	3,0	-	-	-	-	Ост.
2	6,0	1,0	-	-	-	-	Ост.
3	4,0	-	4,0	-	-	-	Ост.
4	6,0	-	0,6	-	-	-	Ост.
5	10,0	-	-	4,0	-	-	Ост.
6	4,0	-	-	4,0	-	-	Ост.
7	10,0	-	-	-	1,0	-	Ост.
8	6,0	-	-	-	3,0	-	Ост.
9	10,0	-	-	-	-	4,0	Ост.
10	7,0	-	-	-	-	0,2	Ост.
11	4,0	-	-	-	-	0,2	Ост.

Для анализа микроструктуры применялась оптическая микроскопия (Olympus GX51), сканирующая электронная микроскопия (TESCAN VEGA 3 с детектором INCA Energy 15013 X-act), рентгенофазовый анализ (Bede D1 System, Cu K $\alpha$ -излучение).

Испытания на растяжение проводили на машине INSTRON 5569, скорость 2 мм/мин.

### Результаты исследования и их обсуждение

В сплавах всех исследованных систем Al-Ca-X эвтектики имеют высокодисперсное строение в литом состоянии [1]. Этим они отличаются от сплавов системы Al-Si, которые необходимо модифицировать в процессе выплавки для получения дисперсной структуры [4]. Тем не менее, в большинстве случаев, перед горячей прокаткой литые образцы экспериментальных алюминиево-кальциевых сплавов подвергали сфероидизирующему отжигу при температурах 450-500°C в течение 3 часов для увеличения пластичности.

Железо всегда присутствует в алюминиевых сплавах в виде примеси. Поэтому любые новые системы легирования следует рассматривать, обязательно включая этот элемент. В системе Al-Ca-Fe кроме фазы  $Al_3Fe$  (рассчитываемой в программе Thermo-Calc) в равновесии с твердым раствором алюминия (Al) находится также тройное соединение, состав которого соответствует формуле  $Al_{10}CaFe_2$  (Рис.1а,б) [1,8]. Наличие этого соединения, а также тип и периоды его кристаллической решетки определили с помощью рентгенофазового анализа (Рис.1б,г). Переход от двойного к тройному соединению происходит в процессе перитектического превращения  $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2$  (при 638 °С, 3,3 ат.% Ca и 0,5 ат.% Fe) (Рис.1в). Кристаллы фазы  $Al_{10}CaFe_2$  в сплаве Al-10Ca-3Fe, отлитом в графитовую форму (скорость охлаждения 20 К/с), имеют компактную форму и малые размеры (не более 25 мкм), но при наличии этих кристаллов в структуре заэвтектических сплавов, даже на фоне высокодисперсной эвтектики, горячекатаные образцы разрушаются уже на первых проходах. Дело в том, что область кристаллизации фазы  $Al_{10}CaFe_2$  достаточно узкая, поэтому сложно получить структуру с одним видом первичных кристаллов. Как правило, всегда присутствуют хрупкие кристаллы фазы  $Al_3Fe$ , которые приводит к разрушению образцов при прокатке. В сплаве Al6Ca1Fe, отлитом под давлением, этот интерметаллид полностью содержится в эвтектике, которая имеет высокодисперсное строение (Рис.2б) [8]. Проводили оценку деформируемости сплава Al6Ca1Fe, отлитого в графитовую форму. В структуре литых образцов отсутствовали первичные кристаллы. Горячая прокатка слитков (со степенью обжатия 80%) и последующая холодная прокатка (со степенью обжатия 75%) показала достаточно хорошую деформационную способность как отоженных, так и литых образцов без предварительного сфероидизирующего отжига. Листы, внешний вид которых показан на рисунках 2в и 2г, не имели видимых дефектов. Испытания на растяжение

холоднокатаных листов показали примерно такой же уровень свойств, что и при литье под давлением ( $\sigma_B = 230$  МПа,  $\delta = 2,5$  %).

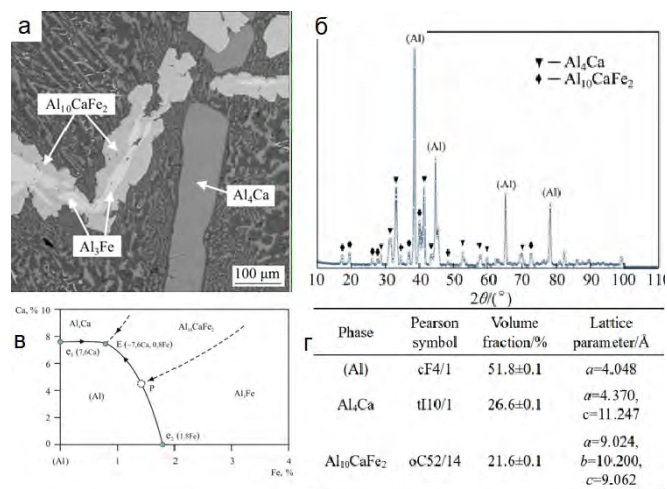


Рис.1 – а) Микроструктура медленно охлажденного (с печью) сплава Al-10Ca-3Fe (МО); б,г) Результаты РФА сплава Al-10Ca-3Fe (МО); в) Предполагаемая проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Fe, построенная на основе экспериментальных данных.

Таким образом, компактное тройное соединение  $Al_{10}CaFe_2$  в составе эвтектики, даже при высоком содержании железа в сплаве (до 1%), не снижает деформационную пластичность, однако первичные кристаллы этого соединения сложно получить в заэвтектической области без некоторого количества фазы  $Al_3Fe$ , которая не позволяет проводить деформацию заэвтектических сплавов с помощью обычной технологии (прокатки).

Рассчитанные фрагменты диаграммы Al-Ca-Si [9] в области алюминиевого угла практически не расходятся с экспериментальными, поскольку находящаяся в равновесии с (Al) тройная фаза  $Al_2Si_2Ca$  в базе данных Thermo-Calc присутствует и учитывается в расчетах. В структуре сплава Al-4%Ca+4%Si присутствует большое количество первичных кристаллов этой тройной фазы в виде многогранников с размерами до 50 мкм или грубых пластин более 100-150 мкм длиной (Рис.3а). В системе Al-Ca-Si соединение  $Al_2Si_2Ca$  имеет обширную область первичной кристаллизации (Рис.3б). При избытке кальция в составе сплавы

заканчивают кристаллизацию тройной эвтектической реакцией  $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$  [10].

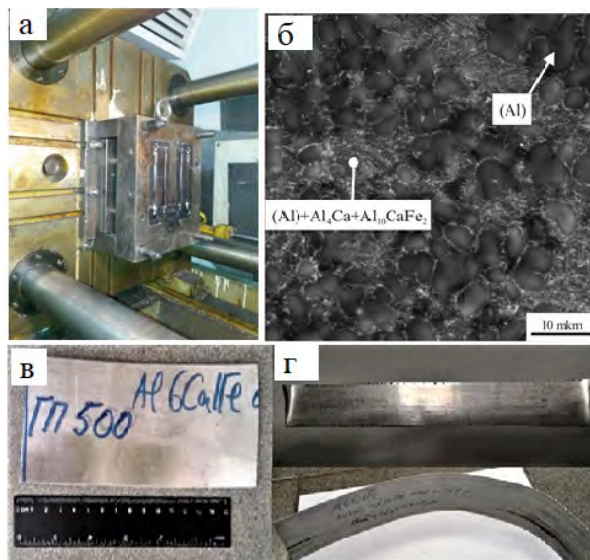


Рис.2- а) Машина литья под давлением; б) Микроструктура сплава  $Al_6Ca_1Fe$ , отлитого под давлением; в) Горячекатаные листы из сплава  $Al-6Ca-1Fe$ ; б) Холоднокатаные листы из сплава  $Al-6Ca-1Fe$ .

Структура тройной эвтектики  $[(Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca]$  в сплавах имеет дисперсное строение (толщина интерметаллидных частиц в литом состоянии 0,2-0,4 мкм). Сплав  $Al-6Ca-0,6Si$  практически полностью эвтектический. При горячей прокатке ( $450^\circ C$ ) заэвтектический сплав  $Al-4\%Ca+4\%Si$  разрушился, местами зарождения трещин явились кристаллы тройного соединения  $Al_2Si_2Ca$  (Рис.3в), а сплав  $Al-6Ca-0,6Si$  был прокатан с общей степенью обжатия более 80% (Рис.3г). Микроструктура проката из  $Al-6Ca-0,6Si$  показана на рисунке 3д – округлые частицы не более 1-1,5 мкм равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице. Предел прочности горячекатаных образцов составил 200МПа, относительное удлинение 4%. В этой системе тройное соединение  $Al_2Si_2Ca$  в составе тройной эвтектики не снижает деформационную пластичность, но его присутствие в структуре в виде первичных кристаллов недопустимо.

Никель является эвтектикообразующим компонентом в алюминиевых сплавах, придавая им дополнительную прочность и жаропрочность. В системе Al-Ca-Ni, согласно расчету, присутствует тройная эвтектика [(Al)+Al<sub>4</sub>Ca+Al<sub>3</sub>Ni], однако по экспериментальным данным в равновесии с (Al) присутствует также и тройное соединение Al<sub>9</sub>NiCa (Рис. 4а) [1,11]. В связи с этим, проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Ni в области алюминиевого угла предположительно может выглядеть, как показано на рисунке 4б. Несмотря на высокодисперсную эвтектику, образцы сплава Al-10%Ca-4%Ni с первичными кристаллами никельсодержащей тройной фазы разрушаются в процессе горячей прокатки (при температуре 500°C) (Рис.4в), а образцы сплава Al-4%Ca-4%Ni с эвтектической структурой без первичных кристаллов прокатываются со степенью обжатия более 75% (Рис.4г).

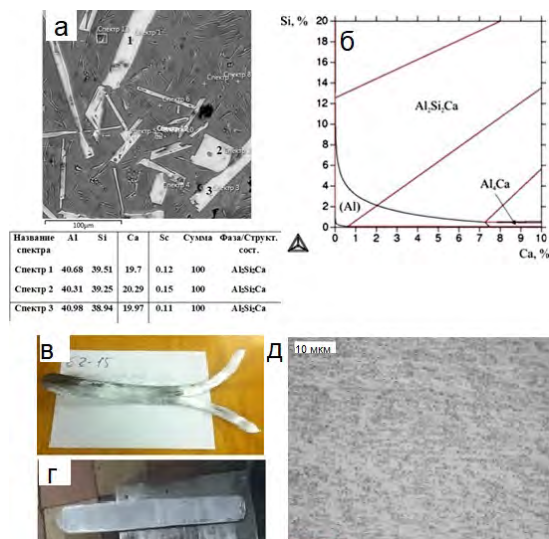


Рис.3.- а) Первичные кристаллы Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca в литом образце сплава Al-4%Ca+4%Si (МРСА); б) Границы поверхностей ликвидус и солидус диаграммы Al-Ca-Si; в) Горячекатаный образец сплава Al-4%Ca+4%Si (разрушенный); г) Горячекатаный образец сплава Al-6Ca-0,6Si; д) Структура горячекатаного образца сплава Al-6Ca-0,6Si (продольное направление), ОМ, x1000

Сфероидизированные эвтектические интерметаллиды остаются в рамках эвтектических колоний, которые вытягиваются в направлении прокатки. Структура кажется полосчатой из-за чередования полос (Al) и эвтектики (Рис.4д). Несмотря на компактную форму и малые размеры (менее 30мкм), первичные кристаллы  $Al_9NiCa$  в процессе горячей прокатки становятся концентраторами разрушения, а в составе эвтектики [(Al)+ $Al_4Ca$ +  $Al_9NiCa$ ] не снижают деформационную пластичность сплава.

На основе системы Al-Ca-Mn разработаны самые высокотехнологичные сплавы [12]. В этой системе в равновесии с (Al) обнаружено с помощью МРСА и РФА тройное соединение  $Al_{10}CaMn_2$  (Рис. 5а,б), которое отсутствует в термодинамической базе данных Thermo-Calc [13]. Первичные кристаллы этого соединения имеют компактную хлопьевидную форму и малые размеры (менее 25 мкм), поэтому даже заэвтектический сплав Al-6Ca-3Mn проявил высокую деформационную пластичность – листовые образцы из него были получены в процессе прокатки при температуре 450°C с общей степенью обжатия более 85% (Рис. 5в,г). Предел прочности горячекатаных образцов 250 МПа, относительное удлинение 4,3%. Первичные кристаллы  $Al_{10}CaMn_2$  на фоне высокодисперсной эвтектики [(Al)+ $Al_4Ca$ + $Al_{10}CaMn_2$ ] обеспечивают структуру перспективного высокотехнологичного заэвтектического «естественного композита».

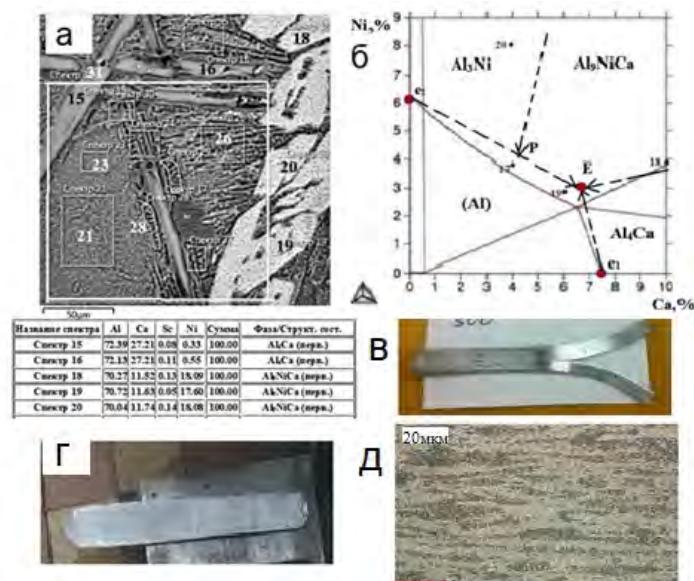


Рис.4 - Результаты фазового анализа литого сплава Al-10%Ca-4%Ni (MPCA); б) Прогнозируемое строение фазовой диаграммы Al-Ca-Ni в области алюминиевого угла: проекция поверхности ликвидус (пунктирные линии – предполагаемые границы фазовых областей); в) Внешний вид горячекатанного образца из сплава Al-10%Ca-4%Ni; г) Внешний вид горячекатанного образца из сплава Al-4%Ca-4%Ni; д) Микроструктура горячекатанного образца из сплава Al-4%Ca-4%Ni, ОМ.

Титан является одним из самых эффективных модификаторов алюминиевых сплавов. Для оценки его влияния на алюминиево-кальциевые сплавы было необходимо рассмотреть диаграмму Al-Ca-Ti. В этой системе, как и в других подобных, в равновесии с (Al) находится тройная фаза, определенная с помощью MPCA и РФА как соединение  $\text{CaTi}_2\text{Al}_{20}$  (Рис. 6 а,б) [14]. Эвтектика во всех сплавах самая высокодисперсная из всех видов эвтектических структур алюминиево-кальциевых сплавов, то есть титан заметно измельчает эвтектику сплавов системы Al-Ca. В системе Al-Ca-Ti возможно протекание двух невариантных реакций: перитектической  $L + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow (\text{Al}) + \text{CaTi}_2\text{Al}_{20}$  и эвтектической  $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{CaTi}_2\text{Al}_{20} + \text{Al}_4\text{Ca}$ .

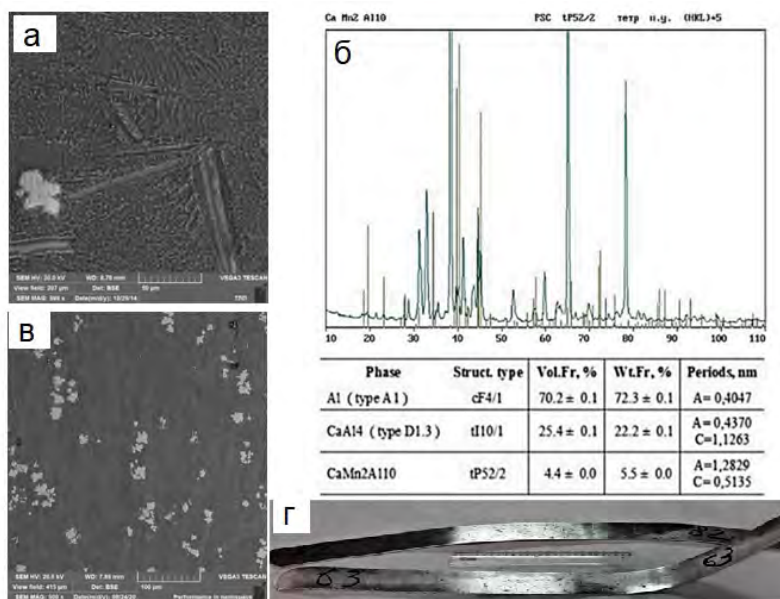


Рис.5.- Микроструктура литого сплава Al-10%Ca-1%Mn; б) Результаты РФА сплава Al-10%Ca-1%Mn; в) Микроструктура горячекатанных образцов сплава Al-6Ca-3Mn; г)Общий вид горячекатанных образцов сплава Al-6Ca-3Mn

Первичные кристаллы  $\text{CaTi}_2\text{Al}_{20}$  имеют компактную хлопьевидную форму и размеры менее 10мкм. В сплавах Al-4%Ca-0,2%Ti и Al-7%Ca-0,2%Ti присутствуют первичные кристаллы  $\text{CaTi}_2\text{Al}_{20}$  (Рис.6в), однако эти сплавы были прокатаны при температуре 450°C со степенью обжатия более 85% (Рис.6г). При испытаниях на растяжение листов из сплавов Al-4Ca-0,2Ti и Al-7Ca-0,2Ti получены следующие механические свойства: предел прочности 134 МПа и 193 МПа, соответственно, относительное удлинение 24% и 22%, соответственно.

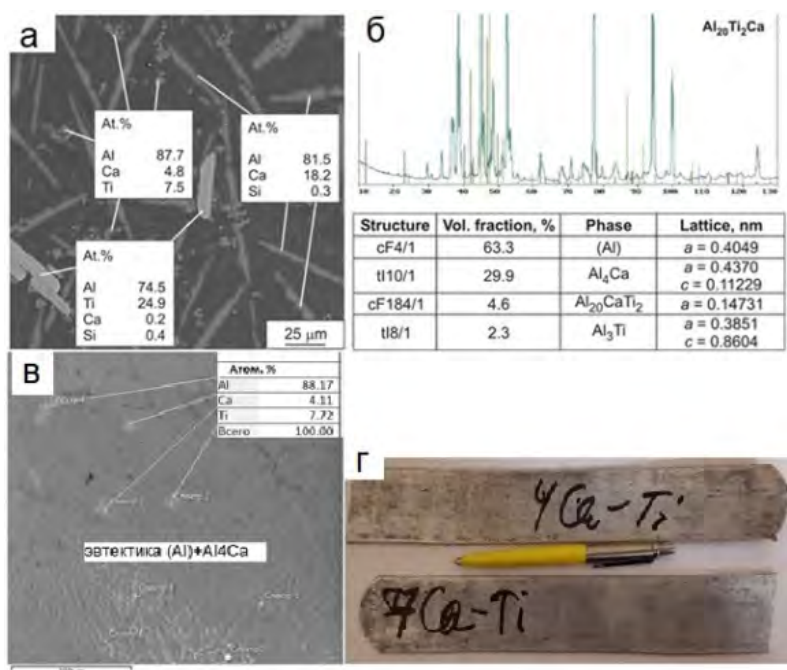


Рис.6.- а) Структура и фазовый состав сплава Al-10Ca-4Ti (МРСА);б) Идентификация соединения  $\text{CaTi}_2\text{Al}_{20}$  с помощью РФА; в) Структура сплава Al-7%Ca-0,2%Ti в литом состоянии; г) Внешний вид горячекатаных образцов сплавов Al-4%Ca-0,2%Ti и Al-7%Ca-0,2%Ti.

## Выводы

1. С помощью расчетных (Thermo-Calc) и экспериментальных методов (ОМ, СЭМ, МРСА, РФА) исследованы сплавы систем Al-Ca-X (где X- это Fe, Si, Ni, Mn, Ti). Установлено наличие тройных соединений типа  $\text{AlCaX}$  в равновесии с алюминиевым твердым раствором. Построены предположительные проекции поверхностей ликвидус в области алюминиевого угла с учетом экспериментальных данных. Все соединения, за исключением фазы  $\text{Al}_2\text{CaSi}_2$ , отсутствуют в термодинамической базе Thermo-calc и образуются по перитектическим реакциям.

2. Определено влияние кристаллов соединений  $AlCaX$ , как первичных, так и эвтектических, на деформационную пластичность алюминиево-кальциевых сплавов: первичные кристаллы  $Al_2CaSi_2$  и  $Al_9NiCa$  являются местами хрупкого разрушения при горячей прокатке образцов, однако в составе эвтектики имеют тонкое строение и не снижают деформационную пластичность сплавов; в заэвтектических сплавах сложно получить первичные кристаллы только фазы  $Al_{10}CaFe_2$ , всегда присутствует некоторое количество фазы  $Al_3Fe$ , снижающей деформационную пластичность; компактные хлопьевидные кристаллы фаз  $Al_{10}CaMn_2$  и  $Al_{20}CaTi_2$  как первичные, так и эвтектические, не препятствуют деформированию, равномерно распределяются в структуре и не являются местами зарождения трещин.

3. На основе систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Ti возможно создавать высокотехнологичные заэвтектические «естественные композиты» с особыми физико-механическими свойствами.

*Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФ № 25-19-00002*

### Список литературы

1. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016, 256 с.
2. Информация на сайте [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com)
3. Белов Н.А., Золоторевский В.С. «Литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам», Цветные металлы, 2003, №2, С.99-105.

4. Золоторевский В.С., Белов Н.А. *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* - М.: МИСиС, 2005, 376 с.
5. Мондольфо Л.Ф. *Структура и свойства сплавов/ Пер. с англ.* – М.: *Металлургия*, 1979. – 640 с.
6. ГОСТ". ГОСТ 11069-2001. *Алюминий первичный. Марки.*
7. ГОСТ Р 53777-2010. *Лигатуры алюминиевые. Технические условия.*
8. Белов Н. А., Наумова Е. А., Илюхин В. Д., Дорошенко В. В. *Структура и механические свойства отливок сплава Al – 6 % Ca – 1 % Fe, полученных литьем под давлением, «Цветные металлы».* 2017. № 3, с. 69-76.
9. Белов Н.А., Наумова Е.А. Дорошенко В.В., Базлова Т.А. «Влияние скандия на фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Si», *Известия вузов. Цветная металлургия*», 2016, №5, С.61-68
10. Н.А. Белов, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко, Н.О. Короткова. «Фазовый состав, структура и упрочнение сплавов системы Al–Ca–Si–Zr–Sc, содержащих 6%(Ca+Si)». *Физика металлов и металловедение*, 2018, т.119, №12, С.1248-1254.
11. Naumova E. A., Akopyan T. K., Letyagin N. V., Vasina M. A. *Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al – Ca – Ni system containing REM Non-ferrous Metals.* 2018. No. 2. pp. 24–29.
12. Наумова Е. А.; Белов Н. А., Никитин Б. К., Громов А. В. *Исследование технологических свойств литейных эвтектических сплавов на основе системы Al-Ca-Mn. Материаловедение* №6 2017г., с.9-13.
13. Evgeniya Naumova, Vitali Doroshenko, Mikhail Barykin, Tatyana Sviridova, Alexandra Lyasnikova, Pavel Shurkin. *Hypereutectic Al–Ca–Mn–(Ni) alloys as natural eutectic composites, Metals*, 2021, 11, 890.

14. E.A. Naumova, S.O. Rogachev, N.A. Belov, M.A. Barykin, A.O. Bobrysheva, D.V. Maksimova Effect of titanium on the phase composition and microstructure of Al–Ca alloys *Materials Letters* 406 (2026)139967

УДК 543.51; 669.1

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

*Карачевцев Ф. Н.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)  
[kara4ev@viam.ru](mailto:kara4ev@viam.ru)*

***Аннотация.** В работе рассмотрены тренды развития химико-аналитических методов анализа. Описаны развитие методов в направлении повышения чувствительности, уменьшения размеров оборудования, увеличения портативности, внедрения цифровизации и автоматизации, повышения точности.*

***Ключевые слова:** инструментальные методы анализа, химический анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, цифровизация, стандартные образцы.*

## CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CHEMICAL ANALYTICAL METHODS OF ANALYSIS

*Karachevtsev F. K.*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)  
[kara4ev@viam.ru](mailto:kara4ev@viam.ru)*

***Abstract.** The paper considers the trends in the development of chemical analytical methods of analysis. The development of methods in the direction of increasing sensitivity, reducing the size of equipment, increasing portability,*

*introducing digitalization and automation, and increasing accuracy is described.*

**Keywords:** *instrumental methods of analysis, chemical analysis, high-resolution mass spectrometry, digitalization, certified reference materials.*

### **Введение**

Без проведения химического анализа, входного контроля состава веществ и материалов сейчас не обходится ни одно производство; невозможно представить большинство отраслей экономики, работу многочисленных служб (экологической, санитарно-эпидемиологической, таможенной и др.). Химический анализ – незаменимый инструмент контроля качества продукции, средство обнаружения вредных и токсичных элементов и веществ.

Для решения текущих и перспективных задач разработки и производства новых материалов, выявления причин разрушения деталей и узлов требуются современные приборы и методики измерений, квалифицированные специалисты и современное оптимизированное программное обеспечение. Вопросами применения методов анализа занимается такая наука, как аналитическая химия. Аналитическая химия находится на пересечении фундаментальных исследований и прикладных работ, и является ключевым инструментом в науке о материалах, веществах, технологиях и экологии.

Основное фундаментальное направление развития состоит в постоянном исследовании новых свойств материалов и веществ, явлений, установлений закономерностей, которые можно применить для разработки на их основе новых методов измерений или нового оборудования, а также для улучшения характеристик старого оборудования. Эти исследования охватывают смежные области науки и техники, открытия в которых могут

быть использованы, например, химия полимеров для создания наносенсоров на основе проводящих полимеров, 3D печать для изготовления узлов и деталей оборудования, искусственный интеллект для обработки и интерпретации результатов исследований [1].

Основные направления развития связаны с повышением чувствительности, избирательности и скорости анализа, а также с интеграцией аналитических методов с цифровыми и автоматизированными системами.

Методы высокой чувствительности и избирательности

Современные тенденции включают усиленное использование:

Масс-спектрометрии высокого разрешения для идентификации органических и неорганических соединений в сложных матрицах.

Одним из самых популярных методов многоэлементного анализа является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). С применением данного метода разработан целый комплекс методик по определению как основных компонентов, так и примесей в никелевых сплавах [2]. Однако ИСП-АЭС также имеет множество недостатков: влияние матричного состава пробы (матричный эффект), наличие спектральных интерференций (наложений), нестабильность системы ввода образца, газовых потоков и горение плазмы. Данные проблемы приводят к снижению точности анализа и к сложностям по определению микропримесей в высоколегированных сплавах.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в большинстве случаев позволяет разрешить проблему определения низких содержаний (менее 10 мкг/г) элементов в современных никелевых сплавах [2,3]. К основным недостаткам ИСП-МС можно отнести наличие

спектральных помех, в особенности полиатомных наложений ( $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$  на  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^+$  на  $^{82}\text{Se}^+$  и др.), что также может приводить к получению недостоверных результатов анализа и повышению пределов определения. Методы ИСП-АЭС и ИСП-МС требуют проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, а при анализе новых материалов имеющего сложный состав (включая такие легирующие элементы как W, Nb, Cr и др. в концентрациях до 30 % масс., присутствие карбидов тугоплавких металлов) необходимо часто экспериментально подбирать кислотную смесь для растворения, учитывая особенности взаимодействия определяемых элементов с кислотами (выпадение осадка, образование летучих соединений), что также усложняет проведение анализа, а в некоторых случаях делает невозможным определение части элементов.

Решением данной проблемы является применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР), позволяющего проводить анализ непосредственно из твердого образца без длительной пробоподготовки. Также наличие масс-анализатора высокого разрешения (до  $10000\text{ m}/\Delta\text{m}$ , где  $m$  – масса изотопа элемента) дает возможность преодолевать подавляющее большинство спектральных интерференций (так для наложения  $^{16}\text{O}_2^+$  на  $^{32}\text{S}^+$  достаточно разрешения 1801, что не достижимо существующими приборами ИСП-МС). Метод применяется в анализе особо чистых материалов (например определение 27 элементов в алюминии чистотой 6N). Расчет содержаний искомых элементов возможно проводить с применением минимального количества (в большинстве случаев достаточно одного) стандартных образцов состава анализируемого материала благодаря широкому диапазону линейности и стабильности работы источника ионизации, при этом способе пробоотбора матричные эффекты меньше чем при искровом и в индуктивно связанной плазме. Поэтому в большинстве случаев возможно проводить анализ без использования стандартных образцов применяя коэффициенты

относительной чувствительности (Relative Sensitivity Factor (RSF)):  $RSF_x = (C_x \cdot f_x \cdot I_m) / (C_m \cdot f_m \cdot I_x)$  [12], где  $C_x$  и  $C_m$  – концентрации соответственно определяемого и матричного элемента (внутреннего стандарта),  $f_x$  и  $f_m$  – распространённости изотопов определяемого и матричного элемента,  $I_x$  и  $I_m$  – интенсивности аналитического сигнала (имп/сек) определяемого и матричного элемента. Для чистых веществ концентрации определяемых элементов будут рассчитываться по формуле:  $C_x = RSF_x \cdot (I_x / I_m)$ , а для материалов сложного состава:  $C_x = (I_x / f_x) \cdot RSF_x / (\sum ((I_m / f_m) \cdot RSF_m))$ , с учетом суммы по всем элементам. Также возможен анализ с использованием RSF для железной матрицы, значения которых предустановлены в программное обеспечение современных приборов МСТР. Принимая RSF для всех элементов за единицу, можно проводить полуколичественный анализ:  $C_x = I_x \cdot f_x / (\sum (I_m \cdot f_m))$ .

**Ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и спектроскопии ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов** для структурного анализа и определения концентраций следов веществ.

Для качественного анализа с помощью ЯМР используют анализ спектров, основанный на таких свойствах данного метода:

сигналы ядер атомов, входящих в определённые функциональные группы, лежат в строго определённых участках спектра;

интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;

ядра, лежащие через 1—4 связи, способны давать мультиплетные сигналы в результате т. н. расщепления друг на друга.

Положение сигнала в спектрах ЯМР характеризуют химическим сдвигом их относительно эталонного сигнала. В качестве последнего в ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  применяют тетраметилсилан (ТМС).

Если спектр вещества слишком сложен для интерпретирования, можно воспользоваться квантовохимическими методами расчёта констант экранирования и на их основании соотнести сигналы.

Таким образом, ЯМР позволяет нам детально изучить структуру химического соединения [4].

Спектроскопии УФ-области, как правило, в интервале 190—730 нм, главным образом от 200 до 380 нм. В этих областях поглощают все органические вещества, прозрачны оптические материалы для изготовления призм и кювет (кварцевое стекло, сапфировое стекло). Длины волн менее 190 нм (вакуумный ультрафиолет) менее удобен для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха — кислород и азот. Поэтому для работы здесь используются специальные вакуумные камеры, что усложняет лабораторную практику, однако часто бывает незаменимым, например, при исследовании диэлектриков с большой величиной запрещенной зоны.

Необходимые для исследования количества вещества невелики — около 0,1 мг. В связи с этим УФ-спектроскопия является одним из наиболее распространенных физико-химических методов исследования органических и неорганических соединений.

Для ИК-спектроскопии разделяют, ближнюю ИК-область (14 000 — 4000  $\text{см}^{-1}$ ), среднюю ИК-область (4000 — 400  $\text{см}^{-1}$ ) и дальнюю ИК-область (400 — 10  $\text{см}^{-1}$ ). Поглощение излучения веществом количественно описывается законом Бугера — Ламберта — Бера. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности излучения, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений [4].

Многомерная хроматография используется для качественного и количественного анализа образцов со сложной матрицей. Некоторые области применения:

анализ сложных смесей (нефтепродуктов, продуктов питания и пищевых добавок, парфюмерных композиций);

анализ минорных примесей, загрязняющих примесей в сырье и материалах;

анализ токсичных соединений в объектах окружающей среды.

Также многомерная хроматография может использоваться для оптимизации рутинных анализов, когда требуется за предельно короткое время надёжно определить лишь ограниченное число компонентов [5].

Благодаря развитию микроэлектронной техники размер аналитического оборудования существенно уменьшился, что привело к созданию портативных аналитических систем, способных выполнять качественный и количественный анализ на месте. Это критически важно для:

- Экологического мониторинга воды, воздуха и почвы.
- Контроля качества продуктов питания и фармацевтических препаратов.
- Экстренных и полевых исследований в условиях ограниченного доступа к лабораторной инфраструктуре.

Разработка интегрированных сенсорных платформ и мобильных лабораторий позволяет проводить многокомпонентный анализ с высокой

точностью, сокращая время между отбором проб и получением результатов.

Портативные аналитические приборы предназначены для оперативного проведения химического анализа вне лабораторных условий. Их основная цель — обеспечение возможности быстрой оценки качества материалов, определения состава среды, контроля загрязнений и мониторинга технологических процессов. Такие приборы обеспечивают минимальный вес и размеры, автономность работы, высокую надежность и удобство эксплуатации в полевых условиях.

Ключевым аспектом является баланс между чувствительностью, точностью и портативностью. Часто приходится жертвовать глубокой аналитической точностью ради скорости и мобильности.

Портативные приборы охватили большое количество методов анализа [6]:

#### 1. Спектроскопические методы

Портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры (XRF) позволяют определять элементный состав твердых и порошкообразных образцов без их разрушения.

Оптические спектрометры и спектрофотометры применяются для количественного анализа растворов, определения концентрации веществ по абсорбции или люминесценции.

Инфракрасные портативные спектрометры (FTIR) используются для идентификации органических соединений и функциональных групп в полевых условиях.

#### 2. Электрохимические методы

о Иономеры и ионоселективные электроды предназначены для измерения концентрации конкретных ионов в водных растворах.

о Портативные потенциометры и кондуктометры применяются для контроля кислотности, электропроводности и состава водных сред.

### 3. Хроматографические методы

о Газовые хроматографы малого размера обеспечивают быструю идентификацию летучих органических соединений.

о Используются преимущественно для контроля качества воздуха, промышленных выбросов и следов химических загрязнителей.

### 4. Масс-спектрометрические методы

о Современные портативные масс-спектрометры позволяют идентифицировать органические и неорганические вещества по молекулярной массе.

о Чаще всего применяются для экологического мониторинга и обнаружения токсичных соединений на местах аварий.

#### Технические особенности

- Энергопитание: аккумуляторы высокой емкости или сменные батареи обеспечивают автономную работу до нескольких часов.

- Интерфейс пользователя: сенсорные экраны и простое программное обеспечение позволяют быстро интерпретировать результаты анализа.

- Калибровка и стандартизация: использование встроенных или внешних стандартов обеспечивает точность измерений и минимизацию систематических погрешностей.

- Защита от внешних факторов: корпуса приборов часто имеют защиту от пыли, влаги и механических повреждений, что критично для полевых условий.

#### Применение в различных областях

1. Экологический контроль Полевые измерения воды, воздуха и почвы позволяют оперативно выявлять загрязнения тяжелыми металлами, органическими растворителями и другими токсичными веществами.

2. Промышленная аналитика Контроль качества сырья и полуфабрикатов, выявление отклонений в технологических процессах, обеспечение безопасности производства.

3. Сельское хозяйство и пищевая промышленность Определение содержания макро- и микроэлементов в почве, контроль качества воды, анализ удобрений и пищевых продуктов на соответствие стандартам.

4. Фармацевтика и медицина Идентификация активных веществ, проверка качества лекарственных препаратов и сырья на месте производства или хранения.

Преимущества:

- Независимость от лаборатории и инфраструктуры.
- Мгновенное получение результатов.
- Возможность многопараметрического анализа на месте.

Ограничения:

- Низкая разрешающая способность по сравнению с стационарными приборами.
- Необходимость частой калибровки и технического обслуживания.
- Ограниченный диапазон измеряемых веществ и концентраций.

Постоянно возрастающее число химических анализов в самых разных сферах деятельности — медицине, фармацевтике, промышленности, службах контроля окружающей среды — вызывает возрастающую потребность в полной или, по крайней мере, частичной механизации и автоматизации аналитического процесса. Прогресс в этой области аналитической химии заметно отстает по темпам от развития собственно методов химического анализа [7].

Основные цели, которые преследует механизация и автоматизация химического анализа, следующие.

- Возможность выполнения большого числа анализов в ограниченное время, что бывает крайне актуально, например, для медицинской диагностики.

- Значительное снижение расходов на оплату труда персонала. Автоматические анализаторы могут обслуживаться меньшим числом работников более низкой квалификации. Однако существенная экономия средств будет наблюдаться лишь в том случае, если число выполняемых анализов достаточно велико.

Возможность выполнения сложных и многостадийных аналитических операций.

- Сокращение времени анализа, в частности, за счет одновременного выполнения нескольких однотипных действий или сокращения времени между выполнением отдельных стадий методики. Часто автоматизация анализа приводит к особенно значительному выигрышу во времени, если в ходе выполнения

методики не требуется установление химического равновесия между реагирующими веществами, например, в кинетических методах анализа.

- Предотвращение загрязнений пробы посторонними веществами из окружающей среды при определении следовых количеств путем использования роботов-манипуляторов, способных работать в лабораториях, специально предназначенных для анализа особо чистых веществ, например, в ламинарных боксах.

- Повышение точности результатов за счет исключения субъективных источников погрешностей. Не будучи подверженными усталости, роботы позволяют обеспечить одинаковые точностные показатели на протяжении длительного периода работы. Кроме того, автоматизация анализа позволяет повысить точность за счет сокращения времени анализа и улучшения организации всего аналитического процесса в целом.

- Увеличение эффективности извлечения информации за счет автоматизированного сбора и обработки данных.

«Механизация» процесса анализа может быть осуществлена с различной степенью полноты. Операции, выполняемые вручную, могут быть механизированы частично или целиком — вплоть до создания полностью автоматизированных аналитических систем, работающих без вмешательства человека непосредственно с исходной пробой, не подвергнутой пробоподготовке и взвешиванию и выдающих конечный результат анализа. Примером механизации могут служить механические дозаторы, деспенсоры, автоматические титраторы и др.

Понятие «автоматизация» в строгом смысле слова означает создание механизмов и инструментов, в совокупности образующих информационно замкнутую систему. Это предусматривает наличие в такой системе множества обратных связей. Применительно к процессу анализа мы будем трактовать понятие «автоматизация» более широко — как разработку и использование инструментов, полностью или частично заменяющих человеческий труд на различных этапах анализа, включая обработку результатов.

«Автоматический анализ» предусматривает участие человека только на стадии создания программы проведения анализа и установки образцов в автосемплер прибора. Все дальнейшие операции по добавлению необходимых реактивов, разбавлению, обработке результатов проводит средство измерений (СИ). Такой анализ незаменим при выполнении большого числа (более 10 в день) однотипных измерений. Например, в медицинской лаборатории стало возможным выполнять до 3000 определений в час 20 различных компонентов в пробах плазмы крови объемом по 0,5 мл.

«Компьютеризация» - в настоящее время сбор, хранение, обработка и представление данных выполняются главным образом при помощи

компьютера. Большинство аналитического оборудования управляются только при помощи компьютера, а на самом приборе часто имеется только кнопка включения/выключения. В последнее время обязательной составляющей ПО к СИ являются базы данных ИК-, масс-, а также спектров эмиссии элементов.

Еще одно направление автоматизации процесса анализа — использование лабораторных роботов. Лабораторный робот представляет собой механический манипулятор, устроенный подобно человеческой руке. Он имеет несколько подвижных стержней, аналогичных пальцам, которые приводятся в движение при помощи системы двигателей и могут перемещаться в различных плоскостях.

С помощью таких манипуляторов можно выполнять самые разнообразные механические действия с анализируемой пробой: взвешивание, диспергирование (разбавление), операции пробоподготовки, включая смешение с реагентами, управление измерительными приборами. Выполнение всей последовательности операций можно осуществлять программным путем.

Лабораторные роботы широко применяются при манипуляциях с токсичными веществами и пробами неизвестного состава. Так, в производственных лабораториях весь цикл анализа органических веществ методом ЯМР выполняют при помощи роботов с тем, чтобы оператор не вступал в непосредственный контакт с неизвестным веществом.

Интеграция аналитических методов с искусственным интеллектом и машинным обучением меняет парадигму обработки химической информации. Алгоритмы прогнозирования и распознавания спектральных паттернов позволяют:

- Автоматически интерпретировать сложные спектры и хроматограммы.

- Сокращать время анализа и повышать точность количественного и качественного определения компонентов.
- Оптимизировать методики анализа за счёт предиктивного моделирования.

Важным направлением является аналитика больших данных (Big Data), где химическая информация из различных источников объединяется и обрабатывается для выявления закономерностей в составах сложных смесей, мониторинге загрязнений и контроле качества продукции [6].

Одно из важнейших направлений развития аналитической химии в России связано с аналитической хроматографией и хромато-масс-спектрометрией. Эти суперсовременные методы, хоть и возникли достаточно давно, сейчас обрели второе дыхание благодаря компьютеризации и цифровизации. Программы автоматического библиотечного поиска сегодня очень активно заменяют человека. Нейронные сети и машинный поиск на достаточно хорошем уровне конкурируют с человеком хотя бы в области поиска так называемых известных неизвестных соединений. Конечно, построение структуры нового соединения, неизвестного ранее, потребует участия специалиста.

Автоматизация массового анализа, особенно на базе широкой компьютеризации; составные части этого процесса – дальнейшая автоматизация измерительных приборов и систем пробоподготовки.

Жаропрочные никелевые сплавы широко применяются в современной авиационной промышленности и двигателестроении. Из них изготавливаются важнейшие детали, которые испытывают огромные тепловые и силовые нагрузки [8-10]. Для выпуска качественных жаропрочных сплавов необходимо проводить контроль их химического состава, определяя множество как легирующих элементов в узких интервалах легирования, так и примесей. Для обеспечения правильности химического анализа и единства измерений, а также для быстрого и

успешного внедрения новых перспективных материалов чрезвычайно важно использовать стандартные образцы (СО) состава соответствующих сплавов.

Для обеспечения высокой точности и снижения затрат на проведение испытаний с целью утверждения типа СО в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ на основе имеющегося оборудования был создан вторичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (рег. № 2.7.АБП.0006.2023). Применение вторичного эталона позволяет получить высокие показатели точности при выполнении испытаний стандартных образцов и обеспечивает прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов к единицам величин, воспроизводимым Государственным первичным эталоном (ГЭТ 196-2023). В состав вторичного эталона входят эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Эталон позволяет определять содержание химических элементов (Li, Be, B, C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Hf, Ta, W, Re, Pt, Tl, Pb, Bi и др.) в СО в диапазоне от 10-6 до 80 % масс.

Получено свидетельство об аттестации эталона единиц величин, используемого в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений № 044/2023.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ имеет аккредитацию в области обеспечения единства измерений по испытаниям стандартных образцов (СО) в целях утверждения типа (приказ Росаккредитации № ПК1-875 от 24.10.2025 г.).

Область аккредитации на проведение испытаний в целях утверждения типа стандартных образцов:

- Чёрные металлы и их сплавы. Сырьё для чёрной металлургии.
- Цветные металлы и их сплавы. Сырьё для цветной металлургии.
- Чистые, в том числе особо чистые, металлы и др.

Аккредитация даёт право проводить испытания СО в целях утверждения типа. СО утвержденного типа допускаются для применения в области государственного регулирования обеспечения единства измерений (оценка соответствия продукции обязательным требованиям, поверка средств измерений, осуществлении деятельности в области обороны и безопасности государства и др.).

Таким образом в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ реализуется полный цикл разработки СО:

Расчет составов комплекта СО

Выплавка в вакуумно-индукционной печи

Переплав на установке направленной кристаллизации (никелевые сплавы)

Экструзия (алюминиевые сплавы)

Механическая обработка

Испытания с целью утверждения типа

Применение комплектов СО утвержденного типа для градуировки рентгенофлуоресцентных и оптико-эмиссионных спектрометров и контроля точности результатов измерений, позволяет снизить неопределенность и времени анализа химического состава сплавов.

### *Заключение*

Перспективные направления развития

Разработка наносенсоров нового поколения с селективностью до отдельных молекул.

Применение искусственного интеллекта для оптимизации аналитических процессов и интерпретации данных.

Создание полностью автономных аналитических систем для работы в экстремальных и удалённых условиях.

Интеграция аналитики с экологическим мониторингом и медицинской диагностикой для раннего предупреждения рисков и заболеваний.

### Список литературы

1. Золотов Ю.А. Перспективы развития аналитической химии // Журнал аналитической химии, 2019, Т. 74, № 9-апр, стр. 3-4
2. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 483–497. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497
3. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение серы в литейных жаропрочных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-118-125.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы/ под ред. Р. Кельнера. М.: Мир АСТ, 2004. Т. 1. 608с., Т. 2. 728 с.
5. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 355 с.
6. Земятова Светлана Владимировна Аналитическая химия как инструмент достижения целей устойчивого развития // Успехи в химии и химической технологии т 36 2022 №5 с14-16
7. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2003. Т. 1. 416 с, 2004. Т. 2. 288 с.

8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
9. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. *Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов* // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С.55–71. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71
10. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. *Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД* // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С.72–103. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103
11. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. *История и методология аналитической химии*. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 464 с.
12. *Основы аналитической химии. Методы химического анализа/* под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004. Кн. 2. 504 с.

УДК 620.179.17

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ  
СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ  
РАЗНОРОДНЫХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
СТАЛЕЙ 20 И 12Х18Н10Т**

*Барат В.А.<sup>2</sup>, Марченков А.Ю.<sup>1</sup>, Поройков А.Ю.<sup>1</sup>, Селищев А.В.<sup>1</sup>,  
Александров А.С.<sup>2</sup>, Лукашев И.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО НИУ «МЭИ»

*Москва, Россия,*

<sup>2</sup> ООО «Интерюнис-ИТ»,

*Москва, Россия,*

*e-mail: vera.barat@mail.ru*

***Аннотация:** Исследована возможность выявления диффузионных прослоек в разнородных сварных соединениях сталей перлитного и аустенитного класса методом акустической эмиссии.*

***Ключевые слова:** разнородные сварные соединения, акустическая эмиссия, диффузионные прослойки, метод корреляции цифровых изображений, анализ амплитудных распределений.*

**STUDY OF ACOUSTIC EMISSION DURING STATIC AND CYCLIC  
TENSION OF DISSIMILAR WELDED JOINTS MADE OF GRADE 20  
AND 12KH18N10T STEELS**

*Barat V.A.<sup>2</sup>, Marchenkov A.Yu.<sup>1</sup>, Popoykov A.Yu.<sup>1</sup>, Selishhev A.V.<sup>1</sup>,  
Alexandrov A.S.<sup>2</sup>, Lukashev I.A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> National Research University "Moscow Power Engineering Institute",

*Moscow, Russia*

<sup>2</sup> "Interunis-IT" LLC,

*e-mail: vera.barat@mail.ru*

***Abstract:** The possibility of detecting diffusion interlayers in dissimilar welded joints of pearlitic and austenitic steels using the acoustic emission method has been investigated.*

***Keywords:** dissimilar welded joints, acoustic emission, diffusion interlayers, digital image correlation method, amplitude distribution analysis.*

## **Введение**

При длительной эксплуатации сварных соединений из разнородных сталей при высоких температурах возникает проблема формирования в околошовной зоне диффузионных прослоек. Прослойки представляют собой зоны структурной неоднородности, возникающие из-за перераспределения углерода за счёт диффузии при высокотемпературной эксплуатации. Они являются концентраторами напряжений и могут приводить к снижению механической прочности конструкции и преждевременному разрушению, особенно при циклическом нагружении [1, 2]. Их выявление стандартными методами неразрушающего контроля затруднительно, а металлографический анализ является трудоемким и требует вырезки образцов, что не всегда представляется возможным для объектов, находящихся в эксплуатации.

Метод акустической эмиссии (АЭ) благодаря чувствительности к изменению структурных параметров контролируемых материалов, позволяет выявлять не только дефекты сплошности, но и дефекты микроструктуры. В частности, в работе [3] были проведены предварительные исследования, подтверждающие возможность выявления диффузионных прослоек в комбинированных сварных соединениях методом АЭ. Были установлены диагностические параметры АЭ, отличающие дефектные соединения от бездефектных.

Цель данной работы заключается в проведении комплексного исследования диагностических возможностей АЭ для выявления

диффузионных прослоек в разнородных сварных соединениях перлитной и аустенитной сталей и анализа их влияния на механизмы деформации при статическом и циклическом растяжении.

### **Материалы и методы исследования**

Объектом исследования являлись стыковые разнородные сварные соединения стали 20 и стали 12Х18Н10Т, изготовленные из листов толщиной 3 мм с помощью аргоно-дуговой сварки (АрДС). В качестве присадочного материала была выбрана проволока Sabaros O101, имеющая аустенитную структуру.

Из полученных сварных соединений с использованием лазерной резки вырезали образцы для испытания растяжением. Ширину рабочей части образца выбрали равной 20 мм для того, чтобы можно было надёжно установить на его поверхность преобразователь АЭ. Сварной шов на образце располагали посередине рабочей части, ширину захватной части образцов выбрали равной 50 мм, чтобы избежать пластического деформирования стали 12Х18Н10Т в захватной части в процессе испытания образца до разрушения.

Для моделирования диффузионных процессов, характерных для длительной высокотемпературной эксплуатации, часть сварных соединений подвергали термической обработке в печи Nabetherm P180 при температуре 650°C с выдержкой в течение 1 часа, 5 часов, 25 часов. После термической обработки все поверхности образцов были механически обработаны шлифованием для удаления окалины и обеспечения требуемой шероховатости поверхности.

Статические испытания на растяжение до разрушения проводили на универсальной машине Instron 5982 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин. Процесс сопровождался синхронной регистрацией сигналов АЭ с помощью системы A-Line 32D (ООО «Интерюнис-ИТ») с

предусилителями ПАЭФ-014 и преобразователями АЭ GT200 (ООО «ГлобалТест») с резонансной частотой 180 кГц. Два преобразователя устанавливали вблизи сварного шва, два - в зоне захватов для идентификации помех. Полоса пропускания цифрового фильтра составляла 100-400 кГц, порог амплитудной дискриминации - 40 дБ.

Циклические испытания на растяжение проводили на той же машине циклами треугольной формы с максимальным напряжением 240 МПа, частотой 0,15 Гц и коэффициентом асимметрии  $R=0,1$ . Регистрация АЭ осуществлялась аналогичной аппаратурой, но с более низким порогом дискриминации равным 32 дБ. Параллельно для измерения полей локальной деформации применяли метод корреляции цифровых изображений с использованием измерительной системы LaVision, оснащенной двумя синхронизированными ССD-камерами. Обработка видеоданных и расчет полей деформации выполнялись в программном пакете DaVis 8.4.

## Экспериментальная часть

### *Результаты механических испытаний*

Механические испытания исходных материалов показали, что сталь 12Х18Н10Т и сталь 20 в состоянии поставки имеют близкие значения пределов текучести,  $\approx 270$  МПа и  $\approx 320$  МПа соответственно, при этом аустенитная сталь 12Х18Н10Т характеризуется существенно более высоким временным сопротивлением,  $\approx 630$  МПа против  $\approx 400$  МПа, и пластичностью (рис. 1).

Диаграммы растяжения разнородных сварных соединений, представленные на рис. 2, демонстрируют характерную последовательность деформации: упругий участок до  $\approx 250$  МПа, пластическое течение аустенитной стали, площадка текучести стали 20 при  $\approx 320$  МПа и участок деформационного упрочнения. Сравнение кривых 1–4

на рис. 2 показывает, что термическая обработка не приводит к значительным изменениям прочностных характеристик соединений, но способствует повышению их пластичности. Разрушение всех образцов происходило по основному металлу со стороны стали 20.

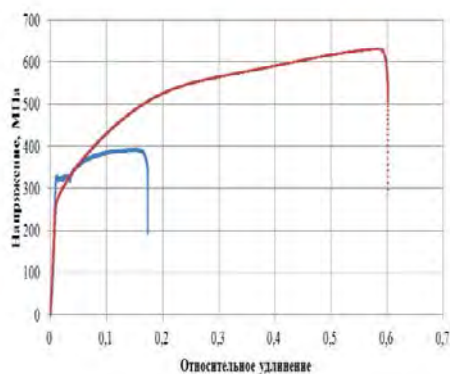


Рис. 1 – Диаграммы растяжения образцов стали 20 (синий цвет) и стали 12X18H10T (красный цвет)

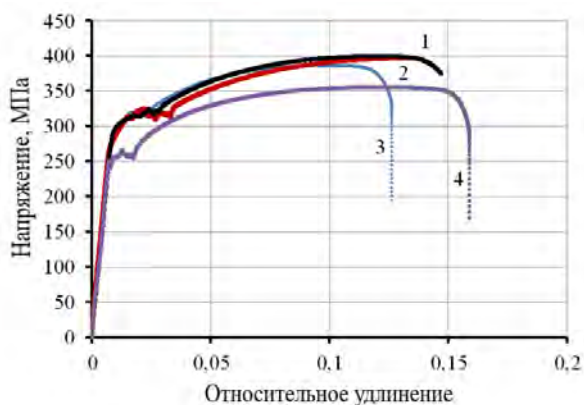


Рис. 2 – Диаграммы растяжения образцов из разнородного сварного соединения (1 – без термообработки, 2 – 1 час, 650°, 3 – 5 часов, 650°, 4 – 25 часов, 650°)

### *Результаты металлографических исследований*

Металлографический анализ выявил образование двух диффузионных прослоек на линии сплавления «сталь 20 – металл шва»: карбидной (со стороны шва) и обезуглероженной ферритной (со стороны стали 20). Толщины прослоек увеличивались с повышением времени выдержки сварного соединения при высокой температуре при термообработке (рис. 3), средние значения толщин диффузионных прослоек показаны в Таблице 1.



а.

б.

в.

1 – карбидная прослойка, 2 – обезуглероженная прослойка

Рис. 3 – Фотографии линии сплавления со стороны стали 20 с измеренными значениями толщин диффузионных прослоек (карбидной и обезуглероженной) после термической обработки при 650°С с выдержкой 1 час (а), 5 часов (б), 25 часов (в). Увеличение 200х

Таблица 1 - Средние значения толщины диффузионных прослоек в сварных соединениях стали 20 со сталью 12X18N10T, полученных АрДС, после термической обработки

№ режима	Время выдержки при высокой температуре, час	Толщина обезуглероженной (ферритной) прослойки, мкм	Толщина карбидной прослойки, мкм
1	1	145	20
2	5	225	45
3	25	600	65

На рис. 4 представлена фотография линии сплавления со стороны стали 20, распределение углерода в этой области и химический состав карбидной прослойки, полученные методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Проведённые с использованием ЭДС исследования позволили

установить, что карбидная прослойка в исследуемом сварном соединении состоит преимущественно из карбидов хрома.

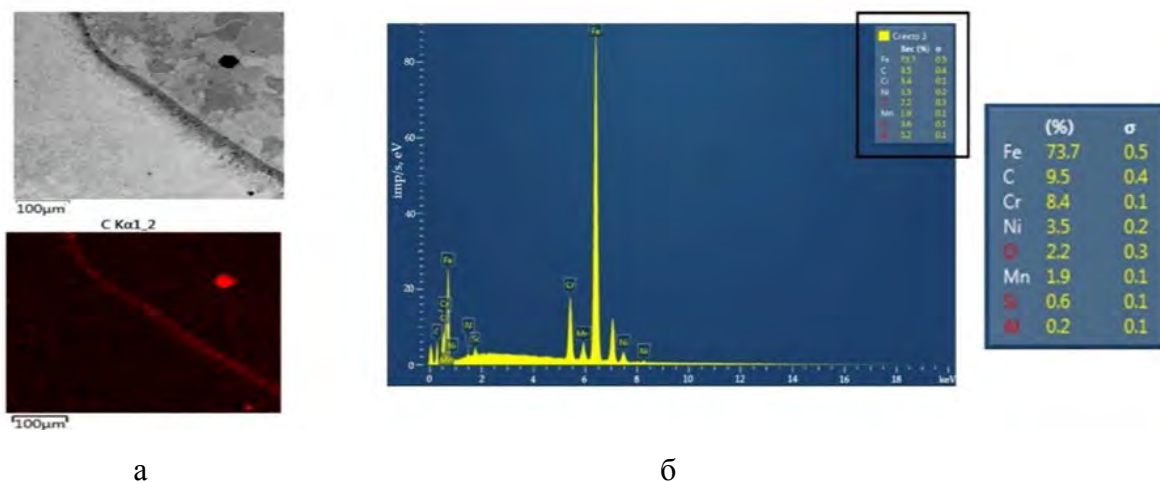


Рис. 4 – Фотография области сварного соединения вблизи линии сплавления со стороны стали 20 и распределение углерода в этой области (а) и результаты определения химического состава в карбидной прослойке (б)

#### *Результаты измерения полей локальной деформации методом DIC*

Данные циклических механических испытаний с использованием метода DIC показали, что диффузионные прослойки являются зонами локализации пластической деформации. При нагружении образцов без термической обработки, не содержащих прослоек, до напряжения цикла 200 МПа, соответствующего упругой области диаграммы растяжения, распределение деформации является однородным (рис. 5а). В образцах после термической обработки наличие диффузионных прослоек приводит к формированию асимметричной картины распределения деформаций с четко выраженной областью повышенной деформации со стороны стали 20 (рис. 5б), средняя деформация в зоне прослойки толщиной  $\approx 225$  мкм достигает 1,04%, что существенно превышает средний уровень деформаций в остальном объеме образца. Сходная локализация

деформации наблюдалась для всех исследуемых толщин диффузионных прослоек.

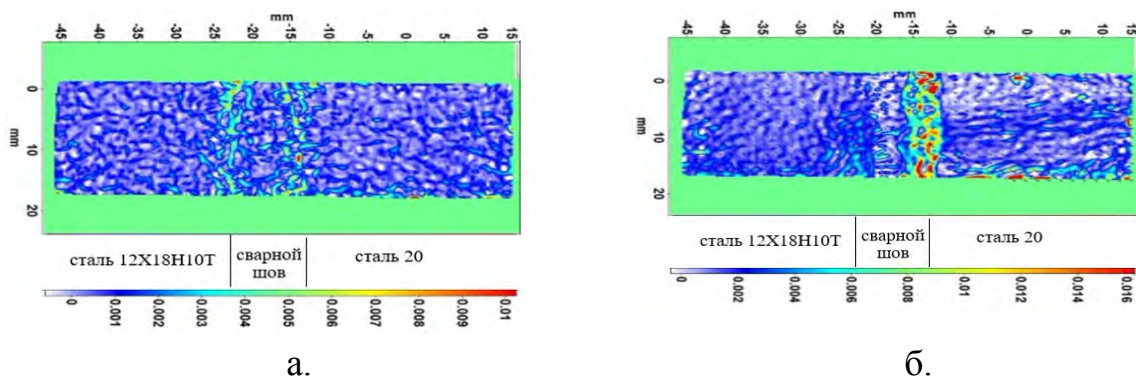


Рис. 5 – Поля деформаций, измеренные методом DIC при  $\sigma_{\max}=200$  МПа для бездефектного образца (а) для образца с прослойкой 225 мкм (б)

### Результаты анализа данных АЭ

Общий характер данных АЭ при статическом растяжении был схож для всех типов образцов: увеличение активности в области упругой деформации и на начальной стадии деформационного упрочнения, акустическое затишье на площадке текучести стали 20 и повторный рост активности при дальнейшем деформировании (рис. 6).

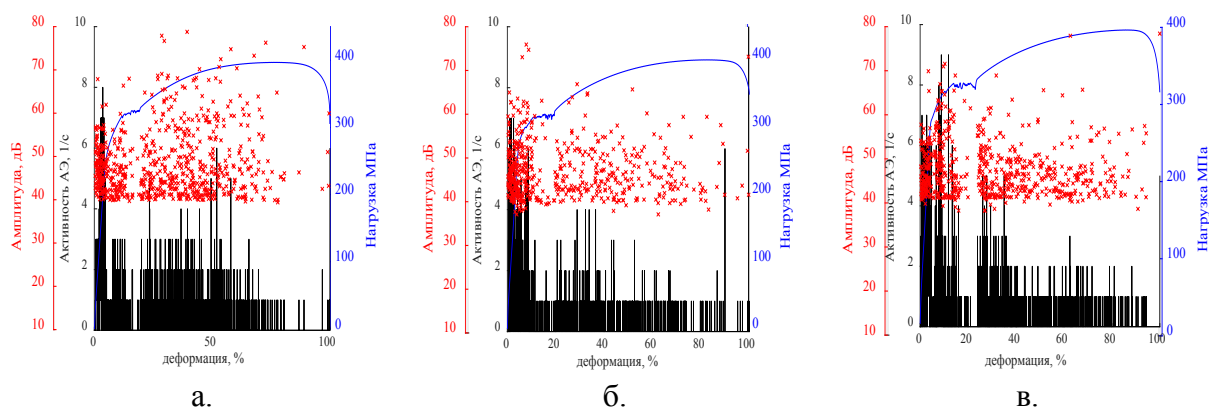


Рис. 6 – Зависимость амплитуды импульсов и активности АЭ от времени для бездефектного сварного соединения (а) для сварного соединения с диффузионными прослойками до 145 мкм (б) и с диффузионными прослойками до 225 мкм (в)

Ключевое отличие выявлено при анализе АЭ-параметров в зависимости от механического напряжения (рис. 7). Для образцов с диффузионными прослойками толщиной  $\approx 145$  и  $\approx 225$  мкм в узком диапазоне напряжений около 300 МПа, являющемся пределом прочности ферритной фазы, наблюдался выраженный локальный всплеск активности и амплитуд импульсов АЭ, для образцов без прослоек подобный всплеск отсутствовал [4].

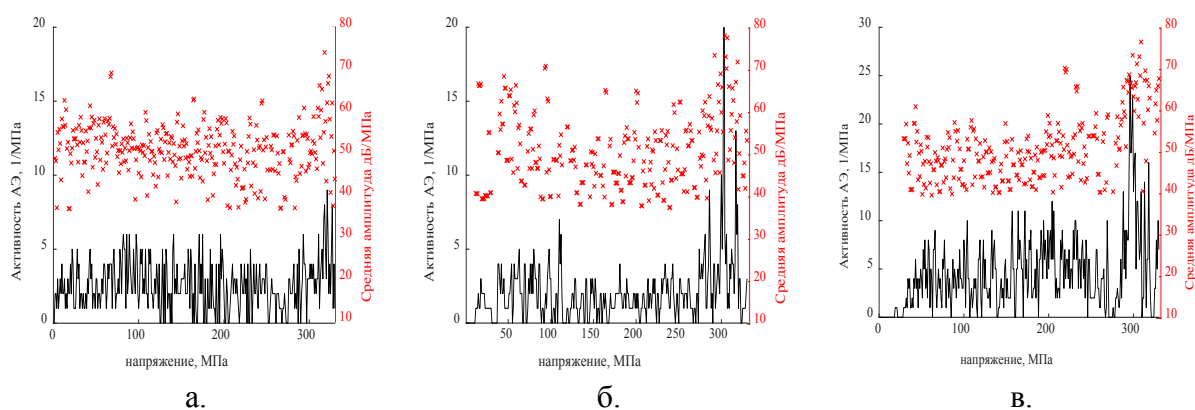


Рис. 7 – Зависимость амплитуд импульсов и активности АЭ от напряжения в области упругой деформации для сварного соединения без прослоек (а), для сварного соединения после термической обработки 5 часов при  $650^{\circ}\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 145 мкм) (б), для сварного соединения после термической обработки 25 часов при  $650^{\circ}\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 225 мкм) (в)

При циклическом нагружении образцов разнородных сварных соединений наличие диффузионных прослоек определяется на основании роста уровня амплитуд импульсов АЭ, при этом характер амплитудного распределения меняется с экспоненциального (для образцов без прослоек) на степенной (для образцов с диффузионными прослойками). Распределения амплитуд показаны на рис. 8, для образцов без прослоек распределение амплитуд импульсов АЭ подчиняется экспоненциальному закону с коэффициентом детерминации  $R^2 > 0,92$  (рис. 8а). Для образцов с

диффузионными прослойками амплитудные распределения достоверно описывались степенным законом Гуттенберга-Рихтера  $R^2 > 0,93$  (рис. 8б, в).

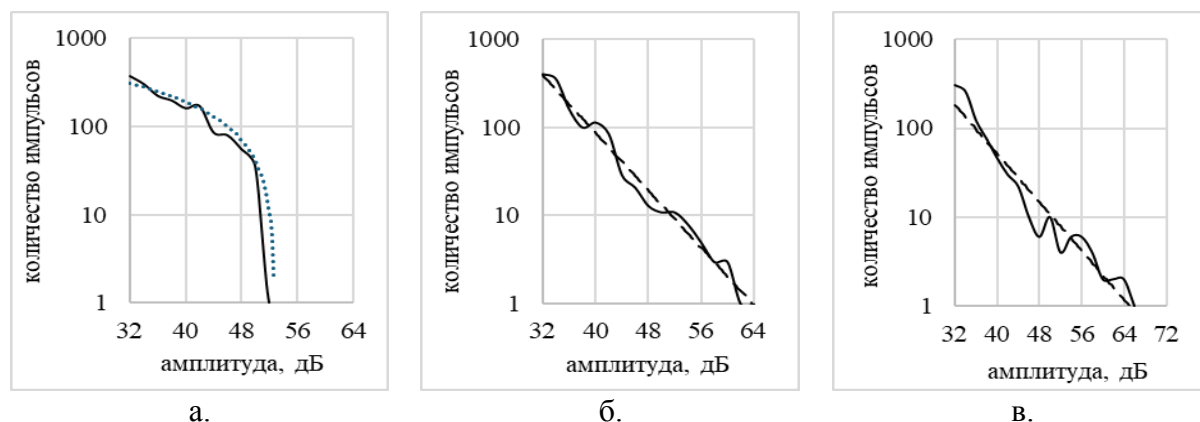


Рис. 8 – Распределение амплитуд импульсов АЭ при циклическом нагружении с максимальным напряжением цикла  $\sigma_{\max} = 200$  МПа: для сварного соединения без прослоек (а), для сварного соединения после термической обработки 5 часов при  $650^\circ\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 145 мкм) (б), для сварного соединения после термической обработки 25 часов при  $650^\circ\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 225 мкм) (в)

Наиболее наглядным диагностическим признаком наличия диффузионных прослоек являются результаты линейной локации источников АЭ. Для образцов без прослоек локализованные акустические события были распределены хаотично, а их доля не превышала 3–5% от общего потока (рис. 9а). В случае образцов с диффузионными прослойками в области сварного соединения, совпадающей с зоной повышенной деформации по данным DIC, формировался выраженный локационный кластер (рис. 9б, в). Доля локализованных событий возрастала до 15–20%, а сам кластер мог включать до 50 акустических событий. Наличие локационного кластера является устойчивым диагностическим признаком, позволяющим выявлять наличие диффузионных прослоек в зоне сварного соединения.

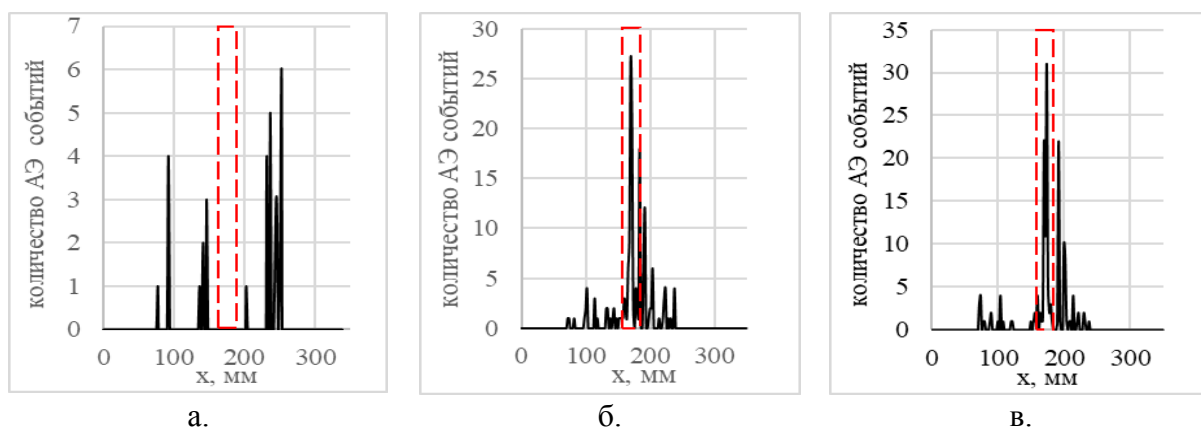


Рис. 9 – Результаты линейной локации источников АЭ: для сварного соединения без прослоек (а), для сварного соединения после термической обработки 5 часов при  $650^{\circ}\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 145 мкм) (б), для сварного соединения после термической обработки 25 часов при  $650^{\circ}\text{C}$  (толщина обезуглероженной прослойки 225 мкм) (в),  $x$  – расстояние по длине образца относительно края

### Заключение

В рамках данной работы были исследованы особенности АЭ при статическом и циклическом нагружении образцов разнородных сварных соединений сталей перлитного и аустенитного классов. Объектом исследования являлись диффузионные обезуглероженные и карбидные прослойки, представляющие собой дефекты структуры разнородного сварного соединения.

В ходе статических испытаний сварных образцов растяжением установлено, что наличие диффузионных прослоек проявляется в виде локального возрастания АЭ активности и значений амплитуд импульсов АЭ при напряжении порядка 300 МПа, соответствующем пределу прочности ферритной фазы.

При циклическом нагружении сварных образцов подтверждено, что диффузионные прослойки являются зонами локализации деформаций и

повреждений. Данные циклических испытаний с использованием метода DIC показывают, что в области диффузионных прослоек формируется зона с повышенными значениями пластической деформации. Эта локализация коррелирует с образованием устойчивого локационного кластера АЭ-событий в той же области, что является надежным диагностическим признаком.

Таким образом, проведенное комплексное исследование подтвердило высокую диагностическую эффективность метода АЭ для контроля структурной целостности разнородных сварных соединений. Установленные диагностические признаки - локальный всплеск АЭ-параметров в области предела прочности ферритной фазы при статическом нагружении, а также формирование локационного кластера АЭ-событий и изменение статистики амплитудных распределений при циклическом нагружении – позволяют обнаруживать наличие в исследуемых сварных соединениях диффузионных прослоек.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00657, <https://rscf.ru/project/23-29-00657/>*

### **Список литературы**

1. Khodakov V.D., Khodakov D.V. Structure and mechanism of formation of dissimilar welded joints in nuclear power plant made of austenitic and pearlitic steels // Welding International. 2016. Vol. 30. No. 12, pp. 935-940.
2. Goncharov A.L., Marchenkov A.Yu., Terentyev E.V., Zhmurko I.E., Sliva A.P. Study of structural non-homogeneity impact on mechanical properties of dissimilar weld joints of carbon steel 20 and corrosion-resistant austenitic 12Kh18N10T steel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 681. No. 012016.

3. Барат В.А., Марченков А.Ю., Карпова М.В., Бардаков В.В., Ушанов С.В. Применение метода акустической эмиссии для обнаружения диффузионных прослоек в разнородных сварных соединениях // Контроль. Диагностика. 2023. Т. 26. № 10 (304). С. 4-10.

4. Барат В.А., Марченков А.Ю., Ушанов С.В., Лепшеев Е.А., Свиридов Г.Б., Лаврик Н.В., Елизаров С.В. Обнаружение диффузионных прослоек при статическом растяжении комбинированных сварных соединений стали 20 и 12Х18Н10Т методом акустической эмиссии // Дефектоскопия. 2025. № 1. С. 14-26.

УДК 543.42; 669.2

## **ПРОБОПОДГОТОВКА И АНАЛИЗ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА**

*Т.А. Кондратова, Р.М. Дворецков*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Аннотация:** *Проведено обобщение имеющихся методических подходов по пробоподготовке образцов и определению элементов в различных авиационных сплавах и материалах многокомпонентного состава. Предложена методика атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для определения состава композиционных шихтовых порошков и получаемых из них истираемых покрытий.*

**Ключевые слова:** *аналитический контроль, искровая атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, авиационные сплавы, истираемые покрытия, нитрид бора, диоксид кремния, АЭС ИСП, микроволновое растворение, щелочное сплавление*

## **SAMPLE PREPARATION AND ANALYSIS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OF MULTI-COMPONENT METALLIC MATERIALS**

*T.A. Kondratova, R.M. Dvoretzky*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Abstract:** *The paper summarizes the existing methodological approaches for sample preparation and the determination of elements in various aviation*

*alloys and multi-component materials. It proposes an atomic emission spectrometry method with inductively coupled plasma for determining the composition of composite powder mixtures and the resulting abrasion-resistant coatings.*

**Keywords:** *analytical control, spark atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, aviation alloys, abrasion-resistant coatings, boron nitride, silicon dioxide, ICP-AES, microwave dissolution, alkaline fusion*

### **Введение**

Современные авиационные сплавы и материалы представляют собой сложные сбалансированные системы, в которых одновременно содержится большое число легирующих элементов, модифицирующих микродобавок и примесей, а в некоторых случаях и непосредственно химических соединений [1-3]. Одним из обязательных условий получения высоких и стабильных свойств авиационных материалов является контроль содержания элементов и компонентов состава в требуемых диапазонах концентраций [4].

Аналитический контроль является неотъемлемой и важнейшей составляющей обеспечения качества металлургической продукции [5]. По настоящее время среди нормативных документов на методы анализа различных авиационных материалов превалируют стандарты и аттестованные методики с использованием классических методов химического анализа (гравиметрии, титриметрии), фотометрии, электрохимических методов, атомно-абсорбционной спектроскопии. Перечисленные методы обладают высокой точностью, селективностью и продолжают использоваться в аналитическом контроле различных сплавов и материалов [6, 7]. Однако, данные методы являются моноэлементными, и они менее пригодны для комплексного исследования состава металлургических объектов со сложным составом, таких как

высоколегированные жаропрочные сплавы или истираемые уплотнительные покрытия для деталей газотурбинного двигателя [8].

На сегодняшний день для аналитического контроля многоэлементных металлургических и промышленных объектов широко применяют спектральные методы анализа, в том числе с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) является одним из ведущих спектральных методов, который используют в металлургии, добывающей промышленности и др. [9]. К преимуществам метода можно отнести: возможность одновременного определения макро- и микрокомпонентов; предел определения находится для многих элементов на уровне  $10^{-4}$  %, градуировку по стандартным растворам чистых элементов; в отсутствие адекватных СО контроль правильности анализа проводится, в том числе, с использованием модельных растворов. В аналитическом контроле современного литейного и аддитивного производства сплавов и металлопорошковых композиций метод АЭС ИСП можно применять на любой стадии производства – от входного контроля шихтовых материалов до готовой продукции [10].

Для применения метода АЭС ИСП и максимального использования преимуществ многоэлементного анализа важно выбрать или разработать способ полного перевода всех элементов из твердых проб в раствор, а также найти способ учета матричных и межэлементных влияний.

Сложность состоит в том, что компоненты рассматриваемых уплотнительных материалов обладают разными химическими свойствами, что затрудняет процесс перевода проб в раствор для последующего одновременного определения массовых долей всех элементов.

При подготовке проб твердых образцов труднорастворимых продуктов металлургического производства часто используют

микроволновое растворение или автоклавное разложение в микроволновых системах пробоподготовки (МСПП) с использованием смесей минеральных кислот [11].

Уже разработаны и внедрены в производство методики количественного элементного анализа с применением метода АЭС-ИСП для определения состава никелевых сплавов [12], алюминиевых сплавов [13], титановых сплавов [14] и др.

*Целью данной работы* является обобщение имеющихся методических подходов по пробоподготовке образцов и определению элементов в различных авиационных сплавах и материалах с помощью метода АЭС ИСП, а также рассмотрение возможности АЭС ИСП анализа таких объектов как истираемые уплотнительные материалы многокомпонентного состава на основе никеля и алюминия.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

### ***Материалы и методы***

Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки (МВПП). Для приготовления кислотной смеси использовали кислоты: соляную (HCl), азотную (HNO<sub>3</sub>) и фтористоводородную (HF) марки «ос.ч.». Для сплавления проб использовали муфельную печь, железные тигли, гидроксид натрия (NaOH) марки «чда».

Измерения аналитического сигнала проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой с аксиальным обзором плазмы с использованием следующих рабочих параметров прибора: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель, 0,7 л/мин. Применяли газ аргон

марки ВЧ чистотой 99,998 % (объемн.). Продолжительность измерения аналитического сигнала составляла 15 с. При измерении аналитического сигнала использовалась инертная к воздействию щелочи и фтористоводородной кислоты пластиковая система распыления растворов.

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

### *Результаты и их обсуждение*

Сложность перевода проб в раствор состоит в том, что элементы, входящие в состав, различных материалов обладают разными химическими свойствами, что затрудняет процесс перевода проб в раствор для последующего одновременного определения массовых долей всех элементов, или компонентов материала.

Например, в упомянутых методиках для анализа авиационных сплавов методом АЭС ИСП учтены особенности растворения разных групп элементов (см. таблица 1).

Таблица 1. Особенности растворения авиационных сплавов на разных основах при определении групп элементов.

Основа сплава	Определяемые элементы	Условия растворения	Реагенты (+H <sub>2</sub> O)
Ni или Co или Fe	Ni/Co, Cr, Al, Ti, Mo, W, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Re, Ru, Fe, Cu, Mn, P, а также B>1% и Si>1%	Микроволновое разложение в автоклавах, нагрев до 180°C	HCl+HNO <sub>3</sub> +HF
	La, Ce, Y, Ca, Mg, а также B<1% и Si<1%		HCl+HNO <sub>3</sub>
Al	Cu, Mn, Cd, Zn, Cr, B, Mg, Li, Ca, K, Na, Ba, Sr, Fe, Ni, Be, Bi, V, Pb, Sb, As, PЗМ, Si < 1% масс.	Растворение на плите, нагрев до 100°C	HCl+HNO <sub>3</sub>
	Ti, Zr, Sn		HCl+HNO <sub>3</sub> +HF
	Ag		HNO <sub>3</sub> (конц.)
	Si > 1% масс.	Микроволновое разложение в автоклавах, нагрев до 120°C	HCl+HNO <sub>3</sub> +HF
Mg	Al, Cd, In, Li, Mn, Zn, Bi, PЗМ	Без нагревания	HNO <sub>3</sub>
	Zr, Nb		HNO <sub>3</sub> +HF
Ti	Al, Zr, Nb, Ta, W, Mo, V	Микроволновое разложение в автоклавах, нагрев до 160°C	HNO <sub>3</sub> +HF
	Si > 1% масс.		HNO <sub>3</sub> +HF
	Si < 1% масс.		HCl+HNO <sub>3</sub>

При этом для полного вскрытия проб иногда приходится варьировать не только реагенты, но и условия микроволнового разложения (см. рисунок 1).

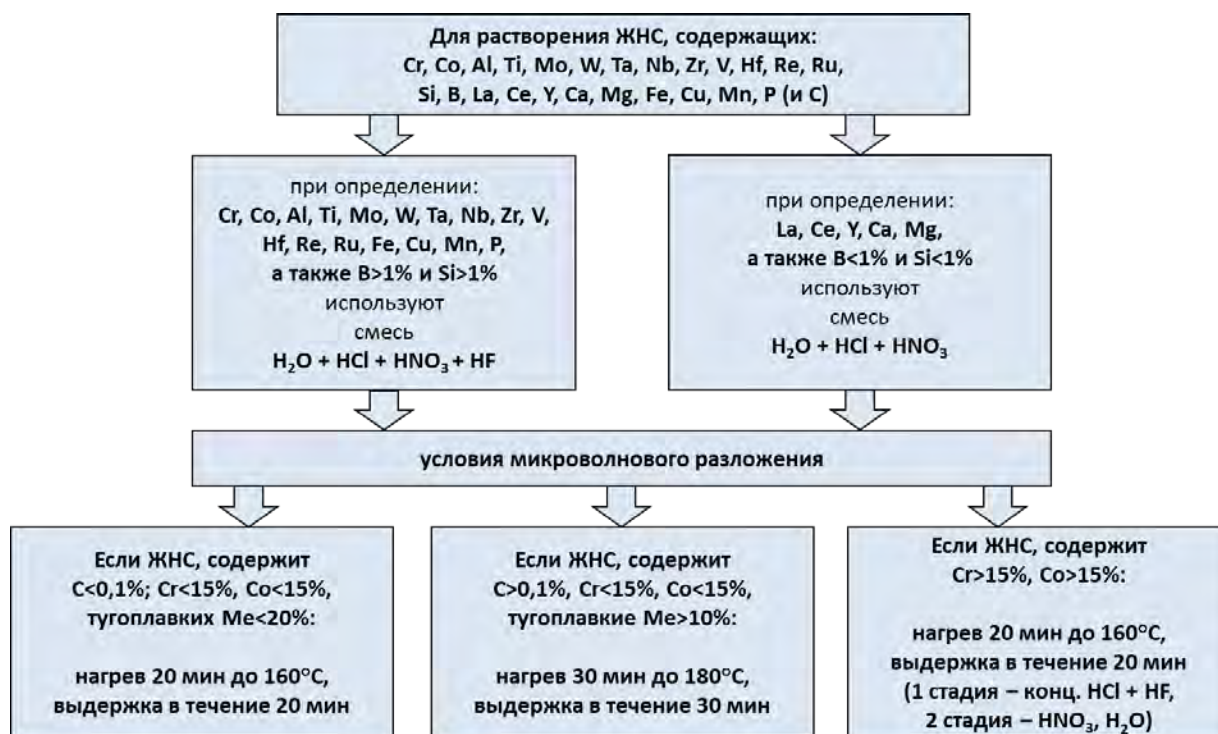


Рисунок 1 - Схема пробоподготовки и условия микроволнового разложения жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для последующего анализа методом АЭС ИСП

Рассмотрим возможность применения метода АЭС ИСП и микроволновой пробоподготовки для одновременного определения всех компонентов, входящих в состав истираемые уплотнительные материалы на основе никеля и алюминия.

Истираемые уплотнительные материалы могут представлять собой порошковые композиционные материалы из металлической матрицы на никелевой, кобальтовой, алюминиевой или медной основе с распределенными в ней твердыми смазками - графитом или гексагональным нитридом бора, или их смесью, а также специальными добавками в виде других металлов или их оксидов [16-18].

При воздействии на композиционные порошковые материалы типа АНБ, УВС и др. минеральными кислотами, пробы могут лишь частично

взаимодействовать с кислотной смесью, потому что BN и SiO<sub>2</sub>, вследствие своей инертности, при нормальных условиях либо реагируют очень медленно, либо не вступают в реакции с кислотами вообще.

В целях уточнения оптимальных условий перевода всех элементов в раствор с шихтовыми композиционными порошками типа УВС (основа Ni) и АНБ (основа Al) провели эксперименты с разными способами растворения - разложением рабочих проб в системе микроволновой пробоподготовки в смеси кислот HNO<sub>3</sub> и HF и в муфельной печи при сплавлении с NaOH и последующем растворении плава в горячей воде при 80°C.

Во всех экспериментах использовали одинаковую навеску 0,1 г модельных шихтовых композиций из порошковых компонентов. Для хранения растворов применяли колбы из полипропилена объемом 100 мл. Таким образом, общая концентрация исходных растворов составляла 1 г/л.

После перевода проб порошков УВС и АНБ в раствор в колбах можно видеть не растворившуюся графитную фракцию, которая в течение 2-3 часов осаждается на дно и не мешает дальнейшему ходу анализу.

Затем отбирались аликвотные части 2 мл в колбу на 50 мл (разбавление в 25 раз). При приготовлении градуировочных растворов использовали метод добавок. Контроль правильности определения массовой доли элементов в растворах проводили с помощью стандартных образцов никелевых и алюминиевых сплавов.

При этом в каждом эксперименте использовали по три параллельных пробы, результаты определения массовой доли элементов в которых усреднялись (см. табл. 2-5).

Таблица 2 – Номера и условия экспериментов по разложению проб порошка УВС (указано общее время нахождения проб в системе МВПП и в муфельной печи т.е. нагрев + выдержка)

№ п/п	Условия экспериментов
1	Метод гравиметрии
2	МВПП, 5 мл H <sub>2</sub> O + 5 мл HCl + 2,5 мл HNO <sub>3</sub> + 2 мл HF при 160°C 1 ч
3	МВПП, 10 мл HCl + 2,5 мл HNO <sub>3</sub> + 1 мл HF при 160°C 1 ч
4	МВПП, 5 мл HNO <sub>3</sub> + 5 мл HF при 180°C 1 ч
5	МВПП, 5 мл HNO <sub>3</sub> + 5 мл HF при 190°C 1 ч
6	Сплавление в муфеле с NaOH (4 г) при 600°C 2 ч
7	Сплавление в муфеле с NaOH (2 г) при 600°C 2 ч

Таблица 3 - Результаты экспериментов по разложению проб порошка УВС (для всех компонентов n=3; P=0,95; t<sub>табл.</sub>=4,3)

№ п/п	Массовая доля компонентов ± абсолютная погрешность, масс. %					
	<b>BN</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>CdO</b>	<b>Al</b>	<b>Ni</b>
1	17,1 ± 0,9	19,7 ± 0,7	10,5 ± 0,7	3,06 ± 0,10	4,90 ± 0,10	42,0 ± 1,4
2	14,3 ± 3,0	15,0 ± 1,8	9,62 ± 0,50	2,92 ± 0,31	4,75 ± 0,32	41,9 ± 2,0
3	16,0 ± 1,3	16,6 ± 2,1	9,75 ± 0,76	3,03 ± 0,12	4,94 ± 0,30	42,5 ± 0,9
4	16,5 ± 0,7	19,0 ± 0,9	10,6 ± 0,6	3,06 ± 0,16	1,38 ± 0,77	43,2 ± 0,9
5	16,9 ± 0,5	19,7 ± 0,7	10,4 ± 0,6	3,07 ± 0,13	1,20 ± 1,45	42,5 ± 1,4
6	17,2 ± 0,6	19,8 ± 0,6	0,31 ± 0,68	0,045 ± 0,036	5,04 ± 0,14	0,015 ± 0,004
7	16,9 ± 0,3	19,8 ± 0,3	0,30 ± 0,16	0,040 ± 0,036	4,96 ± 0,06	0,017 ± 0,018
8*	<b>17</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>43</b>

8\* - Шихтовой состав порошка, % масс. (и графит ≈2%).

Таблица 4 – Номера и условия экспериментов по разложению проб порошка АНБ (указано общее время нахождения проб в системе МВПП и в муфельной печи т.е. нагрев + выдержка)

№ п/п	Условия экспериментов
1	Метод гравиметрии
2	МВПП, 5 мл H <sub>2</sub> O + 5 мл HCl + 2,5 мл HNO <sub>3</sub> при 160°C 1 ч
3	МВПП, 10 мл HCl + 2,5 мл HNO <sub>3</sub> при 160°C 1 ч
4	МВПП, 5 мл HNO <sub>3</sub> + 5 мл HF при 180°C 1 ч
5	МВПП, 5 мл HNO <sub>3</sub> + 5 мл HF при 190°C 1 ч
6	Сплавление в муфеле с NaOH (4 г) при 600°C 2 ч
7	Сплавление в муфеле с NaOH (2 г) при 600°C 2 ч

Таблица 5 - Результаты экспериментов по разложению проб порошка АНБ (для всех компонентов n=3; P=0,95; t<sub>табл.</sub>=4,3)

№ п/п	Массовая доля компонентом ± абсолютная погрешность, масс. %		
	<b>BN</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>Al</b>
1	19,8 ± 0,3	9,93 ± 0,33	69,8 ± 0,8
2	0,56 ± 1,4	0,38 ± 0,78	69,7 ± 1,0
3	0,49 ± 1,0	0,80 ± 1,09	70,4 ± 1,3
4	19,9 ± 0,6	9,69 ± 0,43	11,7 ± 13,7
5	19,7 ± 0,9	9,73 ± 0,27	9,70 ± 9,54
6	20,0 ± 0,5	9,79 ± 0,38	69,5 ± 0,6
7	19,9 ± 0,7	9,87 ± 0,19	69,7 ± 0,3
8*	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>70</b>

8\* - Шихтовой состав порошка, % масс.

Полный переход нитрида бора и силиката натрия в раствор происходит только при наиболее жестких условиях экспериментов – в системе МВПП, где выше концентрация кислот HNO<sub>3</sub> и HF и температура не менее 180°C, либо при сплавлении в муфеле с NaOH при 600°C и последующем растворении плава. В этих случаях результаты АЭС ИСП

хорошо сходятся с результатами гравиметрического метода. При этом в случае использования NaOH медь, кадмий и никель образуют малорастворимые гидроксиды и полностью в раствор не переходят, в отличие от алюминия. В случае использования максимальной температуры и кислотной смеси с фтористоводородной кислотой очевидно алюминий выпадает в осадок в виде фторида алюминия и в раствор также полностью не переходит.

Таким образом для определения всех компонентов шихтовых материалов типа УВС или АНБ или конечного покрытия из этих шихтовых материалов методом АЭС ИСП рекомендуется использовать оба способа пробоподготовки: 1 – с NaOH в муфеле и 2 – МВПП (см. схему на рис. 2).



Рисунок 2. Способы пробоподготовки истираемых уплотнительных материалов типа 20Б, УВС, АНБ и т.п. для последующего АЭС ИСП анализа

При этом, если определить содержание нитрида бора, силиката натрия и алюминия из 1-го способа, то для определения остальных компонентов не требуется использование максимально жестких условий МВПП. Это существенный момент, потому что у многих промышленных систем МВПП, предназначенных для разложения металлических

материалов, предельная рабочая температура нагрева не более 200°C и постоянная работа при режимах близких к максимальной температуре может приводить к преждевременному износу автоклавов и самого оборудования. Кроме того, при обработке результатов экспериментов выявлено, что при использовании 1-го способа разложения выше воспроизводимость результатов определения нитрида бора и силиката натрия.

Стоит заметить, что в свою очередь сплавление в муфеле с едким натром и последующий анализ растворов с повышенным содержанием NaOH, и с повышенным содержанием HF в случае растворения в системах МВПП, может приводить к повреждению даже химически стойкого стекла из которого изготавливают распылительные системы спектрометров АЭС ИСП (распылитель, распылительная камера, горелка). В этом случае рекомендуется использовать инертную к NaOH и HF распылительную систему из специального химически стойкого пластика и горелку с корундовым сердечником.

### *Заключения*

Проведено обобщение имеющихся методических подходов по пробоподготовке образцов и определению элементов в различных авиационных сплавах и материалах с помощью метода АЭС ИСП.

Предложена методика атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для определения никеля, алюминия, нитрида бора, диоксида кремния и силиката натрия, оксида меди и оксида кадмия в композиционных шихтовых порошках и получаемых из них истираемых покрытий. Предложен способ пробоподготовки шихтовых материалов и истираемых покрытий: сплавление с гидроксидом натрия при 600°C в муфельной печи и последующим растворением плава в горячей воде и автоклавное растворение при 180°C в кислотной смеси –

азотной и фтористоводородной кислот 1:1 – в системе микроволнового разложения.

Проведена оценка правильности полученных результатов.

### Список литературы

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. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Баранников А.А. Современные материалы для салона самолета // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). С. 33-42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.02.2026). DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42
3. Николаев Е.В., Славин А.В., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы (к 120-летию Г.В. Акимова) // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). С. 117-130. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.02.2026). DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-9-117-130
4. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль - неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 5-12.
5. Карпов Ю.А., Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия. 1995 г. С. 97-107.
6. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 5-14.
7. Барановская В.Б., Медведевских М.Ю., Карпов Ю.А. Актуальные проблемы качества химического анализа // Аналитика и контроль. 2021. Т.25. № 4. С. 273-279. DOI 10.15826/analitika.2021.25.4.005.

8. Отто М. Современные методы аналитической химии: (в 2-х т.) / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2003. 416 с.
9. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. - 2007. - Т. 11. - № 2-3. - С. 131-181.
10. Дворецков Р.М. Многоэлементный спектральный анализ авиационных жаропрочных никелевых сплавов: специальность 02.00.02 "Аналитическая химия": дис. ... канд. хим. наук. Москва: 2019. 211 с. EDN WEPQGJ.
11. Николаева И.В., Палесский С.В. Применение микроволновых систем MARS-5 и UltraWAVE для разложения силикатных пород с последующим МС-ИСП анализом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 4. С. 5-15. EDN RPYRMS. DOI 10.26896/1028-6861-2023-89-4-5-15.
12. Дворецков Р.М., Славин А. В., Летов А. Ф., Карачевцев Ф.Н. Определение микродобавок редкоземельных металлов и Ca, Mg, V, Zr, Hf в никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 8. С. 682-691. DOI 10.31857/S004445022008006X.
13. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Определение серебра в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1(66). С. 143-152. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 18.02.2026). DOI 10.18577/2713-0193-2022-0-1-143-152.
14. Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Бурковская Н.П. Анализ химического состава интерметаллидных титановых ортосплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно

связанной плазмой. Часть 2 // Труды ВИАМ. 2025. № 1(143). С. 74-86.  
URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 19.02.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-74-86. EDN JDNYHP.

15. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

16. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Ступина Т.И. Уплотнительные материалы для проточного тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 94-97.

17. Александров Д.А., Бенклян А.С. Эрозионностойкие и коррозионностойкие покрытия для защиты деталей компрессора газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2024. № 5 (135). С. 25-36.  
URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 19.02.2026). DOI 10.18577/2307-6046-2024-0-5-25-36

18. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3(56). С. 67-74. EDN: UEXROV. DOI 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.

УДК 669.017.2; 620.178.74

## **ИЗУЧЕНИЕ УЧАСТКОВ ХРУПКОГО НАКЛОННОГО РАЗРУШЕНИЯ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СКЛОННОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ РАСЩЕПЛЕНИЙ**

*Воркачев К. Г., Боженов В. А., Челпанов В. И., Солнцев К. А.*

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

*Москва, Россия*

*KGV@imet.ac.ru; Vbozhenov@imet.ac.ru; Vchelpanov@imet.ac.ru;*

*solntsev@pran.ru.*

**Аннотация.** Применение подхода множественных испытаний на ударный изгиб позволило экспериментально доказать факт образования участков хрупкого наклонного разрушения в низкоуглеродистых микролегированных трубных сталях с различной склонностью к образованию расщеплений, произведенных по промышленным технологиям контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Макро и микрофрактографическими методами показано, что образование участков хрупкого наклонного разрушения происходит в  $\theta$ -плоскости, развернутой на  $\sim 40^\circ$  по отношению к плоскости прокатки. Установлено, что с повышением площади проекций участков хрупкого наклонного разрушения в изломах происходит практически линейное снижение величин ударной вязкости. Методом дифракции отраженных электронов установлено, что в пластической зоне под поверхностью участков хрупкого наклонного разрушения происходит образование двух групп микротрещин, отличающихся пространственной ориентацией.

**Ключевые слова:** Ударная вязкость; Хрупкое наклонное разрушение; Фрактография; Микротрещины

## INVESTIGATION OF BRITTLE TILTED FRACTURE SITES IN LOW-CARBON MICROALLOYED STEELS WITH DIFFERENT SPLITTING SUSCEPTIBILITY

*Vorkachev K. G., Bozhenov V. A., Chelpanov V. I., Solntsev K. A.*

*Moscow, Russia KGV@imet.ac.ru; Vbozhenov@imet.ac.ru;*

*Vchelpanov@imet.ac.ru; solntsev@pran.ru.*

***Abstract.** The application of the multiple Charpy impact tests approach made it possible to experimentally prove the formation of brittle tilted fracture phenomenon in low-carbon microalloyed tube steels with a different splitting susceptibility produced using industrial technologies of thermomechanical controlled rolling with accelerated cooling. It has been shown by macro and microfractographic methods that the formation of brittle tilted fractures occurs in the  $\theta$ -plane rotated by  $\sim 40^\circ$  relative to the rolling plane. It has been established that with an increase in the projection area of brittle tilted fracture sites, an almost linear decrease in impact toughness occurs. It has been established by electron backscatter diffraction technique that two groups of microcracks, differing in spatial orientation, form in the plastic zone under the surface of brittle tilted fracture locations.*

***Keywords:** Charpy impact toughness; Brittle tilted fracture; Fractography; Microcracks*

### Введение

Большинство низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей класса прочности X80, произведенных по технологии контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением, проявляют выраженную кристаллографическую текстуру (100) в плоскости прокатки [1]. При испытаниях на ударный изгиб это сказывается на повышенной

склонности к образованию расщеплений – вторичных трещин параллельных плоскости прокатки [2]. Склонность к образованию расщеплений варьируется в зависимости от технологических режимов. При приближении к температуре вязко-хрупкого перехода основными механизмами разрушения таких сталей являются вязкое разрушение и образование расщеплений. Снижение температуры испытаний приводит к образованию хрупкой составляющей в изломах. В работе [3] отмечено, что переход от вязкого разрушения с расщеплениями к хрупкому параллельному плоскости надреза разрушению может сопровождаться образованием участков хрупкого наклонного разрушения. Аналогичные участки хрупкого наклонного разрушения, которые также называли обратным изломом [4], аномальным разрушением [5], хрупким внеплоскостным разрушением [6], ранее наблюдали при испытаниях падающим грузом.

Помимо этого, существует и предельный случай – высоковязкие низкоуглеродистые микролегированные трубные стали, произведенные по технологии контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением, но не склонные к образованию расщеплений. Механизм рассеяния величин вязкости в таких сталях остается недостаточно изученным.

Подход множественных испытаний на ударный изгиб, предполагающий испытание большого количества стандартных номинально идентичных образцов при одной и той же температуре, позволяет изучить особенности рассеяния значений ударной вязкости низкоуглеродистых сталей в интервале перехода от вязкого разрушения к хрупкому, вызванных локальной неоднородностью структуры [7-9].

Целью настоящей работы является применение подхода множественных испытаний для изучения хрупкого наклонного разрушения в трубных низкоуглеродистых микролегированных сталях с различной склонностью к образованию расщеплений, произведенных по

промышленным технологиям контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением.

### **Методика эксперимента**

Объектом исследования являлись образцы двух низкоуглеродистых микролегированных сталей с различной склонностью к образованию расщеплений, произведенных по промышленным технологиям контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Сталь 1 не склонная к образованию расщеплений содержала 0,05%С 0,2%Si, 1,8%Mn 0,1Cr 0,005%S и 0,009%P с суммарным содержанием микролегирующих добавок Mo+V+Nb+Ti в 0,20%, а сталь 2 - 0,04%С 0,2%Si, 1,9%Mn 0,05%Cr, 0,004%S, 0,015%P с суммарным содержанием микролегирующих добавок Mo+V+Nb+Ti в 0,24%. С целью изучения механизмов разрушения проводили испытания на ударный изгиб стандартных образцов 10x10x55 мм с U-образным надрезом (тип 1 по ГОСТ 9454) обеих сталей на копре Roell Amsler с энергией удара 750 Дж и записью динамических кривых усилие F- перемещение S при температурах 20°C, 0°C, -40°C, -60°C. Дополнительные испытания стали 2 проведены при температурах -80°C и -100°C. Для определения характеристик пластичности и вязкости, поверхности изломов изучали с применением системы макросъемки. Микрофрактографический анализ проводили на двухлучевой системе CrossBeam 1540 EsB (Carl Zeiss, Германия) в режиме растровой электронной микроскопии. Изучение пластической зоны под поверхностью разрушения проводили на металлографических шлифах.

### **Экспериментальная часть**

Результаты определения ударной вязкости для сталей с различной склонностью к образованию расщеплений представлены на рисунке 1. С целью повышения вероятности обнаружения участков хрупкого

наклонного разрушения при испытаниях на ударный изгиб было разрушено при каждой из температур испытаний не менее чем по 20 образцов с U-образным надрезом, подверженных большей степени пластической деформации [10].

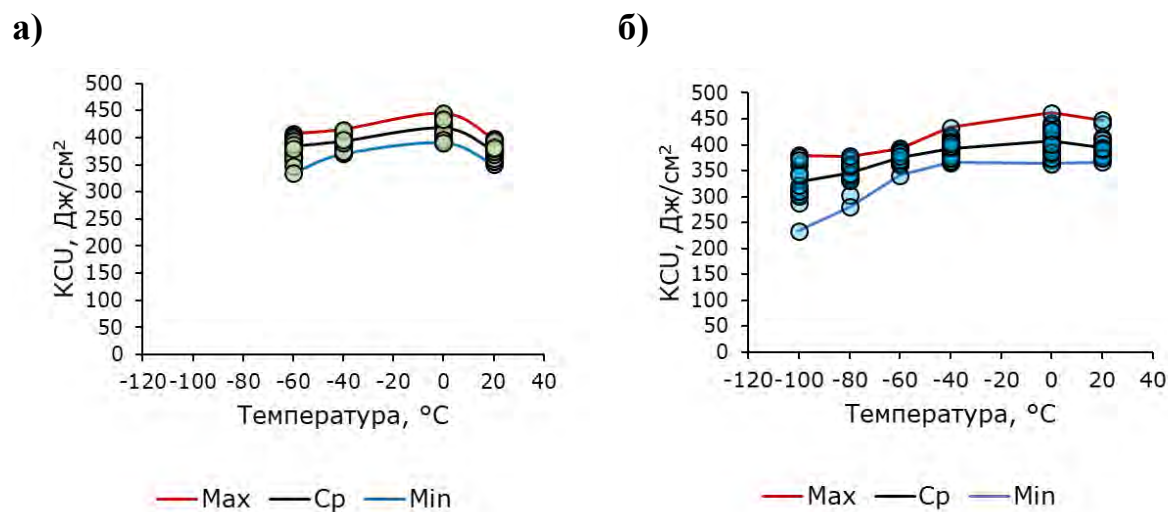


Рисунок 1 – Температурные зависимости ударной вязкости: (а) сталь 1; (б) сталь 2

Обе стали продемонстрировали высокий уровень ударной вязкости  $> 230 \text{ Дж}/\text{см}^2$  при всех температурах испытаний. Для образцов стали 1 при  $-60^{\circ}\text{C}$  выявили повышенное рассеяние величин ударной вязкости, на что указывает возросшая практически в 2 раза до  $60 \text{ Дж}/\text{см}^2$  величина размаха вариации, рис. 1 (а). В диапазоне от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  размах вариации величин ударной вязкости для стали 2 составлял  $50 \dots 80 \text{ Дж}/\text{см}^2$ , рис. 1 (б).

Макрофрактографическое изучение поверхностей разрушения показало, что в интервале температур от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  образцы стали 1 демонстрировали исключительно вязкий механизм разрушения, рис. 2. Вязкое разрушение, за которым следовало образование участков хрупкого наклонного разрушения после испытаний при  $-60^{\circ}\text{C}$ , показано на рис. 2(а).

При этом не было отмечено случаев образования расщеплений. Образцы стали 2 разрушались с образованием расщеплений уже при 20°C, рис. 2(б).

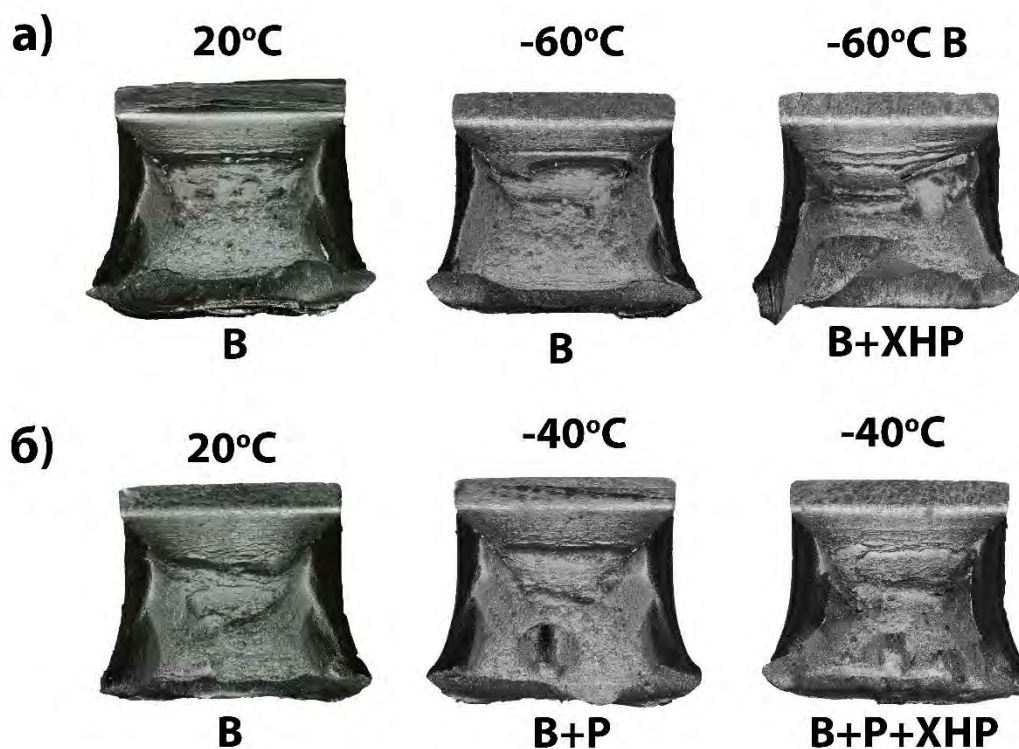


Рисунок 2 – Макрофрактография: (а) сталь 1 - не склонная к образованию расщеплений; (б) сталь 2 - склонная к образованию расщеплений

На рис. 3 приведены результаты анализа температурной зависимости механизмов разрушения.

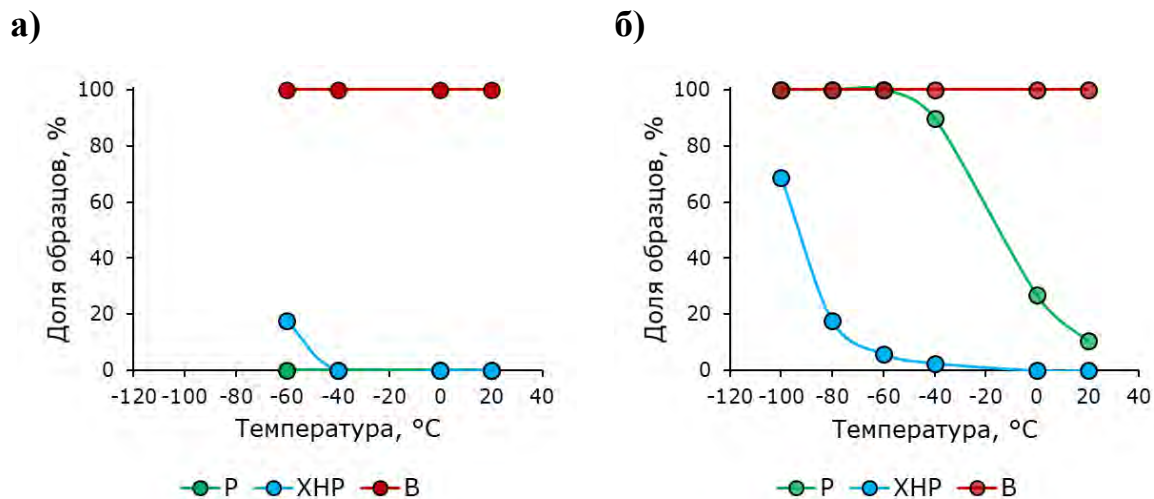


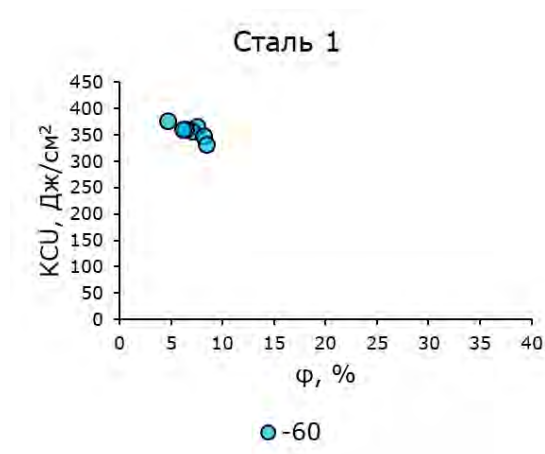
Рисунок 3 – Температурная зависимость механизмов разрушения: (а) сталь 1; (б) сталь 2

Проведена количественная характеристика образцов, которые продемонстрировали образование расщеплений (P), образование областей хрупкого наклонного разрушения (XHP) и вязкого разрушения (B). При температуре -60 °C в стали 1 образование участков XHP наблюдали в 7 из 40 изломов. В 2 из 20 случаев при 20 °C в стали 2 наблюдали вязкое разрушение, которое сопровождалось образованием расщеплений.

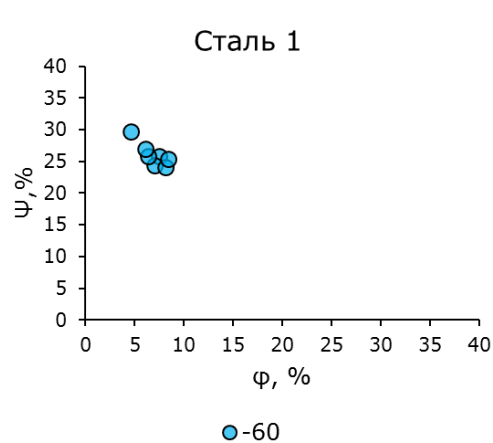
Количество образцов с расщеплениями возрастало по мере снижения температуры испытаний. При температурах -40 °C и -60 °C наблюдали по одному случаю образования участков хрупкого наклонного разрушения. С целью выявления закономерностей образования участков хрупкого наклонного разрушения проведены дополнительные испытания при температурах -80 °C и -100 °C, рис. 1 (б), рис. 3(б). Снижение температуры испытаний сопровождалось существенным увеличением количества изломов с участками хрупких наклонных разрушений вплоть до 11 при -100 °C, а также значительным повышением рассеяния величины ударной вязкости до 160 Дж/см<sup>2</sup>.

Макрофрактографический анализ образцов, показавших образование хрупких наклонных разрушений при одной и той же температуре испытаний, приведен на рис.4. Определяли долю участков хрупкого наклонного разрушения  $\phi$  на проекциях изломов, а также относительное сужение ударных образцов  $\Psi$ . С увеличением доли участков хрупких наклонных разрушений на проекциях изломов наблюдается практически линейное снижение величин ударной вязкости в обеих сталях, рис. 4 (а,в). Одновременно с этим происходит снижение пластичности, характеризуемое относительным сужением  $\Psi$ , рис. 4 (б,г).

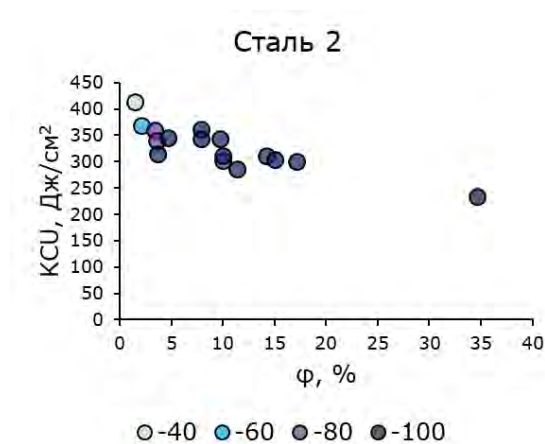
а)



б)



в)



г)

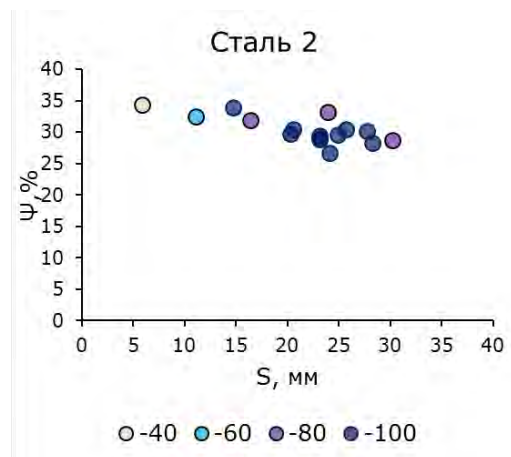


Рисунок 4 – Результаты определения макрофрактографических характеристик изломов: (а) KCU-φ сталь 1; (б) φ-ψ сталь 1; (в) KCU-φ сталь 2; (г) φ-ψ сталь 2

Микрофрактографические изображения участков хрупкого наклонного разрушения приведены на рис. 5.

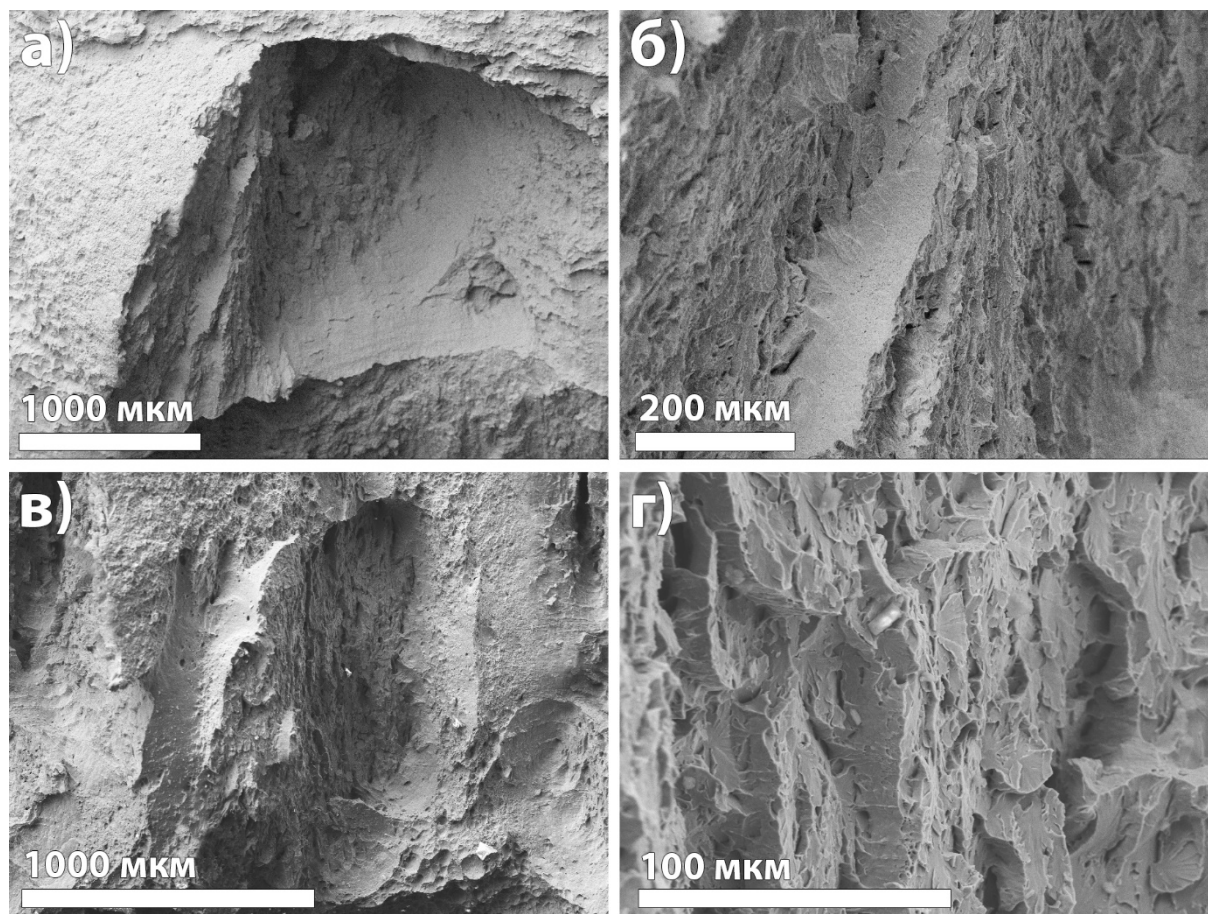


Рисунок 5 – Участки хрупкого наклонного разрушения. РЭМ: (а,б) сталь 1; (в,г) сталь 2

В обеих сталях участки хрупкого наклонного разрушения представляют из себя ступенчатые поверхности разрушения. Ступени состоят из совокупностей фасеток транскристаллитного скола, разделенных между собой разрушенными вязко перемычками. Наклон фасеток по отношению к плоскости прокатки варьируется в диапазоне  $\sim 39...42^\circ$ , что на макроскопическом уровне представляет из себя  $\theta$ -плоскость [6]. В фокусе разрушения очаговых фасеток транскристаллитного скола не обнаружено неметаллических включений и карбидных выделений.

Применение метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ, EBSD) позволило установить, что в сечениях пластической зоны обеих сталей наблюдается образование по крайней мере двух совокупностей

микротрещин транскристаллитного скола, которые между собой отличаются пространственной ориентацией, рис. 6. Первая совокупность ориентирована параллельно плоскости прокатки, вторая – параллельно  $\theta$ -плоскости. Сам по себе этот факт указывает на конкуренцию напряжений в различных сечениях образца, а также на то, что участки хрупких наклонных разрушений и расщепления образуются по не зависящим друг от друга причинам. Появление микротрещин транскристаллитного скола происходит в пластической зоне еще до разрушения образцов. Повышение нагрузки приводит к коалесценции микротрещин скола, а также к вязкому разрушению перемычек между ними. Торможение микротрещин скола происходит на высокоугловых границах  $50-60^\circ$ , высокоугловые границы  $15-50^\circ$  отражают распространяющиеся микротрещины, в то время как малоугловые границы  $2-15^\circ$  не препятствуют распространению микротрещин.



Рисунок 6 – Микротрещины в пластической зоне под поверхностью хрупкого наклонного разрушения. Сталь 1. ДОЭ

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что несмотря на несомненное влияние степени пластической деформации на склонность к образованию хрупких наклонных разрушений, основными причинами таких разрушений являются особенности структурного состояния и микротекстуры, которые требуют дальнейшего более тщательного изучения.

## **Выводы**

1. Применение подхода множественных испытаний позволило экспериментально установить образование участков хрупкого наклонного разрушения на стандартных образцах с U-образным надрезом из низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей класса прочности X80 с различной склонностью к образованию расщеплений
2. С увеличением доли участков хрупкого наклонного разрушения на проекциях изломов, происходило как снижение величин ударной вязкости, так и уменьшение оцениваемой по относительному сужению пластичности металла
3. Показано, что участки хрупкого наклонного разрушения образуются преимущественно по механизму транскристаллитного скола в так называемой  $\theta$ -плоскости, развернутой на  $\sim 40^\circ$  по отношению к плоскости прокатки
4. Применение метода дифракции отраженных электронов для изучения пластической зоны позволило выявить образование двух групп микротрещин. Наблюдаются каскады микротрещин ориентированные в плоскости прокатки и в  $\theta$ -плоскости, что доказывает независимость явлений хрупкого наклонного разрушения и расщеплений

5. Торможение микротрещин скола происходит на высокоугловых границах 50-60°, высокоугловые границы 15-50° отражают распространяющиеся микротрещины, в то время как малоугловые 2...15° границы не препятствуют их распространению

### ***Финансирование работы***

*Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00-320-26-00*

### **Список литературы**

1. Conde F. F., Pinto H.C., Masoumi M., Avila J. A. Effect of Textures and Microstructures on the Occurrence of Delamination during and after Fracture Toughness Tests of API X80 Steel Plates // Strength of Materials eds. H. Jarmillo, J.A. Avila. C. Chen. 2020. P. 200. ISBN 978-1-83880-143-4  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.88001>
2. Scholl S., Schneider A., Schwinn V. Significance of separations occurring in mechanical testing of thermomechanical rolled pipeline steels // Journal of Pipeline Science and Engineering. 2022. №2. 100070.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpse.2022.100070>
3. Kantor M.M., Vorkachev K.G., Bozhenov V.A., Solntsev K.A. The Role of Splitting Phenomenon under Fracture of Low-Carbon Microalloyed X80 Pipeline Steels during Multiple Charpy Impact Tests // Appl. Mech. 2022. V.3. P.740–756.  
<https://doi.org/10.3390/applmech3030044>
4. Hong S, Shin SY, Lee S, Kim NJ (2011) Effects of specimen thickness and notch shape on fracture modes in the drop weight tear test of API X70 and X80 linepipe steels. Metall Mater Trans 42A:2619–2632.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-011-0697-9>
5. Hwang B, Lee S, Kim YM, Kim NJ, Yoo JW, Woo CS (2004) Analysis of abnormal fracture occurring during drop-weight tear test of high-

toughness line-pipe steel. Mater Sci Eng A368:18–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.075>

6. Tankoua F., Crépin J., Thibaux P., Cooreman S., Gourgues-Lorenzon A.-F. Quantification and microstructural origin of the anisotropic nature of the sensitivity to brittle cleavage fracture propagation for hot-rolled pipeline steels // Int. J. Fract. 2018. V.212. P.143–166.  
<https://doi.org/10.1007/s10704-018-0297-4>

7. Кантор М.М., Боженков В.А. Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале хладноломкости // Материаловедение. №11. 2013. С.3-15 [Kantor M.M., Bozhenov V.A. Scattering of values of impact toughness of low-alloy steel in the ductile-brittle transition temperature region // Inorg. Mater. Appl. Res. 2014. V.5. P.293–302 <https://doi.org/10.1134/S207511331404025X>]

8. Кантор М. М., Воркачев К. Г., Боженков В. А., Солнцев К. А. Ударная вязкость низкоуглеродистых низколегированных сталей с ферритно-бейнитной микроструктурой по результатам множественных испытаний // неорганические материалы. 2024. Т. 60. № 2. С. 257–273.

<https://doi.org/10.31857/S0002337X24020141>

9. Воркачев К. Г., Боженков В. А., Солнцев К.А. Микроструктурные причины рассеяния значений ударной вязкости низкоуглеродистой низколегированной горячекатаной стали при множественных испытаниях на ударный изгиб // Неорганические материалы. 2025. Т. 61. №9-10. С. 662-676

<https://doi.org/10.7868/S3034558825050137>

10. Штремель М. А. Информативность измерений ударной вязкости // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 11. С. 37-51

УДК 669.018, 669.224

## **НОВЫЙ МЕТОД ВАРЬИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТАЛОСТИ**

*Дегтярева С.П.<sup>1</sup>, Лебедев А.Г.<sup>1</sup>, Пескишев С.А.<sup>2</sup>, Рыбников А.И.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ОАО «НПО ЦКТИ» им. И.И. Ползунова

Санкт – Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт–Петербургский Государственный Морской Технический Университет

Санкт – Петербург, Россия.

<sup>3</sup>ООО «Технологические системы защитных покрытий»,

Москва, Россия

e-mail: *Vulgakova.sf@gmail.com*

**Аннотация.** Работа посвящена новому методу выполнения исследований термической усталости, направленному на реализацию ее моделирования в изделиях, подвергающихся циклическим теплосменам в ходе эксплуатации. Метод основан на оригинальном способе варьирования пластической деформации в цикле термоциклических испытаний, включающем применение партии цилиндрических или плоских образцов, форма которых должна создавать и моделировать процесс в зонах разрушения изделий. В нем варьирование пластической деформации ( $\epsilon_{пл}$ ) в цикле осуществляется путем изменения параметров формы образца.

**Ключевые слова:** метод испытаний, термическая усталость, долговечность, моделирование, полуцикл, деформация.

## **A NEW METHOD FOR VARYING THE AMOUNT OF PLASTIC DEFORMATION IN THERMOCYCLIC TESTS FOR STUDYING THERMAL FATIGUE**

*Degtiareva S. P.<sup>1</sup>, Lebedev A. G.<sup>1</sup>, Peskichev S. A.<sup>2</sup>, Ribnikov A. I.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>I.I. Polzunov Scientific and Development Association on Research and Design of Power Equipment (NPO CKTI)

St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State Marine Technical University

St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Technological Systems of Protective Coatings LLC

Moscow, Russia

e-mail: Bulgakova.sf@gmail.com

**Abstract.** *The work is devoted to a new method of performing thermal fatigue studies aimed at implementing its modeling in products undergoing cyclic heat changes during operation. The method is based on an original method of thermocyclic testing, including the use of a batch of cylindrical or flat samples, the shape of which should simulate the process in the areas of destruction of products. In it, the variation of plastic deformation ( $\epsilon_{pl}$ ) in the cycle is carried out by changing the shape parameters of the sample.*

**Keywords:** *test method, thermal fatigue, durability, modeling, half cycle, deformation.*

### Введение

На основе ранее полученных экспериментальных данных и выполненных при этом исследований, проведен анализ современного состояния вопроса об изучении явления термической усталости. В основу выполненных исследований заложен закон Коффина [1], согласно которому число циклов до разрушения материала в термоциклических испытаниях, именуемое долговечностью ( $N_p$ ), пропорционально величине пластической деформации в их цикле ( $\epsilon_{пл}$ ). При этом наибольшее распространение получили три метода с различными способами варьирования пластической деформации в цикле [1 - 4] и испытания на плоских корсетных образцах в ЦКТИ им. И.И. Ползунова [5, 6]. Однако, что весьма нежелательно, в каждом из них пластическая деформация при варьировании уменьшается от предельной величины, задаваемой термическим режимом испытаний,  $\Delta\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{пл} = \alpha\Delta T = \alpha(T_{max} - T_{min})$ , где  $\epsilon_{упр} + \epsilon_{пл}$  – сумма упругой и пластической деформации в цикле. Однако в реальных изделиях, как отмечал С.С. Мэнсон [7], она может быть

существенно больше  $\Delta\varepsilon = \alpha(T_{\max} - T_{\min})$  из-за влияния на зону разрушения примыкающих к ней областей.. Поэтому построенная по экспериментальным точкам зависимость  $N_p$  от  $\varepsilon_{пл}$  требует при расчете ресурса ее аппроксимации в область больших  $\varepsilon_{пл}$ , хотя желательно ее построение по экспериментальным данным. Проведенный анализ дает все основания считать, что совершенно необходима разработка метода, позволяющего учитывать специфику развития термической усталости в опасной зоне реального изделия.

### **Описание предложенного метода.**

Предложен новый метод выполнения исследований термической усталости, в том числе, направленный на реализацию ее моделирования в опасных зонах изделий, подвергающихся циклическим теплосменам в ходе эксплуатации [Патент №2845548. 2025г.]. Он основан на оригинальном способе варьирования пластической деформации в цикле термоциклических испытаний. Варьирование осуществляется путем применения в каждом испытании партии цилиндрических или плоских образцов, расчетная геометрическая форма которых обеспечивает определенную величину  $\varepsilon_{пл}$ , задаваемую таким образом, чтобы была возможность построить зависимость долговечности (количество циклов до разрушения) от пластической деформации в цикле ( $N_{раз} = C * \varepsilon_{пл}^k$ ), которая в дальнейшем может быть использована для назначения ресурса изделий. В предлагаемом методе варьирование пластической деформации ( $\varepsilon_{пл}$ ) в цикле осуществляется путем изменения параметров формы образца, как, например, на рис.1.

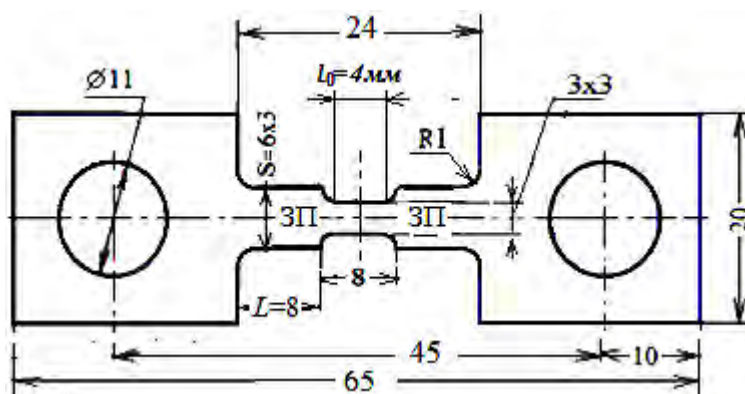


Рис.1 Плоский образец ДСП из партии образцов с заплечиками длиной  $L=4, 6, 8$  или  $12$  мм для создания различной  $\epsilon_{пл}$  в цикле испытаний.

Центральный участок  $l_0$ , в котором происходит разрушение, сохраняется неизменным во всех образцах партии, а прилегающим к нему заплечикам придают различные размеры – в данном примере длину. Этим создают различное распределение температур в образцах партии (Таблица1) и тем самым различные величины  $\epsilon_{пл}$  на участке  $l_0$  при испытаниях. В каждом из полуциклов испытаний увеличение температуры до  $T_{max}$  или ее уменьшение до  $T_{min}$  на участке  $l_0$  начинается с роста упругой деформации и соответствующих ей напряжений, который продолжается до тех пор, пока напряжения не достигнут предела текучести материала  $\sigma_T$ .

Таблица 1. Распределение  $T^{\circ}\text{C}$  в рабочей зоне образцов ДСП.

$T^{\circ}\text{C}(\text{ц})$	м0	м1	м2	м3	м4	м5	м6	м7	м8	м9
Образец ДСП1. Запечки: L= 4 мм и S= 6 мм.										
400	400	397	358	288	229	95	-	-	-	-
500	500	495	430	355	275	125	-	-	-	-
600	600	585	510	455	400	284	-	-	-	-
700	700	679	590	526	461	326	-	-	-	-
Образец ДСП3. Запечки: L= 8 мм и S= 6 мм.										
400	400	397	368	325	277	224	117	94	-	-
500	500	496	438	-	333	-	142	116	-	-
600	600	584	527	-	458	-	310	186	-	-
700	700	679	609	-	519	-	361	218	-	-
Образец ДСП4. Запечки: L= 12 мм и S= 6 мм.										
400	400	398	385	351	306	292	251	207	137	80
500	500	497	483	-	407	-	321	-	177	99
600	600	595	571		485		380		246	130
700	700	693	674		578		460		303	150

Примеч. Располож. термопар: м0 – центр, м5, м7, м9 – у головок и через 2 мм – остальн.

Далее в ходе изменения температуры напряжения остаются постоянным или изменяются в соответствии с температурной зависимостью  $\sigma_T(T)$  и возможным упрочнением. При этом напряжения в запечках, имеющих на всей длине большее поперечное сечение, чем в зоне  $l_0$ , всегда ниже предела текучести, поэтому пластическая деформация в них отсутствует. Это означает, что запечки могут компенсировать самостоятельно только часть их стесненной головками образца свободной термической деформации посредством своей упругой деформации. Всю же недостающую часть стеснения компенсирует пластическая деформация,

происходящая в примыкающей к ним центральной зоне  $l_0$ , имеющей меньшую жесткость из-за меньшего сечения, чем заплечики, причем в широком диапазоне изменения и до очень больших величин. Такой способ варьирования пластической деформации позволяет адекватно оценивать поведение материала в условиях рабочих температур изделий. Он позволяет также получать корректные данные для построения зависимости долговечности от пластической деформации в цикле ( $N_{\text{раз}} = C * \epsilon_{\text{пл}}^k$ ), что должно в дальнейшем дать инженерам – конструкторам инструмент при проектировании и назначении ресурса изделий, подвергающихся циклическим теплосменам при эксплуатации. Отметим, что поскольку в этом методе варьирование пластической деформации происходит при неизменном термическом режиме, исключается влияние температуры на развитие процесса из-за изменения структурных и механических свойств материала. Проверка работоспособности описанного метода приведена в таблице 2. Испытания выполнялись предложенным методом по режиму  $100 \leftrightarrow 500^\circ\text{C}$ . По представленным в таблице 1 результатам была построена зависимость долговечности стали 12X18H10T от пластической деформации в цикле (рис.2). Оценивая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что предложенный метод жизнеспособен и дает адекватные результаты, на основании которых можно строить зависимость получаемого количества циклов - долговечности от пластической деформации в цикле и прогнозировать поведение материала в условиях, где термоциклические нагрузки играют большую роль.

Таблица.2 Результаты испытаний предложенным методом листопрокатных образцов из стали 12Х18Н10Т

Образец	Режим, С°	Долговечность (N <sub>p</sub> ), циклов	ε <sub>пл</sub> (измер.), %
ДСП1-1	100↔500	2008	2,5
ДСП1-2		1986	
ДСП1-3		1834	
ДСП3-1		1239	3,4
ДСП3-2		1502	
ДСП3-3		1383	
ДСП4-1		831	5,3
ДСП4-2		1010	
ДСП4-3		1140	

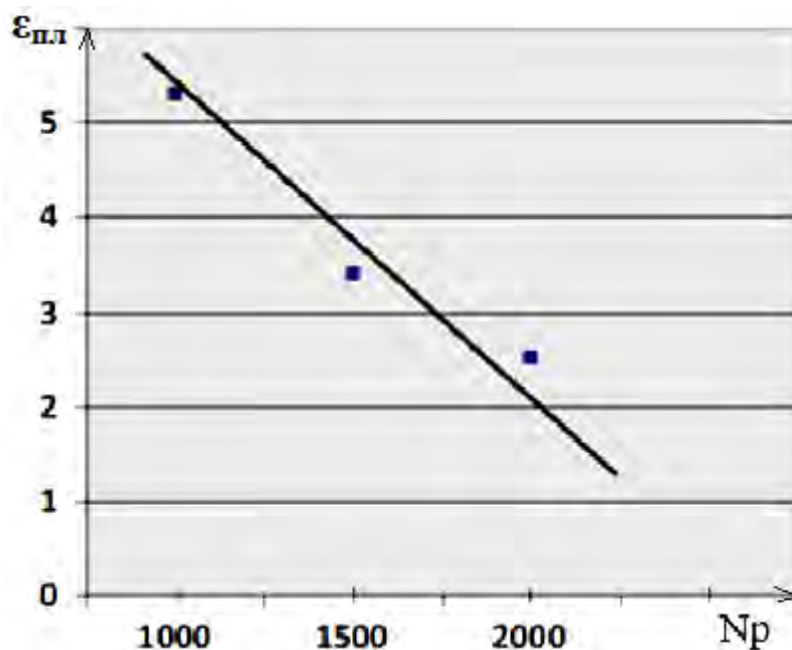


Рис. 2. График зависимости долговечности N<sub>p</sub> от пластической деформации в цикле ε<sub>пл</sub>, построенный по результатам таблицы 2.

При этом, используя ту же группу образцов, но испытывая ее в другом температурном диапазоне можно дополнять график зависимости долговечности от пластической деформации новыми точками, уточняя его.

Опираясь на вышеизложенное, представляется возможным моделировать в испытаниях данным методом процессы, происходящие в опасных зонах изделий в условиях циклических теплосмен, повторяя геометрические параметры особо напряженных участков деталей конструкции.

В качестве примера на рисунке 3 приведены варианты исполнения образцов с варьируемой величиной пластической деформации в цикле за счет параметров геометрической формы заплечиков. Для опробования метода партии образцов были изготовлены из листового материала 12Х18Н10Т.

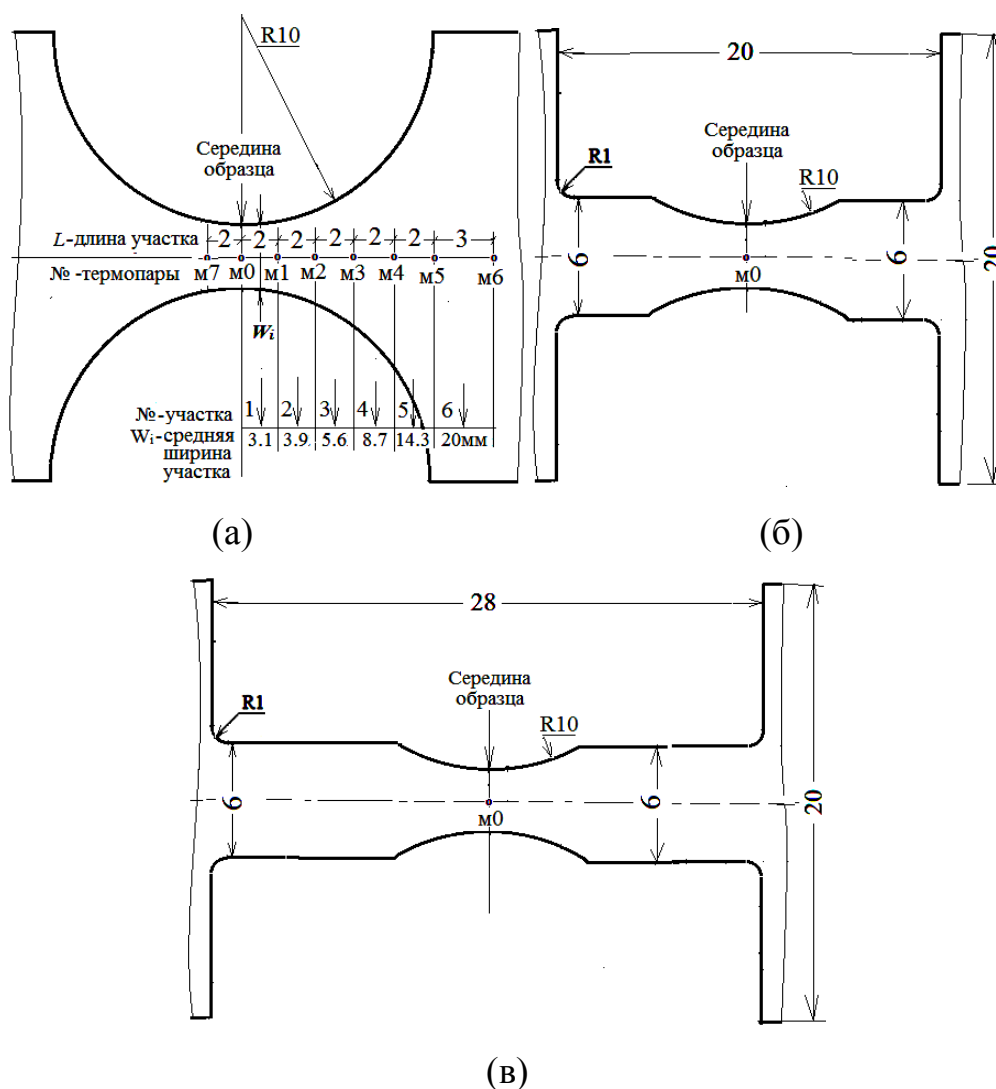


Рис.3. Корсетный образец (а) и его модификации с шириной заплечиков  $S=6$  (б) и с измененной длиной рабочей части  $L=8$ (в)

Результаты проведенных испытаний, моделирующих исследование термической усталости в изделии с формой поверхности опасной зоны, подобной профилю корсетного образца, представлены в таблице 3.

Таблица 3 Результаты пробных испытаний моделирования.

Корсетный образец R=10мм	Образец с заплечиками S=6мм	Образец с заплечиками S=4мм
Температурный режим испытаний 100↔500°C		
$\varepsilon_{пл}=2,5\%$	$\varepsilon_{пл}=1,8\%$	$\varepsilon_{пл}=1,5\%$
$N_p^*=2770$	$N_p=3051$	$N_p=4181$
Температурный режим испытаний 100↔700°C		
$\varepsilon_{пл}=5,3\%$	$\varepsilon_{пл}=4,8\%$	$\varepsilon_{пл}=4,6\%$
$N_p=211$	$N_p=423$	$N_p=914$
$N_p=271$	$N_p=548$	$N_p=952$
$N_p=193$		

\* $N_p$  - количество циклов до разрушения образца

Таблица 4 Результаты пробных испытаний образцов (г) и (д) рис.4.

Образец с заплечиками L=8мм, S=6мм	Образец с заплечиками L=4мм, S=6мм
Температурный режим испытаний 100↔500°C	
$\varepsilon_{пл}=2,5\%$	$\varepsilon_{пл}=1,8\%$
$N_p=1829$	$N_p=2050$

Для моделирования процессов, происходящих в опасных зонах изделия в условиях термоциклического нагружения был опробован подход, где варьирование пластической деформации образца, все также производилось посредством изменения его формы, но в данном случае,

изменялся радиус кривизны боковых цилиндрических поверхностей корсетного образца (центральный участок): с R10 на R20 (рис.4.).

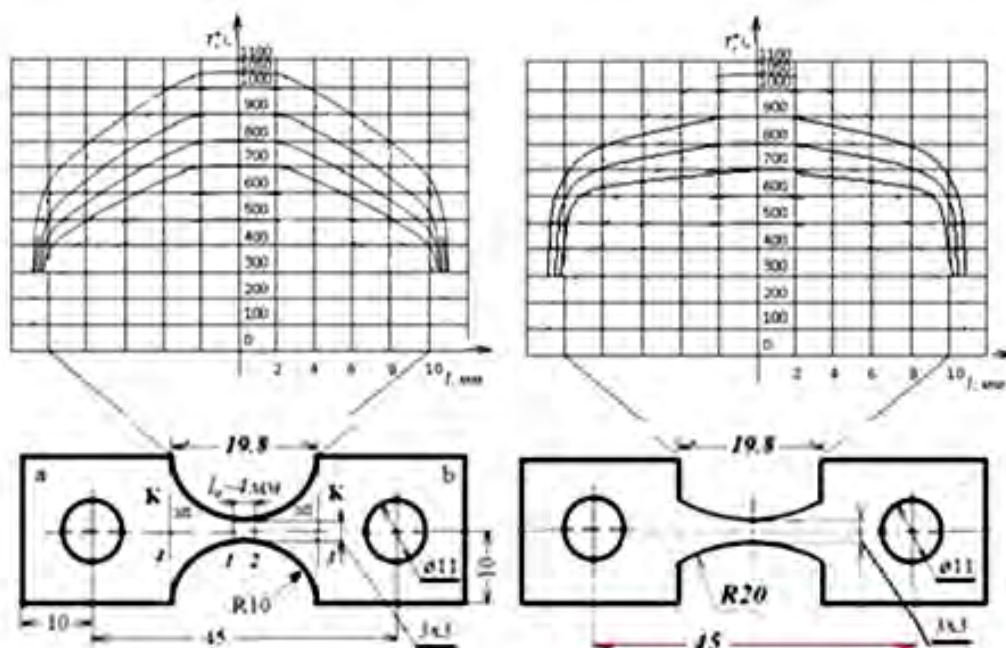


Рис.4 Модификация образца с варьируемым радиусом кривизны цилиндрических поверхностей рабочей части между головками и распределения температур в них.

Полученные данные иллюстрируют возможность использовать предложенный метод в качестве инструмента моделирования, потому как открывается возможность подобрать геометрические параметры образца в области между его головками так, что они будут повторять особо напряженные участки изделия, что наглядно демонстрируют результаты экспериментов, описанных выше. Подобрать группу с варьируемой величиной пластической деформации, можно будет модифицировать конструктивные особенности изделий с учетом влияния термических циклических нагрузок.

### Заключение

Представленный метод исследования термической усталости посредством термоциклических испытаний с оригинальным способом

варьирования пластической деформации в цикле должен позволить осуществлять моделирование процесса, развивающегося в материале изделий, подверженных действию теплосмен в условиях эксплуатации.

### Список литературы

1. Coffin L.F. Schenectady N.Y. A Study of the Effects of Cyclic Thermal Stresses on Ductile Metal./ Trans. ASME. 1954. Vol. 76, № 6, P. 931-950.
2. Дульнев Р.А., Котов П.И. Термическая усталость металлов. /- М.; Машиностроение, 1980. - 200 с.
3. Серенсен С.В., Котов П.И., Об оценке сопротивления термической усталости по методу варьируемой жесткости нагружения. // Зав. Лаб., 1962. №10. - С.1233-1238.
4. Серенсен С.В., Котов П.И. Об испытании при циклическом тепловом нагружении варьируемой жесткости в связи с исследованием термической усталости. // Зав. Лаб., 1959. №10. - С.1216-1223.
5. Гугелев Б.М., Гецов Л.Б., Журавлев Ю.А., Новикова Е.Г. Метод микроструктурного исследования повреждений в металлах при термической усталости. // Заводская лаборатория. 1976. №1. – С.94–97.
6. Гецов Л.Б., Рыбников А.И., Семенов А.С.. Прогрессирующее деформирование материалов при термоциклическом нагружении.// Труды НПО ЦКТИ. Прочность материалов и ресурс элементов энергооборудования. 2009. Вып. 296. - С.105- 120.
7. Мэнсон С.С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость. / - М.: Машиностроение, 1974. - 344 с.

УДК 691.771

## **ЗАМЕДЛЕННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ГАЕК КЛАПАНОВ ПРОДУВКИ АЗОТОМ МАГИСТРАЛЕЙ ДВИГАТЕЛЯ**

*Полянский А.М., Гайнуллин А.Р., Жариков Я.С.*

*«НПО Энергомаш» им. В.П. Глушко*

*Химки, Россия*

*e-mail: yaroslavzharikov18@gmail.com*

***Аннотация.** В статье приведены результаты исследований замедленного разрушения в узлах ЖРД из алюминиевого сплава системы алюминий – магний – кремний, выполненных методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального EDS анализа.*

***Ключевые слова:** ЖРД, алюминиевый сплав, замедленное разрушение.*

## **DELAYED DESTRUCTION OF NUTS OF THE NITROGEN PURGE VALVES OF THE ENGINE LINES**

*Polyanskii A.M., Gainullin A.R., Zharikov Y.S.*

*Himki, Russia*

*e-mail: yaroslavzharikov18@gmail.com*

***Abstract.** The article presents the results of studies of delayed destruction in the nodes of an aluminum alloy rocket engine of the aluminum – magnesium – silicon system, performed by scanning electron microscopy and microrentgenospectral EDS analysis.*

***Keywords:** LRE, aluminum alloy, delayed fracture.*

## Введение

При предстартовых тестированиях магистралей продувки двигателя в четырех клапанах азота были выявлены трещины у гаек, соединяющих (стягивающих) две части корпуса клапана. На рис. 1 представлено изображение участка клапана со сквозной трещиной в гайке.

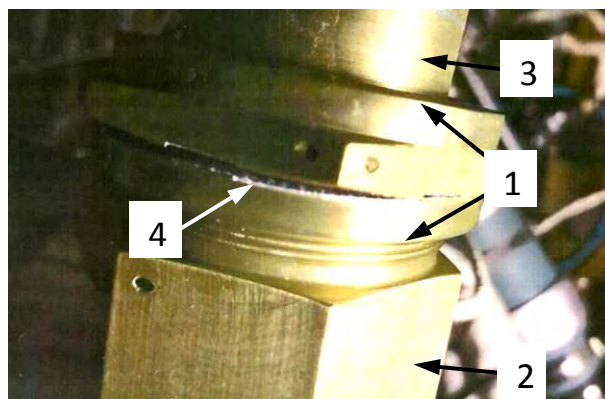


Рис. 1. Внешний вид участка клапана азота со сквозной трещиной в гайке.

1 – гайка, 2, 3 – части корпуса, 4 – сквозная трещина.

Марка материала гаек и деталей корпуса клапана – алюминиевый сплав АВ системы алюминий-магний-кремний. Химический состав сплава АВ представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав сплава АВ (ГОСТ 4784 – 74, ОСТ 1.90048 – 72)

Содержание, % вес								
основные элементы					примеси			
Al	Mg	Si	Cu	Mn	Fe	Zn	Ti	прочие
основа	0,45-0,9	0,5-1,2	0,1-0,5	0,15-0,35	0,5	0,2	0,15	0,1

Термическая обработка сплава АВ проводится путем закалки при температуре 520...530 °С, с последующим естественным или искусственным старением [1]. Для получения максимальных значений  $\sigma_B$  и

$\sigma_{0.2}$  сплав подвергают искусственному старению при температуре 160 – 170 °С в течение 10 – 12 часов.

Первым этапом старения является перегруппировка атомов внутри пересыщенного раствора, которая приводит к образованию зон Гинье – Престона, представляющих собой иглы длиной  $\sim 10 \text{ \AA}$  и диаметром  $\sim 10 - 20 \text{ \AA}$  [2 - 3]. На заключительной стадии распада твердого раствора происходит образование равновесных пластинчатых выделений силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [2, 3, 4].

Механические свойства сплава АВ после естественного и искусственного старения, а также отжига представлены в табл. 2 [5].

Таблица 2.

Механические свойства сплава АВ после термической обработки

Вид термической обработки	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	НВ, МПа
Закалка и искусственное старение	323,7	274,7	16	20	932
Закалка и естественное старение	215,8	117,7	22	50	637,7
Отжиг	117,7	-	30	65	294,3

Заготовку гайки изготавливают штамповкой прутка  $\text{Ø}42$  мм с последующей термообработкой.

Исследования проведены с целью определения механизмов образования трещин и причин разрушений. Для этого были исследованы 4 гайки с трещинами, в дальнейшем изложении – гайки №1, №2, №3 и №4. У гаек № 1, 2 и 4 трещины сквозные, с относительно широким раскрытием (рис. 1, стрелка 4). У гайки №3 трещина выявлена только на внутреннем диаметре – поверхности канавки резьбы.

### Результаты исследования

Трещины у гаек были принудительно вскрыты. В табл. 3 приведена длина трещин у гаек на поверхности канавки резьбы.

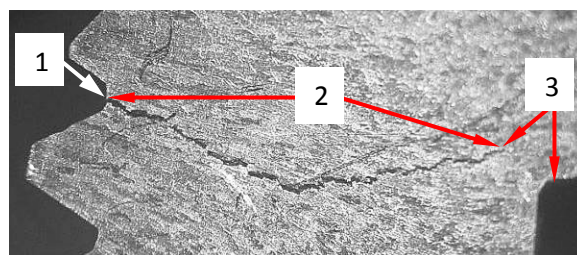
Таблица 3.

Длина трещин на поверхности канавки резьбы гаек

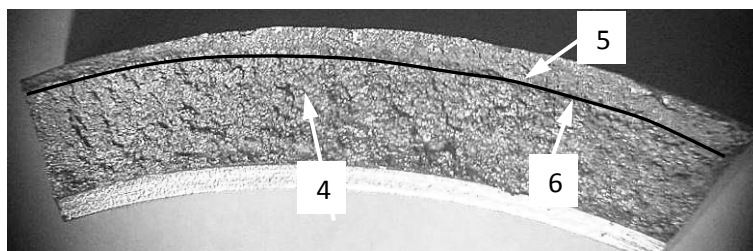
№ гайки	1	2	3	4
Длина трещины, мм	115	90	83	135

Макроанализом поперечного сечения стенки гайки №1 установлено, что зарождение трещины произошло на внутреннем диаметре гайки в канавке витка резьбы, являющейся концентратором напряжений (рис. 2а, стрелка 1). На участке со стороны внешнего диаметра гайки имеется неразрушенная перемычка шириной ~ 0,5 мм (рис. 2а, стрелки 3).

На поверхности излома имеются две области с разным рельефом поверхности. У широкой области, расположенной со стороны внутреннего диаметра гайки, излом имеет относительно развитую поверхность и образовался путем отрыва (рис. 2б, стрелка 4). У области со стороны внешнего диаметра гайки поверхность более ровная и образовалась путем силового среза (рис. 2б, стрелка 5).



а



б

Рис. 2. Макроизображения поперечного сечения трещины (а) и поверхности участка излома (б).

1 – местоположение зарождения трещины, 2 – ширина трещины, 3 – ширина не разрушенной кольцевой перемычки, 4 – поверхность эксплуатационной трещины, 5 – силовой срез кольцевой перемычки, 6 – линия фронта эксплуатационной трещины.

Микрофрактографический анализ поверхности излома показал, что со стороны внутреннего диаметра гайки наблюдается хрупкое разрушение оксидного покрытия, толщина которого составляет  $\sim 20$  мкм (рис. 3, стрелки 1, 2). Зарождение магистральной (главной) трещины происходило путем многоочагового механизма с образованием рубцового строения излома (рис. 3, стрелки 3). Примечательно, что рубцы в материале гайки являются продолжением рубцов в оксидном покрытии.

Рост магистральной трещины происходил путем хрупкого разрушения по границам зерен твердого раствора  $\alpha$  (Al) и вязкого разрушения по локальным выделениям эвтектики ( $\alpha(\text{Al})+\text{Mg}_2\text{Si}$ ) (рис. 3в, стрелки 4). На поверхности зерен твердого раствора присутствуют микропоры, имеющие размер  $\sim 1 \dots 3$  мкм.

Разрушение кольцевой перемычки на внешнем диаметре гайки происходило путем силового среза в результате вязкого внутризеренного разрушения с образованием ямочного рельефа, на дне ямок присутствуют множественные частицы (рис. 3г, стрелки 5).

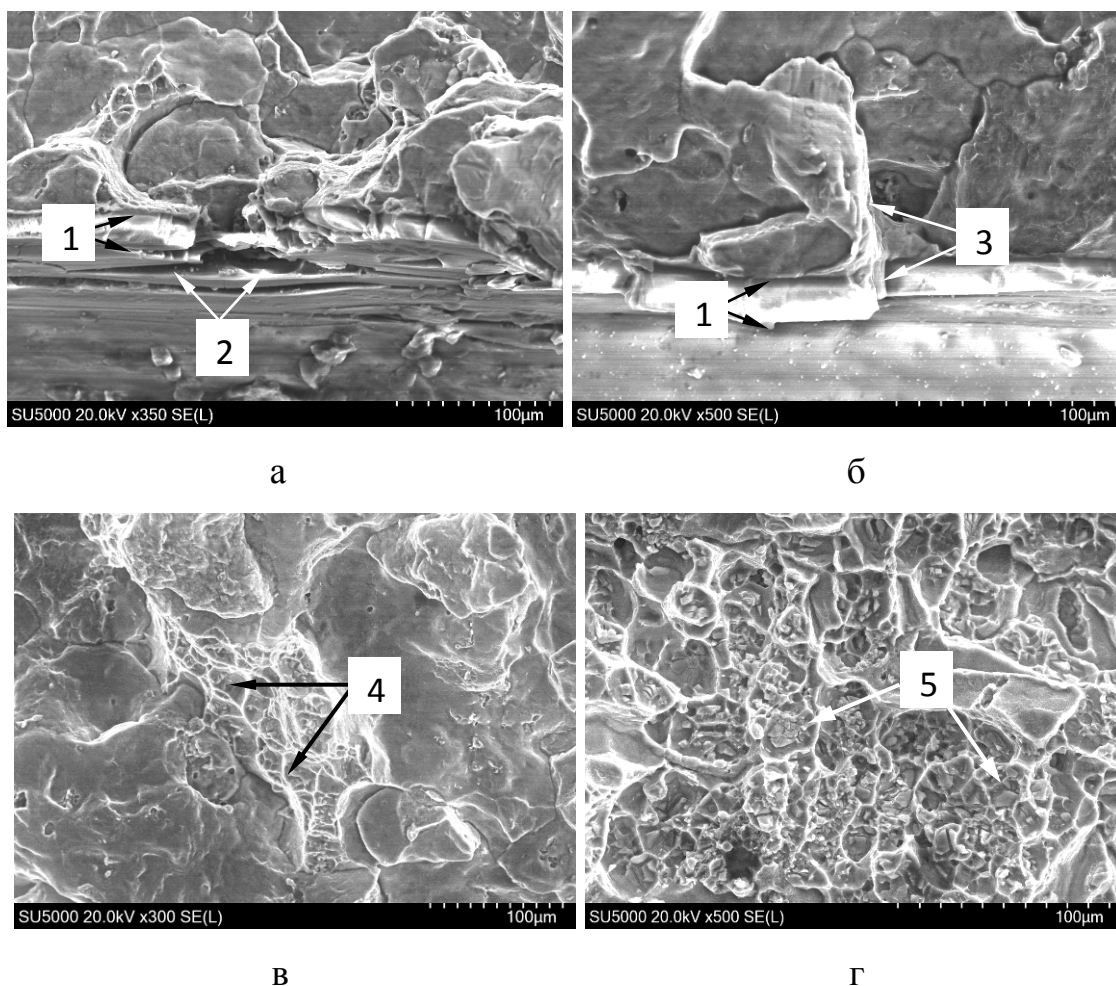


Рис. 3. Электронные микрофрактограммы поверхности трещины на участках зарождения трещины (а, б), в центре излома (в), и силового среза кольцевой перемычки (г).

1 – трещина в оксидном покрытии, 2 – растрескивание оксидного покрытия, 3 – рубец, 4 – вязкое разрушение эвтектики, 5 – частицы.

По данным микрорентгеноспектрального EDS анализа основными элементами в составе частиц на дне ямок являются алюминий, магний и

кремний (рис. 4). Эти результаты позволяют идентифицировать частицы как интерметаллиды AlMgSi, которые на рис. 4а отмечены стрелками.

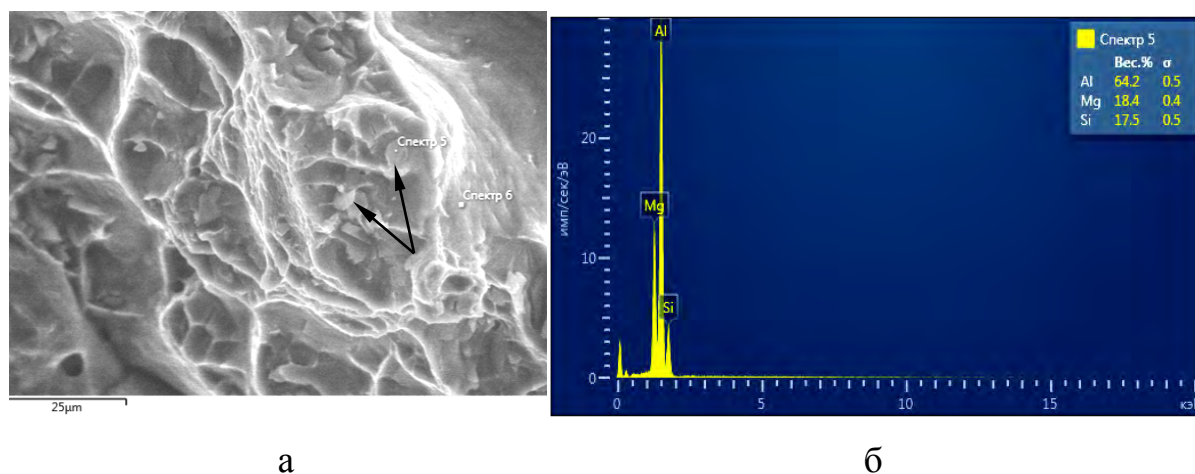


Рис. 4. Электронное изображение поверхности силового среза кольцевой перемычки (а) и результаты количественного МРСА частиц (б).

На рис. 5 представлено электронное изображение поперечного сечения магистральной трещины, распространявшейся по границам зёрен твердого раствора  $\alpha(\text{Al})$  на участке её остановки, вершина трещины отмечена стрелкой.

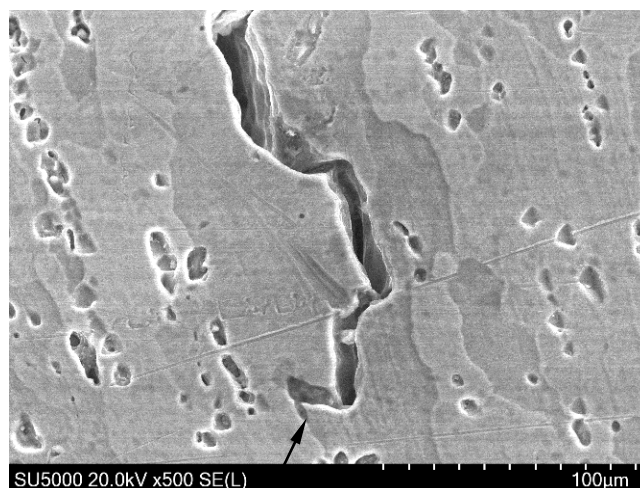


Рис. 5. Электронное изображение поперечного сечения магистральной трещины на участке её остановки.

Электронномикроскопическое исследование поверхности оксидного покрытия показало, что на поверхности торцев выступов резьбы и на дне её канавок в оксидном покрытии присутствуют множественные трещины и поры (рис. 6).

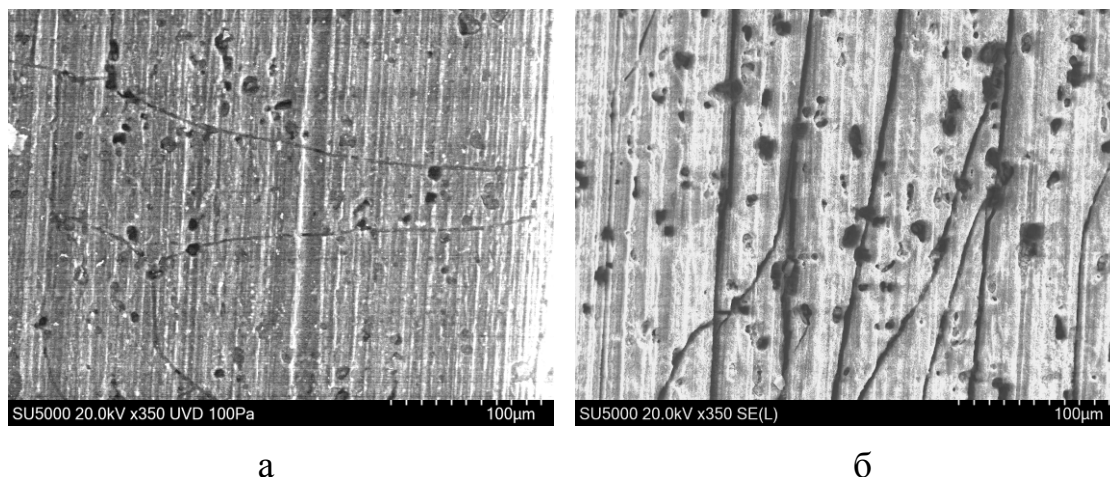


Рис. 6. Электронные изображения поверхности оксидного покрытия на поверхностях торцев (а) и канавок (б) резьбы.

Металлографическим исследованием установлено, что материал гайки имеет крупные вытянутые зерна, образовавшиеся в результате деформации материала при штамповке заготовки гайки (рис. 7а). На поверхности шлифа на участке, расположенном напротив канавки резьбы, присутствуют межзеренные трещины (рис. 7а, стрелки 2) и множественные «поры», образовавшиеся в результате растрыва частиц интерметаллидов при травлении шлифа.

По данным микрорентгеноспектрального EDS анализа состав материала гайки соответствует составу алюминиевого сплава АВ (рис. 7б).

В табл. 4 представлены результаты механических испытаний материала образцов, изготовленных из прутка сплава АВ в состоянии поставки и из штамповки заготовки гайки. Как следует из представленных результатов, механические свойства материала штамповки соответствуют свойствам сплава АВ после закалки и искусственного старения.

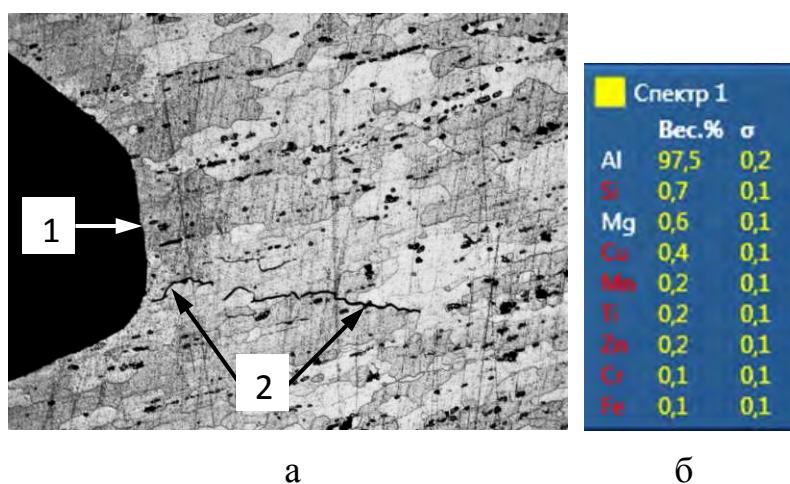


Рис. 7. Электронное изображение микроструктуры материала гайки (а) и результаты его количественного МРСА (б).

1 – канавка резьбы, 2 – межзеренные трещины.

Таблица 4.

Механические свойства материалов прутка и штамповки при комнатной температуре

Шифр образца	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
Пруток 1	174,6	118,7	20,8	61,6
Пруток 2	167,8	95,2	18,8	64,0
Штамповка 1	327,7	264,9	20,8	53,8
Штамповка 2	317,8	254,1	17,6	48,2

В табл. 5 представлены результаты измерений микротвердости  $H_v$  материала гайки №1, вновь изготовленной гайки, прутка  $\varnothing 42$  в состоянии поставки и штамповки заготовки гайки. Из представленных результатов следует, что максимальное значение микротвердости  $H_v$  имеет материал гайки №1, имеющий сквозную трещину длиной  $\sim 115$  мм.

Микротвердость образцов,  $H_v$

№ образца	Микротвердость, $H_v$
Гайка №1 (с трещиной)	(137 – 145) 140*
Гайка (новая)	(129 – 134) 132*
Пруток Ø 42	(47 – 57) 54*
Штамповка	(126 – 131) 128*

\*– средние значения

На рис. 8 приведена электронная микрофрактограмма поверхности магистральной трещины. На поверхности зерен твердого раствора  $\alpha(Al)$  выявлены поры, имеющие размер  $\sim 1-3$  мкм. Известно, что поры с такими размерами возникают из-за стремления водорода выделиться из твердого раствора. Образование таких пор (вторичная пористость) происходит при концентрациях водорода  $\sim 0,1 - 0,15 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  [6].

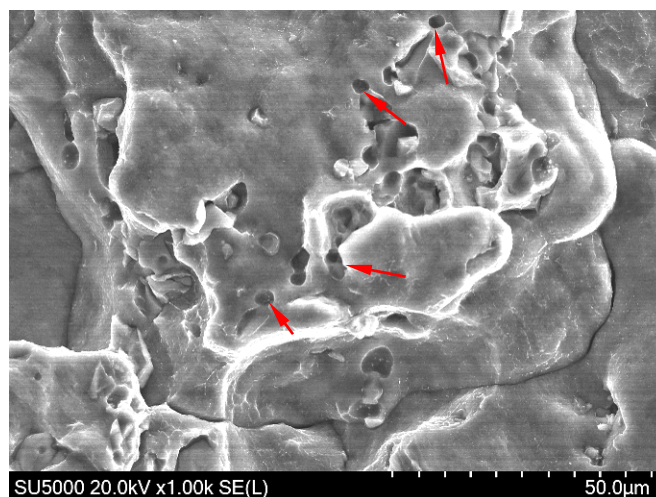


Рис. 8. Электронная микрофрактограмма поверхности магистральной трещины. Поры отмечены стрелками.

В образцах, приготовленных из материалов гайки №1 (образец №1), из вновь изготовленной гайки (образец №2) и из прутка Ø 42 в состоянии

поставки (образец №3) было определено содержание водорода, которое проводили по ГОСТ Р 50965-96 Группа В59. Полученные результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Содержание водорода в образцах

№ образца	Водород, ppm
№1 - Гайка со сквозной трещиной	3,3
№2 - Гайка новая	1,1
№3 – Пруток Ø 42	1,0

1 ppm = 1 см<sup>3</sup> водорода в 100 г. металла или 0,0001 % вес.

### Обсуждение результатов

Трещины в гайках №1, №2, №3 были выявлены через четыре года после сборки клапанов, а в гайке №4 – через три года.

Фрактографическими исследованиями поверхностей изломов установлено, что у всех гаек зарождение трещин происходило на поверхности канавки резьбы (концентратор напряжений) по многоочаговому механизму. Последующее разрушение стенок гаек происходило в результате образования магистральных поверхностных полуэллиптических трещин, скорость роста которых по большой оси (вдоль канавки резьбы) в несколько раз превышала скорость роста по малой оси (поперек сечения стенки гайки). Рост магистральных трещин происходил путем хрупкого разрушения по границам зерен твердого раствора  $\alpha(\text{Al})$  и вязкого разрушения на локальных участках с выделениями эвтектики  $\alpha(\text{Al}) + \text{Mg}_2\text{Si}$ .

Межзеренный механизм разрушения и длительный рост трещин позволяют сделать вывод о том, что зарождение и рост трещин происходил по механизму замедленного разрушения. При этом зарождение и

образование первичной трещины происходило по механизму низкотемпературной ползучести – разрушение в условиях длительной прочности. Известно, что пластическая деформация при ползучести может происходить путем скольжения по границам зерен и через некоторое время из-за исчерпания пластичности материала пограничных зон происходит зарождение трещин на границах зерен [6]. Сопутствующим фактором зарождения трещины могло стать внутреннее водородное охрупчивание. Зарождение и образование первичной трещины происходит при длительном действии напряжений меньших предела текучести ( $\sigma < \sigma_{0.2}$ ), но превышающих значения порогового напряжения  $\sigma_n$ , ниже которого разрушение происходить не будет. Поскольку зарождение трещин у всех гаек произошло, можно констатировать, что уровень растягивающих напряжений в канавках резьбы превышает уровень пороговых напряжений материала.

Последующий рост трещин происходил по механизму субкритического роста в условиях, когда коэффициент интенсивности напряжений  $K_1$  в их вершинах был меньше критического  $K_{1c}$ , но превышал значение порогового коэффициента интенсивности напряжений  $K_n$ . Прорастая в направлении поперек сечения стенки, из-за релаксации напряжений и снижения  $K_1$  ниже значений порогового коэффициента интенсивности напряжений  $K_n$ , магистральная трещина останавливалась, вдоль её фронта образовывалась неразрушенная перемычка, что и обеспечивало герметичность клапана. Разрушения этой перемычки происходило в результате силового разрушения при подаче давления в клапан при предстартовых тестированиях магистралей продувки. Субкритический рост трещин происходил по механизмам внутреннего водородного охрупчивания и низкотемпературной ползучести.

Замедленное разрушение происходит тогда, когда уровень растягивающих напряжений в детали превышает значение порогового

напряжения её материала, зависящего от механических свойств и микроструктуры. Между временем до разрушения и напряжением существует степенная зависимость. Наличие трещин в гайках клапанов, растущих путем замедленного разрушения, свидетельствует о том, что напряжения растяжения, возникавшие при затяжке гаек в процессе сборки клапанов, превышали значение порогового напряжения их материала.

Между временем до разрушения и напряжением растяжения существует степенная зависимость. У четырех, представленных на исследование гаек, длина трещин на поверхности канавки резьбы разная. Представляется, что это может быть связано как со временем роста трещин – временным интервалом от сборки клапана до выявления трещин при его разборке, так и с неопределённостью в значениях уровня растягивающих напряжений, возникающих при затяжке гаек.

Наличие оксидного покрытия повышает склонность к замедленному разрушению алюминиевых сплавов. В рассматриваемом случае наличие оксидного покрытия на поверхности гаек также могло стать фактором, способствующим замедленному разрушению гаек клапанов азота.

Очевидно, что для предотвращения замедленного разрушения в гайках клапанов основным мероприятием должно стать максимально возможное снижение уровня затяжки гайки при сборке клапана. При напряжениях растяжения в материале гайки, имеющих значения ниже значения порогового, замедленного разрушения происходить не будет.

## **Выводы**

1. Разрушения гаек клапанов азота произошли путем замедленного разрушения (статической усталости) по межзеренному механизму. Зарождение трещин происходило на поверхности канавки витка резьбы, являющейся концентратором напряжений.

2. Основной причиной замедленного разрушения гаек явился высокий уровень растягивающих осевых напряжений, возникавших при затяжке гаек в процессе сборки клапана, превышавших значение порогового напряжения материала.

3. Сквозное разрушение гаек и потеря герметичности клапанов происходили в результате вязкого силового разрушения кольцевых перемычек на внешнем диаметре гаек при их испытаниях на герметичность под воздействием давления, подаваемого в клапан.

4. Основным мероприятием по предотвращению замедленного разрушения гаек клапанов азота является максимально возможное снижение уровня затяжки гайки при сборке клапана.

### Список литературы

1. Никитин В.И. Жаропрочность, пластичность и коррозия авиала. М. : Металлургия, 1978. 152 с.
2. Tomas G. "J. Inst. Metals". 1961. v. 90. №2. p. 57 – 63.
3. Келли А., Никлсон Р. Дисперсионное твердение. М. : Металлургия, 1966. 300 с.
4. Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. М. : ИЛ, 1962. 160 с.
5. Материалы в машиностроении. Т. 1. Цветные металлы и сплавы. Под ред. Лужникова Л.П. М. : Машиностроение, 1967. 304 с.
6. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М. : Металлургия, 1966. 256 с.

УДК 669.715

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРИПОЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-CA-CE (-MN)**

*Васина М.А.*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет»*

*Москва, Россия*

*mariavasina90@gmail.com*

***Аннотация** Исследовано влияние двух типов припоев – алюминиевого (Al-Si-Cu) и цинкового (Zn-Al) – на микроструктуру и прочность паяных соединений новых легких сплавов системы Al-Ca-Ce (-Mn).*

### **Ключевые слова:**

*пайка, алюминиевые сплавы, Al-Ca-Ce (-Mn), интерметаллиды, диффузия*

## **THE INFLUENCE OF SOLDER COMPOSITION ON THE STRUCTURE FORMATION AND STRENGTH OF BRAZED JOINTS OF AL-CA-CE (-MN) SYSTEM ALLOYS**

*Vasina M.A.*

*Moscow Polytechnic University*

*Moscow, Russia*

*mariavasina90@gmail.com*

***Abstract.** The influence of two types of filler metals – aluminum-based (Al-Si-Cu) and zinc-based (Zn-Al) – on the microstructure and strength of brazed joints of new lightweight Al-Ca-Ce (-Mn) system alloys has been investigated.*

***Keywords:** brazing, aluminum alloys, Al-Ca-Ce (-Mn), intermetallics, diffusion*

## Введение

Развитие современных отраслей, таких как авиастроение и транспортное машиностроение, предъявляет повышенные требования к материалам, сочетающим низкую плотность с высокой удельной прочностью и жаропрочностью [1-2]. В этом контексте особый интерес представляют новые многокомпонентные сплавы на основе алюминия, легированные кальцием с редкоземельными металлами, в частности, сплавы системы Al-Ca-Ce [3]. Их уникальная структура типа «естественный композит» открывает возможности для создания изделий с помощью и литья, и деформации [4]. Добавление дополнительных легирующих элементов (например, марганца) в систему Al-Ca-Ce может повысить прочностные характеристики сплава [5].

Однако широкое внедрение этих материалов невозможно без разработки надежных технологий их соединения. Пайка является одним из перспективных методов, так как позволяет создавать сложные узлы без расплавления основного металла [6, 7]. При этом процессы пайки новых сплавов системы Al-Ca-Ce (-Mn) остаются малоизученными, что сдерживает их применение [8, 9]. Поэтому актуальной задачей является исследование взаимосвязи между составом припоя, формируемой микроструктурой и итоговыми механическими характеристиками соединения в таких сплавах.

В качестве объектов исследования были выбраны два промышленных припоя: алюминиево-кремниевый (Al-6%Si-24%Cu), относящийся к высокотемпературным припоям ( $T$  плавления  $> 450$  °C) и цинково-алюминиевый (Zn-4%Al), относящийся к низкотемпературным ( $T$  плавления  $< 450$  °C) [10, 11]. Однако температурный интервал плавления у обоих сплавов ниже, чем у исследуемых сплавов системы Al-Ca-Ce (-Mn). Целью настоящей работы является анализ микроструктуры зоны паяного соединения, определение механических свойств полученных образцов и,

на основе сравнительного исследования, выявление наиболее перспективной комбинации «основной сплав – припой» для последующего технологического внедрения.

### **Материалы и методики исследования**

В качестве паяемого материала были исследованы образцы следующего состава, изготовленные на основе алюминия А99: Al-5Ca-3Ce и Al-3Ca-3Ce-1Mn. Легирование марганцем проводили лигатурой Al-20%Mn, кальций и церий вводились в чистом виде. Для пайки каждого сплава использовались два типа припоев: Al-6%Si-24%Cu с флюсом ФАЛК 2115 и Zn-4%Al в виде стержня, покрытого фторалюминатом цезия. Расчеты температур были проведены в программе Thermo-Calc.

Плавка сплавов Al-5Ca-3Ce и Al-3Ca-3Ce-1Mn проводилась в печи Graficarbo GF 1100 N4D с последующей разливкой в графитовую форму размером 15×30×180 мм для получения плоских отливок.

Термообработка проводилась в муфельной печи SNOL 8,2/1100. Сплав Al-5Ca-3Ce подвергался предварительному отжигу при 500 °С в течение 2 ч перед горячей прокаткой, сплав Al-3Ca-3Ce-1Mn прокатывался без отжига. Перед пайкой оба сплава отжигались при 400 °С (3 ч). Горячая прокатка до толщины 2 мм проводилась при 400 °С на реверсивном стане 260 типа дуо.

Полученные листы разрезались на образцы размером 1,5×4×0,2 см (станок АТМ Brilliant 250), зачищались (шлифовально-полировальный станок Ata Saphir 360). Пайка производилась внахлест (перекрытие 3 мм, зазор ~50 мкм) с точечной фиксацией сваркой по краям и нагревом пропан-кислородной горелкой, охлаждение после пайки происходило в воде.

Для анализа микроструктуры применялась оптическая микроскопия (Olympus GX51), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с

энергодисперсионным микроанализом для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (TESCAN VEGA 3 с детектором INCA Energy 15013 X-act), рентгенофазовый анализ (РФА) (Bede D1 System, Cu K $\alpha$ -излучение).

Испытания на твердость по Виккерсу проводились на твердомере Metkon Durolin MH-6, нагрузка 500 Н, выдержка 5 с, механические испытания на растяжение – на машине INSTRON 5569, скорость 2 мм/мин).

### Результаты исследования и их обсуждение

Состав исследованных материалов, а также их критические точки, рассчитанные с использованием программы Thermo-Calc, приведены в таблице 1. Полученные значения температур ликвидуса ( $t_L$ ) и солидуса ( $t_S$ ) для основного материала и припоев являются важными для определения технологических параметров процесса пайки.

Таблица 1

Температуры ликвидуса ( $t_L$ ), солидуса ( $t_S$ ), интервал кристаллизации ( $\Delta t$ ) при комнатной температуре

№	Сплав	$t_L$	$t_S$	$\Delta t$
Основной материал				
1	Al-5Ca-3Ce	622	606	16
2	Al-3Ca-3Ce-1Mn	634	592	42
Припой				
1	Al-6%Si-24%Cu	530	522	8
2	Zn-4%Al	388	381	7

На основании данных таблицы 1 можно отметить, что для комбинации «основной материал – припой» наибольший допустимый температурный интервал для пайки обеспечивается применением более низкотемпературного припоя Zn-4%Al. Этот фактор предоставляет

значительные возможности для гибкого подбора оптимального термического режима, минимизируя риск перегрева основного сплава.

Перед анализом зоны пайки была рассмотрена исходная микроструктура сплавов после прокатки в продольном направлении (рис. 1). Оба сплава являются доэвтектическими, и содержат алюминиевый твердый раствор и дисперсную эвтектику.

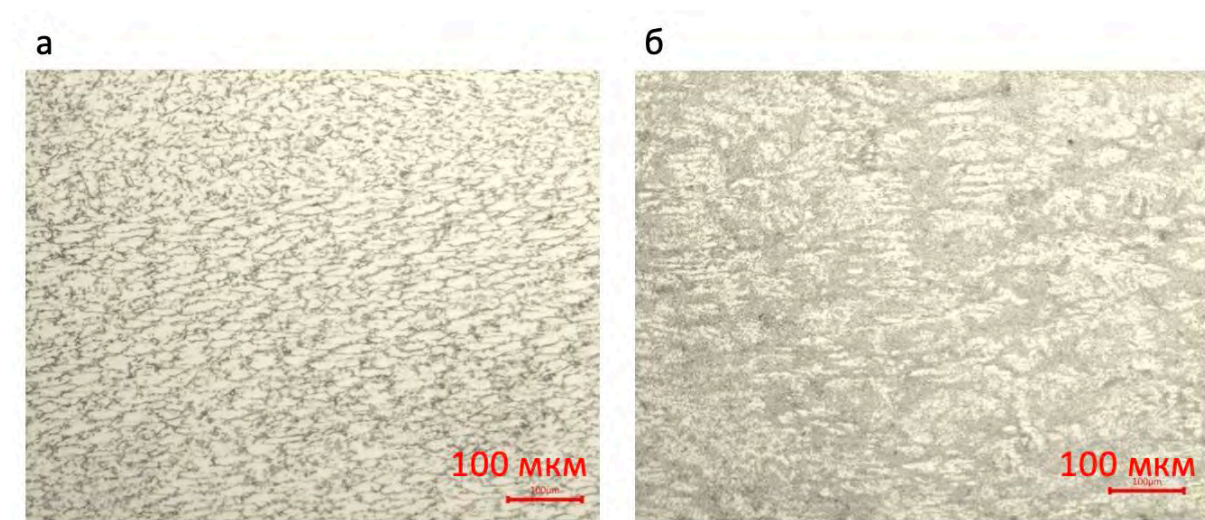


Рис.1 – Микроструктура горячего проката сплава в продольном направлении: а – Al-3Ca-3Ce-1Mn, б – Al-5Ca-3Ce

Далее было проведено исследование микроструктуры паяного соединения. Для всех экспериментальных образцов её оценивали в продольном сечении, что позволяет проследить взаимодействие между основным материалом и припоем (рис. 2–5).

Микроструктура паяного соединения экспериментального сплава Al-5Ca-3Ce припоем Al-6%Si-24%Cu показана на рис.2а. Граница раздела между сплавом Al-5Ca-3Ce и припоем является однородной, без несплошностей. По данным МРСА, происходит частичное растворение основного сплава в припое и интенсивная диффузия церия и, в меньшей степени, кальция из сплава Al-Ca-Ce в припой. Кремний и медь из припоя

практически не проникают в основной металл, что согласуется с литературными данными [6, 9, 12]. Данный процесс приводит к формированию промежуточного слоя с измененным составом и может влиять на свойства соединения, поэтому были проведены измерения твердости шва и основного материала, а также испытания на разрыв.

Измерения твердости показали, что зона припоя Al-6%Si-24%Cu существенно (в 2,7 раза) тверже основного сплава Al-5Ca-3Ce (186 HV против 70 HV), что может быть связано с образованием в припое интерметаллидных фаз  $Al_4Ca$  и  $Al_{11}Ce_3$  [3]. Однако при механических испытаниях на растяжение (рис.2б) образцы разрушались именно по границе паяного соединения, что может указывать на недостаточную адгезионную прочность и, следовательно, в дальнейшем требует оптимизации режимов пайки.

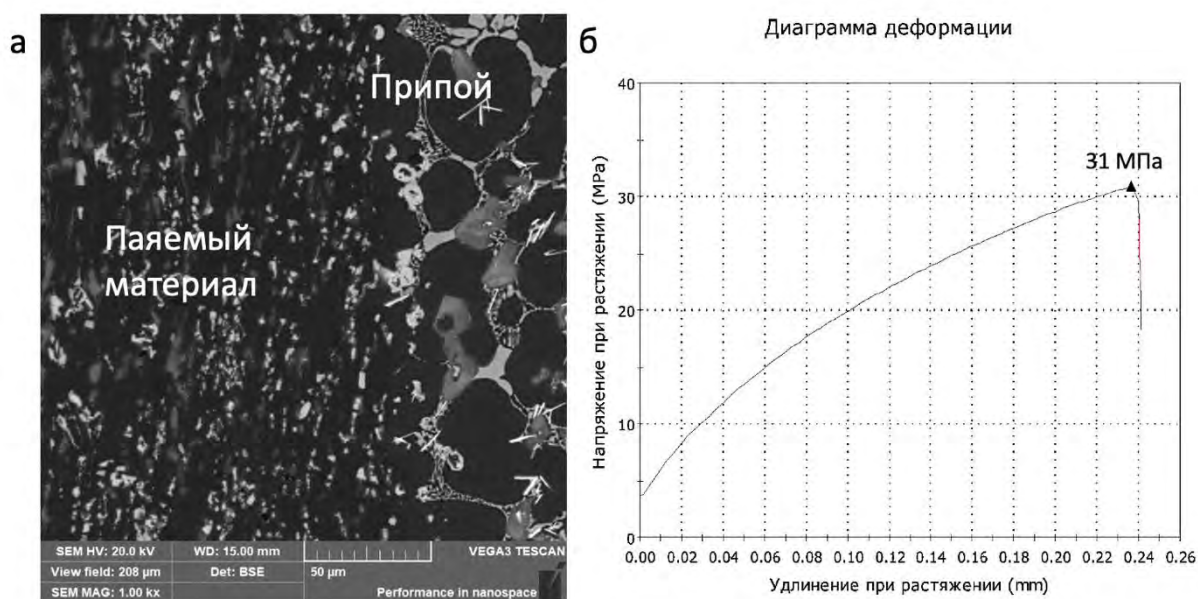


Рис. 2 – Микроструктура сплава Al-5Ca-3Ce (слева) с припоем Al-6%Si-24%Cu (справа), СЭМ, x1000 (а) и диаграмма деформации соединения (б)

В отличие от этого, микроструктура соединения того же сплава Al-5Ca-3Ce с припоем Zn-4%Al (рис. 3а) демонстрирует однородную границу без дефектов, но принципиально иное поведение. Согласно данным МРСА и РФА, цинк из припоя не диффундирует в основной металл, в то время как кальций и церий активно переходят в зону соединения, где, помимо фаз  $Al_4Ca$  и  $Al_{11}Ce_3$ , формируется новая интерметаллидная фаза  $Al_8CaZn_3$  (в виде ограненных кристаллов). Твердость припоя в данном случае (162 HV), хотя и ниже, чем у системы с припоем Al-Si-Cu, также существенно превышает твердость сплава (68 HV). Ключевое отличие выявлено в механических испытаниях: образец разрушился не по шву, а по основному материалу при напряжении 72,3 МПа (рис. 3б), что доказывает более высокую прочность самого паяного соединения.

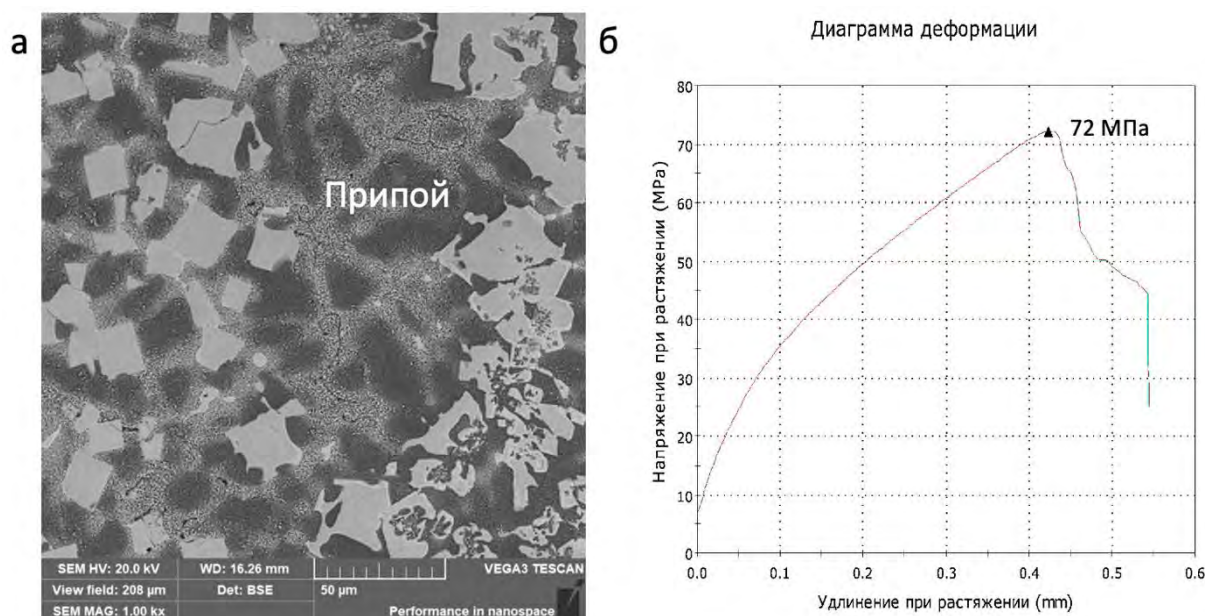


Рис. 3 – Микроструктура сплава Al-5Ca-3Ce с припоем Zn-4%Al, СЭМ,  $\times 1000$ , зона припоя (а) и диаграмма деформации соединения (б)

Микроструктура паяного соединения экспериментального сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn с припоем Al-6%Si-24%Cu показана на рис.4а. Граница раздела между сплавом Al-3Ca-3Ce-1Mn и припоем ровная и однородная,

без дефектов. По данным МРСА, кальций, церий и марганец из основного материала активно растворяются в припое, в то время как легирующие элементы из припоя (кремний и медь) остаются в зоне припоя. РФА подтвердил образование в области шва интерметаллидных фаз:  $Al_4Ca$ ,  $Al_{11}Ce_3$  и  $Al_2Cu$ . Стоит отметить, что неблагоприятная игольчатая морфология фазы  $Al_2Cu$  может придавать дополнительную хрупкость соединению.

Несмотря на высокую твердость шва (148 HV против 62 HV у сплава), образец разрушился по границе соединения при напряжении 43,9 МПа (рис. 4б), что вновь может указывать на проблему адгезионной прочности для данной комбинации материалов.

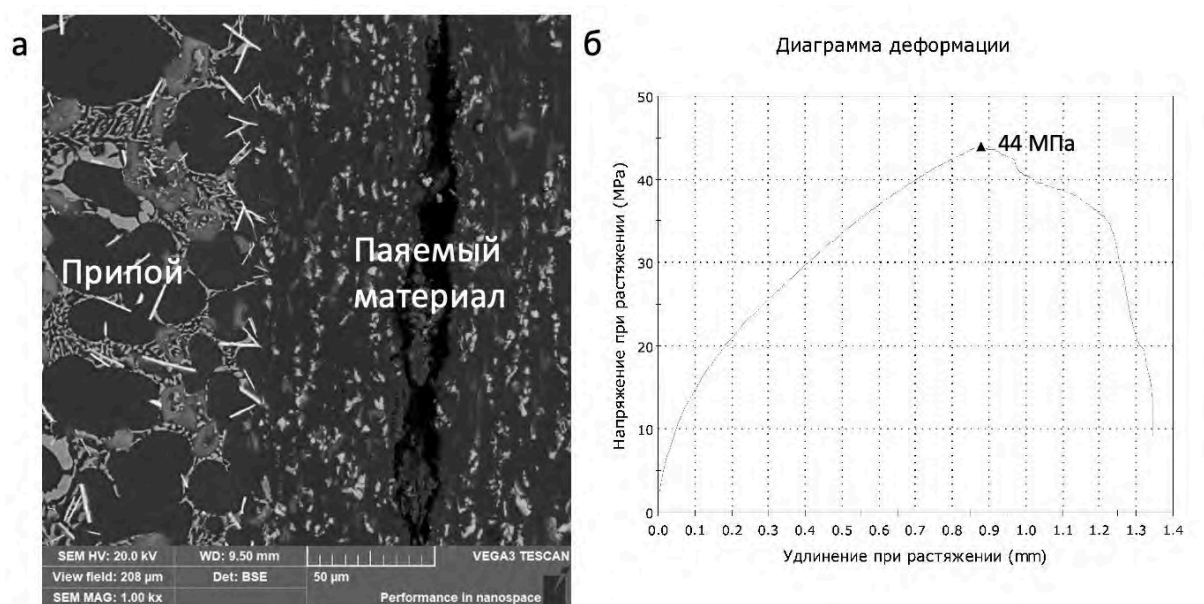


Рис. 4 – Микроструктура сплава  $Al-3Ca-3Ce-1Mn$  (справа) с припоем  $Al-6\%Si-24\%Cu$  (слева), СЭМ,  $\times 1000$  (а) и диаграмма деформации соединения (б)

Напротив, комбинация сплава  $Al-3Ca-3Ce-1Mn$  с припоем  $Zn-4\%Al$  (рис. 5а) продемонстрировала наилучший результат по совокупности

свойств. Данные МРСА подтвердили общую закономерность: цинк не диффундирует в основной металл, в то время как кальций, церий и марганец активно переходят в зону припоя. Марганец распределен равномерно по всей зоне соединения. РФА выявил образование в припое тех же интерметаллических фаз, что и для сплава Al-5Ca-3Ce:  $Al_4Ca$ ,  $Al_{11}Ce_3$  и  $Al_8CaZn_3$ .

Значения твердости для основного сплава составили 58 HV, в то время как для материала шва, сформированного припоем Zn-4%Al, была зафиксирована более высокая твердость – 175 HV. Наиболее важно, что при испытаниях на растяжение это соединение показало максимальную прочность (117 МПа), а разрушение произошло по основному материалу (рис. 5б), что однозначно свидетельствует о прочности соединения, превышающей прочность сплава. Среди всех исследованных комбинаций пара Al-3Ca-3Ce-1Mn + Zn-4%Al продемонстрировала наивысшие прочностные показатели.

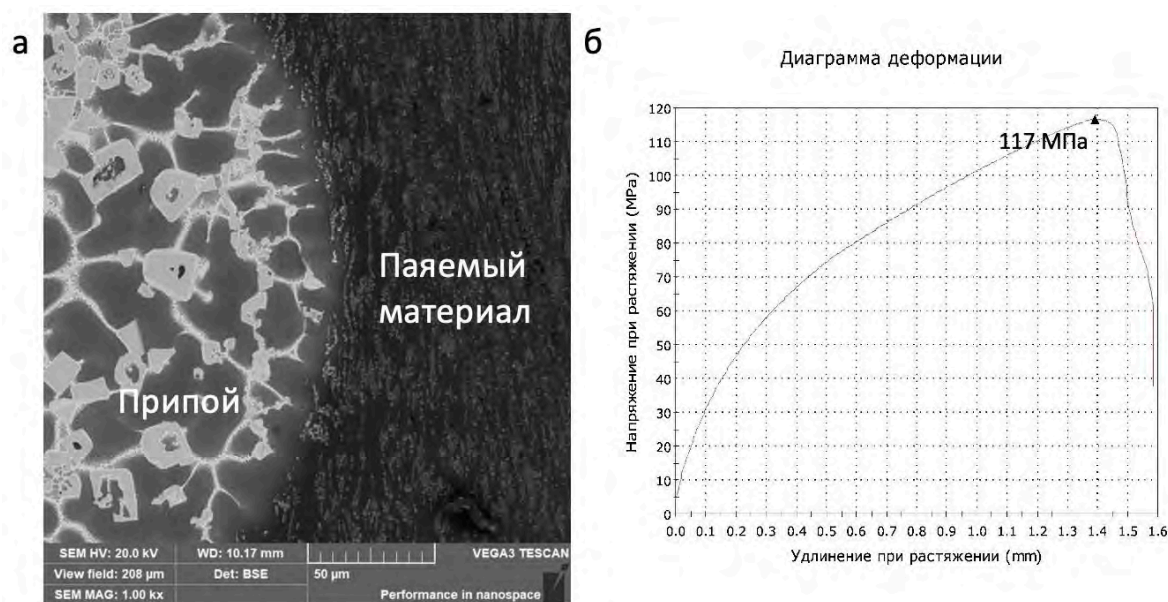


Рис. 5 – Микроструктура сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn (справа) с припоем Zn-4%Al (слева), СЭМ, x1000 (а) и диаграмма деформации соединения (б)

Таким образом, припой Zn-4%Al продемонстрировал принципиальное преимущество перед Al-6%Si-24%Cu для пайки сплавов системы Al-Ca-Ce (-Mn), обеспечивая формирование соединений, прочность которых, в большей степени, зависит от основного материала. Оптимальные результаты достигнуты для пары Al-3Ca-3Ce-1Mn + Zn-4%Al, что делает ее наиболее перспективной для дальнейшего технологического применения. Результаты работы могут быть использованы для получения соединений методом пайки, востребованных в авиационной и других высокотехнологичных отраслях.

### Выводы

1) Установлено, что ключевым процессом является интенсивная диффузия Ca и Ce из паяемого материала в припой с последующим образованием интерметаллидов  $Al_4Ca$ ,  $Al_{11}Ce_3$ . В припое Zn-4%Al также формируется фаза  $Al_8CaZn_3$  в виде ограненных кристаллов, которая, по-видимому, является меньшим концентратором напряжений, чем игольчатая фаза  $Al_2Cu$ , которая образуется в припое Al-6%Si-24%Cu.

2) Показано, что во всех случаях припой на основе Zn-4%Al обеспечил образование соединений, разрушающихся по основному материалу, что свидетельствует об их более высокой прочности, чем у соединений с припоем Al-6%Si-24%Cu, где разрушение происходило по границе раздела.

3) Установлено, что наибольший допустимый температурный интервал для пайки у сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn и низкотемпературного припоя Zn-4%Al. Это предоставляет возможности для более гибкого подбора оптимального термического режима пайки. Добавка марганца в сплав Al-3Ca-3Ce-1Mn в сочетании с припоем Zn-4%Al привела к наивысшим прочностным характеристикам (117 МПа).

*Проект выполнен при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках программы грантов им. П.Л. Капицы (IV очередь).*

### Список литературы

1. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 186–194.
2. Li Y., Chen C., Yi R., Ouyang Y. Special brazing and soldering // Journal of Manufacturing Processes. 2020. Vol. 60. P. 608–635.
3. Наумова Е.А., Васина М.А., Черногорова О.П., Рогачев С.О., Задорожный М.Ю., Бобрышев А.О. Исследование влияния церия на структуру и свойства кальцийсодержащих алюминиевых сплавов // Metallurg. 2023. №9. С. 49–57.
4. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016. 256 с.
5. Vasina M., Naumova E., Barykin M. et al. Effect of Zr, Sc, Mn and Cr Additions on Hardening of Al-Ca-Ce (-Ni) System Alloys // JOM. 2025. Vol. 77. P. 7867–7879.
6. Петрунин И.Е. Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 2003. 480 с.
7. Dada M., Popoola P. Recent advances in joining technologies of aluminum alloys: a review // Discover Materials. 2024. Vol. 4, No. 86. P. 1–44.
8. Zeng G., McDonald S., Nogita K. Development of high-temperature solders: Review // Microelectron. Reliability. 2012. No. 52. P. 1306–1322.
9. Никитинский А.М. Пайка алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1983. 192 с.

10. Tavalzhanskii S.A., Bazhenov V.E., Pashkov I.N. Investigation of the Effect of Manufacturing Methods and Sr Addition on the Structure and Properties of Solder 34A (Al – 27% Cu – 6% Si) // Metallurgist. 2020. Vol. 63, No. 9-10. P. 1114–1123.

11. Пашков И.Н., Шаргаев Е.О., Базлова Т.А., Баженов В.Е. Пайка термоэлектрического модуля сплавом на основе цинка // Сварочное производство. 2020. №1. С. 30–35.

12. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Издательский Дом МИСиС, 2001. 286 с.

УДК 621.452.3; 621.791.3; 539.421.2; 519.6

## **РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ТРУБЫ И НИППЕЛЯ ПОСЛЕ ПАЙКИ**

*Пахомов Н.А.; Артамонов М.А.*

*Филиал ПАО «УМПО», Опытнo-конструкторское бюро имени А. Люльки  
Москва, Россия*

*maxartamonov@gmail.com*

***Аннотация.** В ходе выполнения виброиспытаний трубопроводов (труба, соединенная с ниппелем паяным соединением), трубопровод не прошел испытательную базу, и разрушение произошло не по трубе, а по ниппелю. Для установления возможных причин изменения места разрушения и снижение усталостной долговечности, был выполнен расчет напряженно-деформированного состояния паяного соединения трубопровода. Проведен анализ деформации слоя припоя между трубой и ниппелем при их остывании. Выполнен расчет распределения относительных динамических напряжений в трубопроводе. На их основе проведена оценка напряженного состояния трубопровода после пайки и наиболее напряженных областей при виброиспытаниях.*

***Ключевые слова:** Трубопровод, паяное соединение, конечно-элементный анализ, тепловое напряжение*

## **ANALYSIS OF THE STRESS–STRAIN STATE OF THE PIPE AND NIPPLE ASSEMBLY AFTER THE BRAZING PROCESS**

*Nikolai P., Maxim A.*

*Moscow, Russia*

*maxartamonov@gmail.com*

**Abstract.** During vibration testing of the pipelines (a tube connected to a nipple by a brazed joint), the pipeline did not pass the test requirements, and the failure occurred not in the tube but in the nipple. To determine the possible causes of the change in the failure location and the reduction in fatigue life, a stress–strain analysis of the brazed pipeline joint was performed. An analysis of the deformation of the solder layer between the tube and the nipple during cooling was carried out. A calculation of the distribution of relative dynamic stresses in the pipeline was performed. Based on these results, an assessment of the stress state of the pipeline after brazing and the most highly stressed areas during vibration testing was conducted.

**Keywords:** Pipeline, brazed joint, finite-element analysis, thermal stress

### Введение

Объектом исследования является трубопровод диаметром 8мм, 10 мм и 12 мм. Материал трубы сталь 12Х18Н10Т, материал ниппеля хромоникелевая сталь 12Х25Н16Г7АР-Ш (ЭИ835-Ш), припой ВПр1. Физико-механические свойства приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Физические и механические свойства материалов трубопровода при температуре 20 °С [1]

Материал	Модуль упругости E, кг/мм <sup>2</sup>	Плотность ρ, кг/м <sup>2</sup>	Модуль Юнга
12Х18Н10Т	18800	7900	0,3
12Х25Н16Г7АР-Ш (ЭИ835-Ш)	19681	7820	0,3

Таблица 2 – КТР материала трубы, ниппеля и припоя [1, 2]

T, °C	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700	20-800
12X18H10T, $\alpha, 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	16,7	17	17,4	17,8	18,2	18,6	19,1	19,4
12X25H16Г7АР-Ш (ЭИ835-Ш), $\alpha, 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	16,6	16,2	16,8	17,4	18	18,3	18,5	18,7
ВПр1, $\alpha, 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	17,1	17,7	18,4	18,8	19,8	20,9	–	–

Температура плавления припоя  $t_{\text{плав.}} = 1080...1120$  °C.

При проведении усталостных испытаний трубопроводов, некоторые из них не прошли испытательную базу. Первичный осмотр показал, что в трубопроводах возникла трещина, излом которой расположен в ниппеле (рис. 1, 2). Дальнейший фрактографический анализ излома трещины выявил ее усталостный характер. Наблюдается несколько протяженных очагов зарождения трещины, расположенных на границе припоя (рис. 3). После зарождения, развитие усталостной трещины происходило в основном в припое и ниппеле.

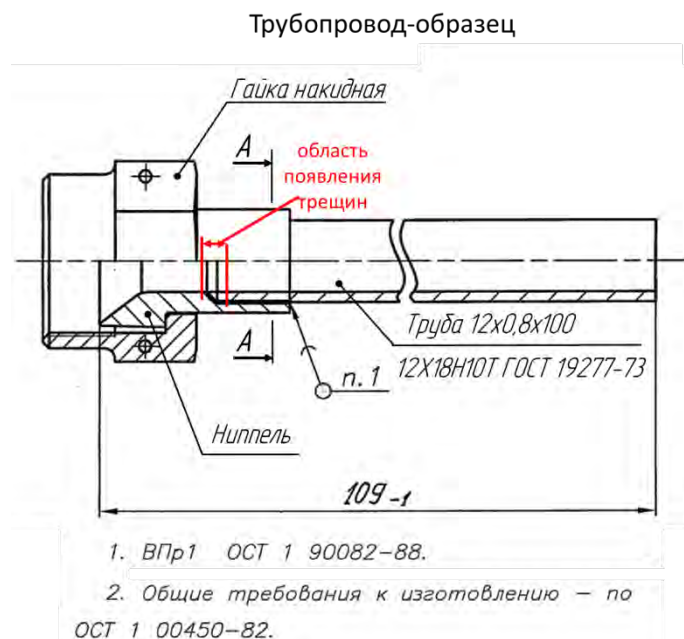


Рис. 1 – Эскиз паяного трубопровода диаметром 12 мм



Рис. 2 – Общий вид разрушенного трубопровода

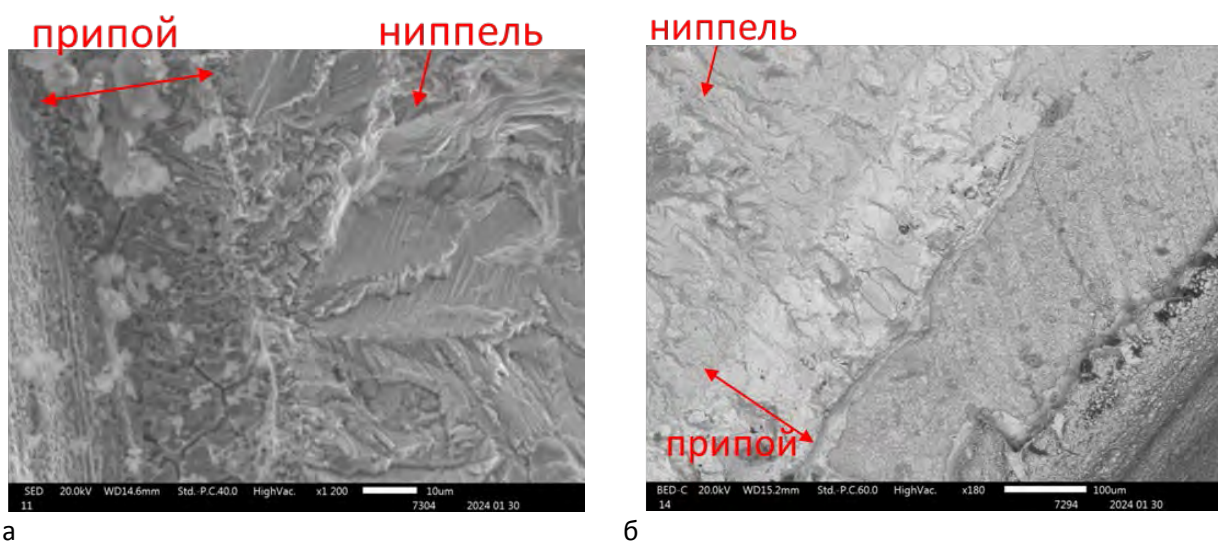


Рис. 3 – Излом трубопровода в очаговой области усталостной трещины

По результатам фракографического исследования, было сделано предположение о наличии растягивающих остаточных напряжениях в слое припоя, что стало фактором снижения долговечности и зарождению усталостной трещины. Подобные остаточные напряжения могут появиться при остывании соединения после пайки вследствие различия коэффициентов температурного расширения (КТР) материалов ниппеля и трубы, а также из-за температурного уменьшения самого паяного слоя.

### Температурные деформации

Проведен расчет температурных деформаций припоя для сечения А-А (рис. 1) при остывании до комнатной температуры ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Начальная температура соответствует максимальной температуре ( $t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), для которой известны КТР используемых материалов (табл. 2). В связи с отсутствием данных по механическим свойствам материала припоя рассчитывались только относительные деформации.

Определены диаметральные размеры ниппеля и трубы при нагреве до температуры  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$d = d_0 \alpha \Delta T \quad (1)$$

где  $d_0$  – начальный диаметр, мм

Так как слой припоя находится между двумя материалами с различными КТР, то его суммарную температурную деформацию можно рассчитать как сумму двух слагаемых:

– Собственные деформации припоя при его остывании, с условием абсолютно жесткого крепления с ниппелем и трубой без учета их деформаций:

$$\varepsilon = -\varepsilon_t = -\alpha \Delta T \quad (2)$$

где  $\varepsilon_t$  – относительная температурная деформация, %

– Деформации зазора при остывании при условии свободной поверхности между ниппелем и трубой:

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z} = \frac{[(^{20}d_{\text{нип}} - ^{600}d_{\text{нип}}) - (^{20}d_{\text{тр}} - ^{600}d_{\text{тр}})]}{z} = 1 - \frac{^{600}d_{\text{нип}}(1 + ^t\alpha_{\text{нип}}\Delta T) - ^{600}d_{\text{тр}}(1 + ^t\alpha_{\text{тр}}\Delta T)}{z} \quad (3)$$

где  $z$  – начальный диаметральный зазор, мм;

$^t d_{\text{нип}}$  – диаметр спаиваемой поверхности ниппеля при температуре  $t$ , мм;

$^t d_{\text{тр}}$  – диаметр спаиваемой поверхности трубы при температуре  $t$ , мм;

$^t \alpha_{\text{нип}}$  – КЛТР ниппеля при температуре  $t$ , 1/град;

$^t \alpha_{\text{тр}}$  – КЛТР трубы при температуре  $t$ , 1/град.

При пайке трубопровода допускается диаметральный зазор  $z = 0,1 \dots 0,35$  мм.

### Динамические напряжения при испытаниях

Моделирование трубопроводов проводилось в ANSYS Workbench модуле Modal. Расчет проводился при температуре 20 °С, свойства материалов трубопровода для заданной температуры представлены в табл. 1. Из-за отсутствия данных по материалу припоя в расчете динамических напряжений было сделано допущение – геометрия трубы и припоя объединены в сплошное тело из материала трубы (12X18H10T).

Толщина припоя между ниппелем и трубой – 0,05 мм. Ширина паяного шва ~4 мм с вогнутым мениском радиусом ~8 мм (рис. 4). Кромки торца трубы – острые, без фасок и скруглений.

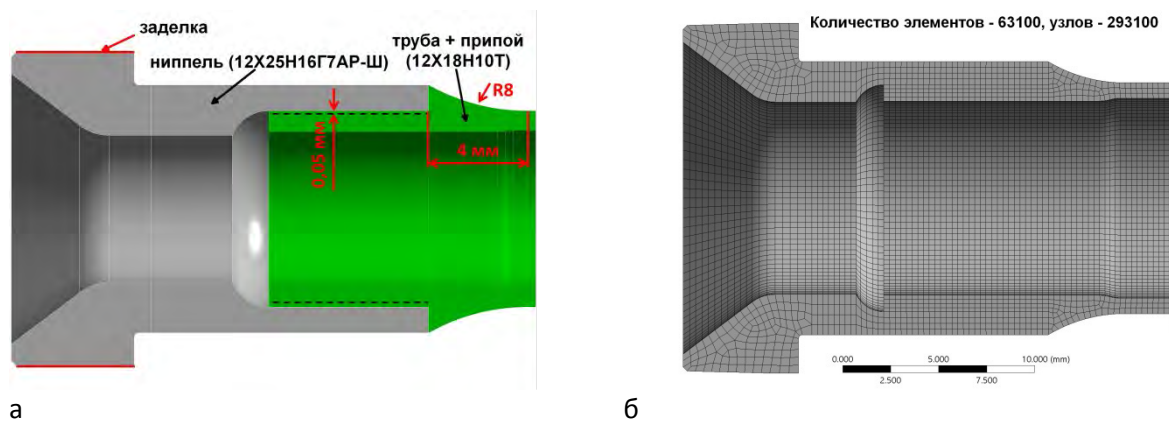


Рис. 4 – Геометрическая (а) и конечно-элементная модель (б) трубопровода

Модель трубопроводов жестко закреплена по внешней поверхности ниппеля (рис. 4, а). На рисунке 4, б представлена конечно-элементная модель (КЭМ) трубопровода, которая составлена из двадцатиузловых и пятнадцатиузловых элементов типа SOLID186. Узлы конечных элементов ниппеля объединены с узлами элементов трубы в месте их контакта.

### Результаты исследования

На рисунке 5 показан график суммарных деформаций в припое от начального диаметрального зазора для трубопроводов диаметром 8 мм, 10 мм и 12 мм.

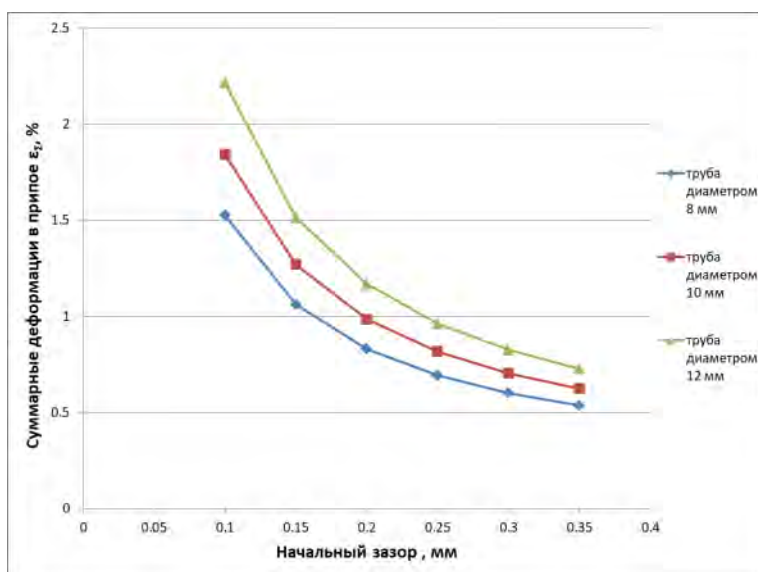


Рис. 5 – Суммарные деформации в припое

По полученным результатам видно, что суммарные деформации значительны и способны создать растягивающие остаточные напряжения. При этом с уменьшением начального диаметрального зазора между ниппелем и трубой, деформации после пайки значительно возрастают. С увеличением размера трубопровода относительные суммарные деформации также возрастают вплоть до  $\sim 2,2\%$ . С учетом того, что допускается местное уменьшение зазора, при условии проникновения припоя, деформации, и соответственно остаточные растягивающие напряжения, могут быть значительно выше.

По результатам динамического расчета трубопроводов сравнивались относительные напряжения в ниппеле в месте посадки трубы с напряжениями на внешней стороне трубы вблизи вершины галтели паяного шва (рис. 6). Результаты сведены в табл. 3.

Табл. 3 – Относительные динамические напряжения трубопроводов

Диаметр трубопровода, мм	Относительные напряжения по Мизесу	
	в ниппеле в месте посадки трубы	в трубе у вершины галтели паяного шва
8	$\sim 0,858$	1
10	1	$\sim 0,866$
12	1	$\sim 0,936$

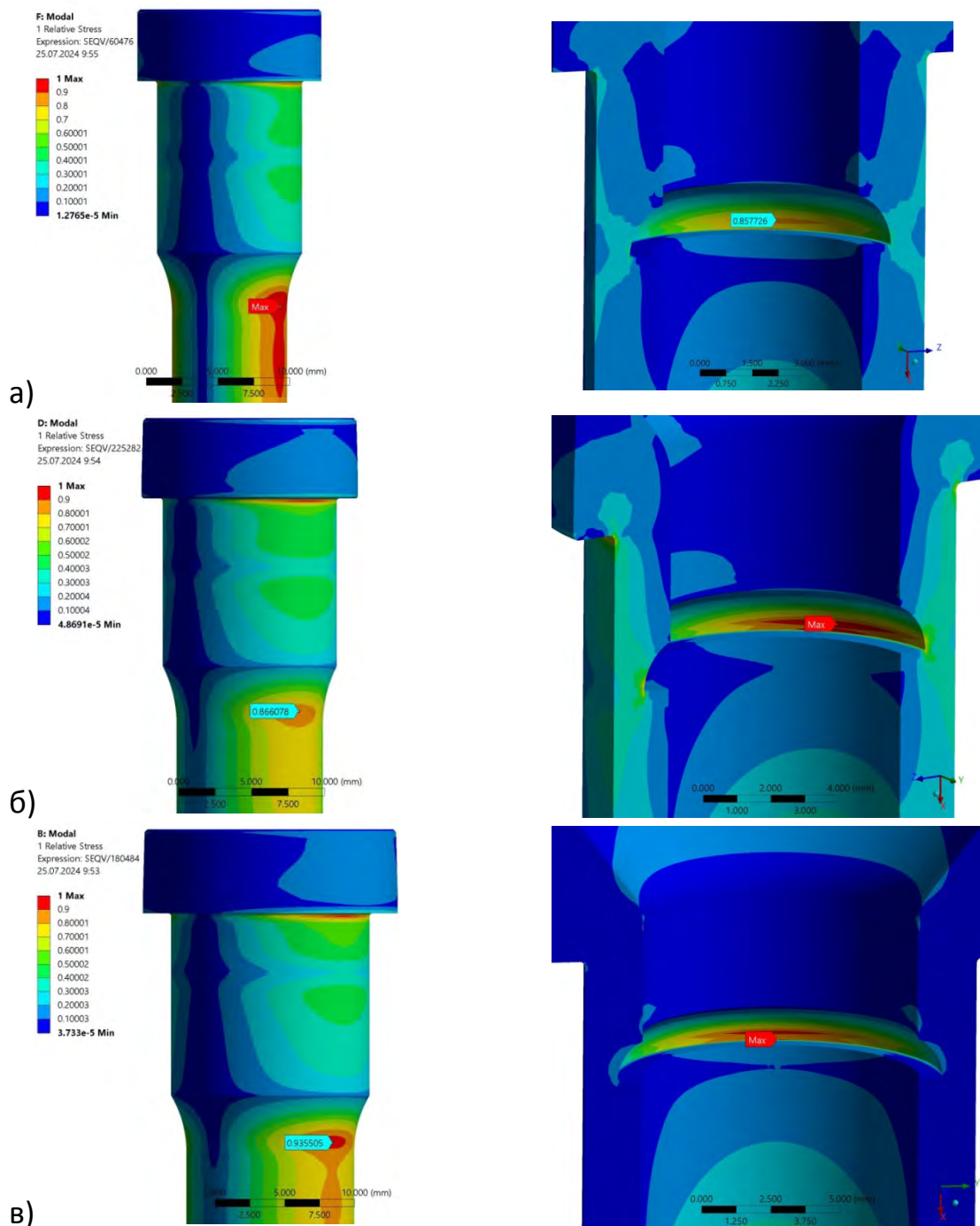


Рис. 6 – Относительные динамические напряжения при испытаниях трубопроводов диаметром: а – 8 мм; б – 10 мм; в – 12 мм

Видно, что для трубопровода диаметром 8 мм максимальные напряжения расположены в трубе рядом с вершиной галтели паяного шва. Для трубопровода диаметром 10 мм и 12 мм максимальные напряжения

находятся в ниппеле вблизи торца прилегающей трубы. Смещение максимума напряжений подтверждается статистикой по разрушениям.

### **Выводы**

Проведен расчет динамических напряжений в трубопроводах. В месте зарождения усталостных трещин в ниппеле наблюдается локальный максимум динамических напряжений. Чем больше диаметр трубы, тем существеннее данный максимум по сравнению с динамическими напряжениями рядом с галтелью паяного шва.

По результатам расчета температурных деформаций возникающих в месте соединения ниппеля с трубой, одним из факторов который может способствовать зарождение усталостной трещины в ниппеле является наличие температурных остаточных растягивающих напряжений, которые возникли из-за разницы КТР материалов ниппеля и трубопровода. С учетом того, что расчет проводился для температуры  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда как температура плавления припоя более  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температурные деформации могут оказаться еще больше, а следовательно и напряжения.

Наблюдается зависимость между температурными деформациями и величиной зазора – чем меньше начальный зазор между ниппелем и трубой, тем выше температурные деформации, а следовательно и наводимые остаточные напряжения.

### **Список литературы**

1. Стали и сплавы. Марочник: Справ. изд. / В.Г. Сорокин и др. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2001 г., 608 с.
2. Авиационные материалы. Том 6 Медные сплавы и специальные материалы для деталей трения, припой. – «ВИАМ», 1974 г., 300 с.

УДК 669.14:669.15

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ И ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЯХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Севальнёв Г.С., Севальнёва Т.Г., Дульнев К.В., Обливанцев К.Д.,  
Ульянов Е.И., Шереметьев А.В., Дорошенко А.В.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,  
Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

### **Аннотация**

В работе представлены результаты комплексного исследования структурно-фазовых превращений по двум направлениям комплексно-легированных сталей - высокоуглеродистой подшипниковой стали системы легирования C–Cr–Mo–W–V–Nb азотсодержащих коррозионностойких сталей 15X15H4AGM-Ш, ВНС53-Ш, в том числе и со сверхравновесным содержанием азота 30X3Г2АНМФ - при различных режимах термической обработки. Установлены закономерности изменения фазового состава, микроструктуры и механических свойств в зависимости от числа отпусков, применения обработки холодом и температуры отпуска.

**Ключевые слова:** высокоуглеродистая сталь, высокоазотистая сталь, термическая обработка, мартенсит, аустенит, фазовый состав, механические свойства.

## STUDY OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN HIGH CARBON AND HIGH-NITROGEN STEELS DURING HEAT TREATMENT

*Sevalnev G.S., Sevalneva T.G., Dulnev K.V., Oblivancev K.D.,  
Ul'yanov E.I., Sheremetev A.V., Doroshenko A.V.*

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

***Abstract.** The paper presents the results of a comprehensive study of structural-phase transformations in two groups of complex-alloyed steels: high-carbon bearing steel of the C–Cr–Mo–W–V–Nb alloying system, and nitrogen-containing corrosion-resistant steels 15Kh15N4AGM-Sh, VNS53-Sh, including steel with superequilibrium nitrogen content 30Kh3G2ANMF — under various heat treatment conditions. The regularities of changes in phase composition, microstructure, and mechanical properties as a function of the number of tempering cycles, application of cryogenic treatment, and tempering temperature have been established.*

***Keywords:** high-carbon steel, high-nitrogen steel, heat treatment, martensite, austenite, phase composition, mechanical properties.*

## **Введение**

Современное авиационное машиностроение предъявляет исключительно высокие требования к конструкционным материалам, применяемым в ответственных узлах летательных аппаратов и газотурбинных двигателей. Надёжность, долговечность и безопасность авиационной техники напрямую определяются качеством используемых материалов и совершенством технологий их термической обработки. В этом контексте особое место занимают специальные комплексно-легированные стали, сочетающие высокий уровень механических свойств с требуемыми эксплуатационными характеристиками в широком диапазоне рабочих условий [1–5].

Среди наиболее ответственных узлов авиационных газотурбинных двигателей особое место занимают подшипники качения, работающие в условиях сложнапряжённого состояния при циклических нагрузках и

повышенных температурах. Качество и долговечность деталей подшипников качения определяются их конструкцией, технологией изготовления и свойствами применяемого материала, которые формируются в зависимости от технологии термической обработки [5–9]. В связи с этим контролю качества термической обработки, а также разработке различных методов термической и комбинированной обработки материалов для подшипников качения уделяется особое внимание в научно-практической деятельности ведущих предприятий отрасли.

Для изготовления тяжело нагруженных подшипников качения авиационных двигателей применяют высокоуглеродистые комплексно-легированные стали мартенситного класса, такие как ЭИ-347 (8X4B9Ф2-Ш), М50 и т.д., обеспечивающие работоспособность при температурах 350–500 °С без значительного разупрочнения [5]. В современном машиностроении для нужд авиационной промышленности широко используются стали типа М50 с высоким содержанием карбидообразующих элементов. Для производства конкурентоспособных отечественных теплостойких подшипников в НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ была разработана теплостойкая подшипниковая сталь мартенситного класса системы легирования С–Cr–Mo–W–V–Nb, которая по свойствам находится на уровне зарубежного аналога стали М50 [10, 11]. Высокий уровень механических, триботехнических и контактно-усталостных свойств, а также теплостойкость таких сталей достигается путём легирования карбидообразующими элементами — вольфрамом, молибденом, хромом, ванадием, — обеспечивающими требуемые свойства за счёт формирования высокоуглеродистого мартенсита при закалке и выделения мелкодисперсных карбидов при последующем отпуске [4].

Аустенитная фаза в подшипниковых сталях строго регламентируется в зависимости от класса точности изделия, поскольку в процессе

эксплуатации при высоких механических нагрузках возможно её превращение в мартенсит, что сопровождается объёмными изменениями и приводит к ухудшению размерной стабильности подшипников. Данный вопрос наиболее остро стоит при эксплуатации тяжело нагруженных подшипников, которые могут кратковременно подвергаться тепловому воздействию при температурах 300–500 °С. Для снижения доли остаточного аустенита применяют многократный высокотемпературный отпуск и обработку холодом, однако кинетика структурообразования при промежуточных этапах обработки в литературе рассматривается недостаточно, поскольку большинство источников ограничивается анализом лишь конечного этапа термической обработки.

Наряду с высокоуглеродистыми подшипниковыми сталями, важнейшую роль в авиационной технике играют высокоазотистые конструкционные и коррозионностойкие стали, находящие применение в самом широком спектре конструктивных элементов — от защитных оковок лопастей вертолётной техники до тонкостенных труб трубчатых полосковых шасси беспилотных летательных аппаратов [13-15]. Особый интерес к этим материалам обусловлен уникальным сочетанием высокой прочности, пластичности и исключительной стойкости к коррозии. За счёт оптимальной системы легирования и высокой концентрации азота данные материалы обеспечивают фазовую и структурную стабильность при механическом воздействии, что определяет их более высокую надёжность по сравнению с традиционными коррозионностойкими сталями типа 08X18H10 и 12X18H10T [16, 17].

В НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ разработана широкая номенклатура азотсодержащих коррозионностойких сталей. Среди них особое место занимают сталь 15X15H4АГМ-Ш мартенситно-аустенитного класса и аустенитная сталь ВНС53-Ш (08X21Г11АН6-Ш) системы Fe–Cr–Mn–Ni–N. Сталь 15X15H4АГМ-Ш после стандартной закалки обладает

высоким уровнем прочностных характеристик ( $\sigma_b > 1700$  МПа,  $\sigma_{0,2} > 1200$  МПа), что, с одной стороны, обеспечивает высокую работоспособность готовых изделий, а с другой — существенно затрудняет производство полуфабрикатов методами холодной деформации. Ввиду высокого содержания элементов внедрения (азота и углерода) и легирующих элементов при производстве тонкостенных труб из данной стали возникает ряд технологических проблем, связанных с обеспечением требуемой точности геометрических параметров, необходимостью использования высокотехнологичного прокатного оборудования и минимизацией прокатных и структурных дефектов [12].

Для указанных сталей критически важным является выбор оптимального температурного интервала отпуска. Применение двухступенчатого отжига, эффективного для большинства других классов сталей, применительно к высокоазотистым маркам приводит к резкому охрупчиванию вследствие интенсивного выделения избыточных карбидных и нитридных фаз из твёрдого раствора. Определение режимов, при которых достигается баланс между снижением прочностных характеристик и сохранением достаточной пластичности и коррозионной стойкости, является актуальной научно-технической задачей.

Аустенитная сталь ВНС53-Ш обладает высокими показателями коррозионной стойкости и износостойкости поверхностных слоёв, обеспечиваемых фазовой стабильностью аустенитной матрицы. При дополнительной термической обработке из твёрдого раствора данной стали возможно выделение нитридов хрома, способствующих повышению износостойкости. При этом ввиду образования мелкодисперсных нитридов общая твёрдость образцов по шкале Виккерса может изменяться незначительно, в связи с чем в настоящее время актуально развитие исследований в области взаимосвязи физических характеристик материала — в частности, удельного электросопротивления — с происходящими

структурно-фазовыми превращениями [16, 17]. Применение неразрушающих методов контроля, прежде всего вихретокового метода измерения удельного электросопротивления по стандарту IACS, открывает перспективы для оперативной оценки структурного состояния и качества термической обработки в условиях производства без нарушения целостности изделий [18, 19].

В дополнение к коррозионностойким азотсодержащим сталям значительную перспективу применения в машиностроительных отраслях имеют высокопрочные конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота [19-21]. На базе НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ активно исследуются данные направления в части системы легирования Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-C-N, которые за счет своей системы легирования (содержание легирующих элементов не превышает 7%) и структуры обеспечивают высокий комплекс характеристик. Совместно с ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова была разработана высокопрочная экономнолегированная сталь 30X3Г2АНМФ со сверхравновесным содержанием азота (высокоазотистая), обеспечивающая высокий комплекс механических характеристик, превосходящий стали, упрочненные лишь углеродом при такой же системе легирования [23].

Таким образом, несмотря на значительный объём накопленных данных по термической обработке специальных сталей, ряд вопросов по-прежнему остаётся недостаточно изученным. К ним относятся кинетика изменения фазового состава и механических свойств при промежуточных этапах многократного отпуска высокоуглеродистых подшипниковых сталей; оценка эффективности обработки холодом в различных комбинациях с высокотемпературным отпуском; оптимизация режимов отпуска высокоазотистых мартенситно-аустенитных сталей применительно к задачам холодной пластической деформации; а также установление количественных взаимосвязей между удельным

электросопротивлением и структурно-фазовым состоянием аустенитных азотсодержащих сталей.

Целью настоящей работы является комплексное исследование структурно-фазовых превращений в высокоуглеродистой подшипниковой стали системы С–Cr–Mo–W–V–Nb, азотсодержащих коррозионностойких сталях 15X15H4AGM-III и ВНС53-III и высокопрочной конструкционной высокоазотистой стали 30X3Г2АНМФ при различных режимах термической обработки, включающих многократный высокотемпературный отпуск, обработку холодом и варьирование температурного интервала отпуска, с установлением закономерностей изменения микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве объектов исследования использовали образцы четырёх марок стали, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

*Высокоуглеродистая подшипниковая сталь системы С–Cr–Mo–W–V–Nb* дополнительно содержит тугоплавкий карбидообразующий элемент Та. Образцы подвергали упрочняющей термической обработке по схеме: закалка с низкотемпературным отпуском в диапазоне 150–250 °С (режим 1); закалка с одно-пятикратным высокотемпературным отпуском в диапазоне 450–550 °С (режимы 2–6).

*Азотсодержащая коррозионностойкая сталь переходного мартенситно-аустенитного класса ВНС72-III (15X15H4AGM-III)* после закалки, обеспечивающей однородную мартенситно-аустенитную структуру, подвергалась отпуску при температурах 200–700 °С.

*Аустенитная коррозионностойкая азотсодержащая сталь ВНС53-III (08X21Г11АН6-III)* после нагрева выше 1000 °С с охлаждением в воде подвергалась повторному нагреву в диапазоне 200–1000 °С с шагом 100 °С и охлаждением в воде.

*Конструкционная высокопрочная высокоазотистая сталь 30ХЗГ2АНМФ* после закалки с температурного диапазона 900-1000 °С в масло с последующим низким отпуском.

Металлографические исследования структуры проводили с применением оптического микроскопа при увеличении  $\times 200$  и  $\times 500$  на шлифах, вырезанных в поперечном направлении. Травление образцов из подшипниковой стали и 30ХЗГ2АНМФ осуществляли в растворе «Марбле» в соответствии с ГОСТ 8233-56 и ГОСТ 5639-82; образцов из сталей ВНС72-Ш ВНС53-Ш — электролитически в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при напряжении не более 5 В.

Количественную оценку фазового состава сталей осуществляли методом магнитного анализа с измерением намагниченности насыщения по методу «Штеблейна» с последующим пересчётом в долю мартенсита и аустенита по методике НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Для стали ВНС53-Ш структурно-фазовые превращения дополнительно анализировались с применением термодинамического расчёта по методу CalPhaD и измерения удельного электросопротивления вихретоковым методом по стандарту IACS при частотах 60, 120, 240, 480 и 960 кГц. Расчёт удельного электросопротивления материала ( $\rho_{\text{мат}}$ ) проводили по формуле:

$$\rho_{\text{мат}} = (1,7241 \times 10^8 / \% \text{IACS}) \times 100 \%,$$

где %IACS — значение электропроводности, получаемое с прибора.

Механические свойства ( $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta_5$ ,  $\psi$ ) определяли путём испытания цилиндрических и плоских образцов на статическое растяжение при температуре 20 °С в соответствии с ГОСТ 1497-2023 со скоростью движения траверсы 5 мм/мин. Твёрдость образцов стали ВНС53-Ш измеряли по методу Виккерса при нагрузке 1 кгс (10 Н) в соответствии с ГОСТ 2999-75.

Все работы выполнены с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

## Результаты и обсуждение

### Структурно-фазовые превращения в высокоуглеродистой подшипниковой стали при многократном отпуске

Металлографические исследования стали подшипниковой показали, что после закалки и низкотемпературного отпуска в диапазоне 150–250 °С формируется смешанная структура от мелко- до среднеигольчатого мартенсита с остаточным аустенитом (рис. 1, а). По данным магнитного анализа на этом этапе содержание мартенсита составляет 63 %, аустенита — 37 %. Характерно, что именно в этом состоянии, при наибольшей доле метастабильного аустенита, сталь демонстрирует наименьший уровень прочностных характеристик:  $\sigma_B = 2240$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1480$  МПа,  $\delta = 2$  %,  $\psi = 1,3$  %. Это объясняется высокой хрупкостью пересыщенного углеродом мартенситного  $\alpha$ -твёрдого раствора.

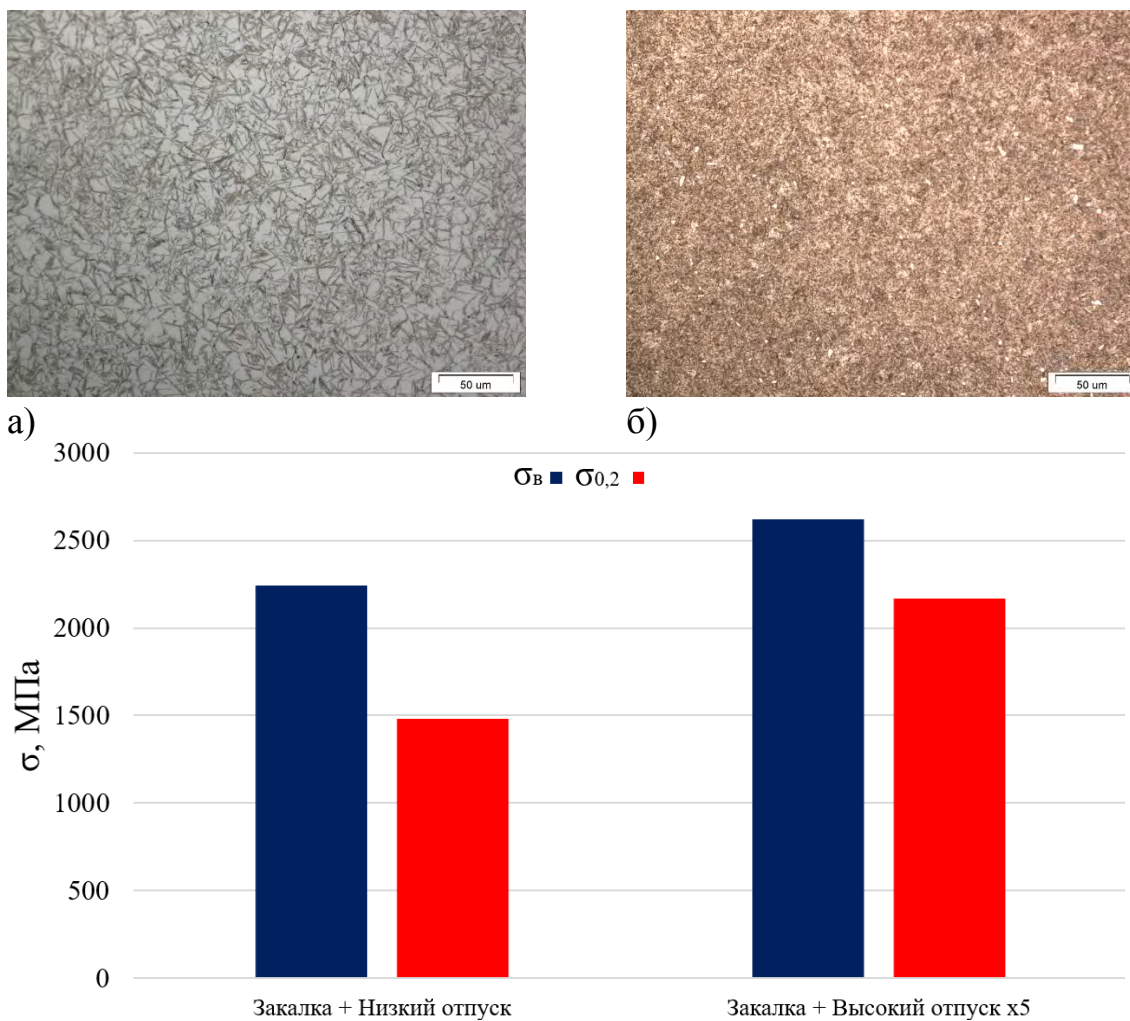
Применение однократного высокотемпературного отпуска в диапазоне 450–550 °С приводит к снижению пересыщённости  $\alpha$ -твёрдого раствора, сопровождающемуся выделением карбидов цементитного типа и специальных карбидов легирующих элементов: содержание мартенсита возрастает до 70 %, аустенита снижается до 30 %. Одновременно наблюдается увеличение пределов прочности и текучести до 2550 и 1530 МПа соответственно.

Увеличение числа высокотемпературных отпусков сопровождается дальнейшей реализацией мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения и интенсивным выделением мелкодисперсных карбидных фаз из остаточного аустенита. После пятикратного отпуска содержание мартенсита достигает 90 %, аустенита — 10 %; при этом реализуются максимальные механические

свойства:  $\sigma_b = 2620$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 2160$  МПа,  $\delta_5 = 6$  %,  $\psi = 8$  % (рис. 1, б и в). Следует отметить, что остаточный аустенит после пяти отпусков обладает высокой стабильностью, и дальнейший отпуск практически не приводит к увеличению намагниченности насыщения.

Применение обработки холодом показало высокую эффективность для ускоренной реализации  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения. Схема «закалка  $\rightarrow$  обработка холодом  $\rightarrow$  трёхкратный высокотемпературный отпуск» позволяет достичь содержания мартенсита 88,5 % (намагниченность насыщения 15 785 Гс), что сопоставимо с результатами пятикратного отпуска, но при снижении предела прочности и текучести на 3–5 %. При использовании схемы «закалка  $\rightarrow$  отпуск  $\rightarrow$  обработка холодом  $\rightarrow$  отпуск» содержание мартенсита возрастает до 89,5 % (15 980 Гс), а предел прочности оказывается выше на 2 % по сравнению с классической схемой; однако предел текучести и относительное удлинение снижаются на 7 и 43 % соответственно, что, вероятно, связано с более высокой напряжённостью структуры и возможным выделением карбидов хрома по границам зёрен.

Данное сравнение показывает, что стабильность аустенита снижается при предварительном высоком отпуске, что делает схему «отпуск  $\rightarrow$  обработка холодом  $\rightarrow$  отпуск» более эффективной с точки зрения достижения высокого содержания мартенсита, хотя и в ущерб пластичности.



в)  
Рис. 1. Микроструктура ( $\times 500$ ) высокоуглеродистой подшипниковой стали после закалки и низкого отпуска (а) и пятикратного высокого отпуска (б) и механические свойства (в) при данных обработках

### Структурно-фазовые превращения в азотсодержащей стали переходного класса 15X15H4AGM-Ш

Расшифровка термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии стали 15X15H4AGM-Ш позволила выявить основные температурные интервалы структурно-фазовых превращений (рис. 2).

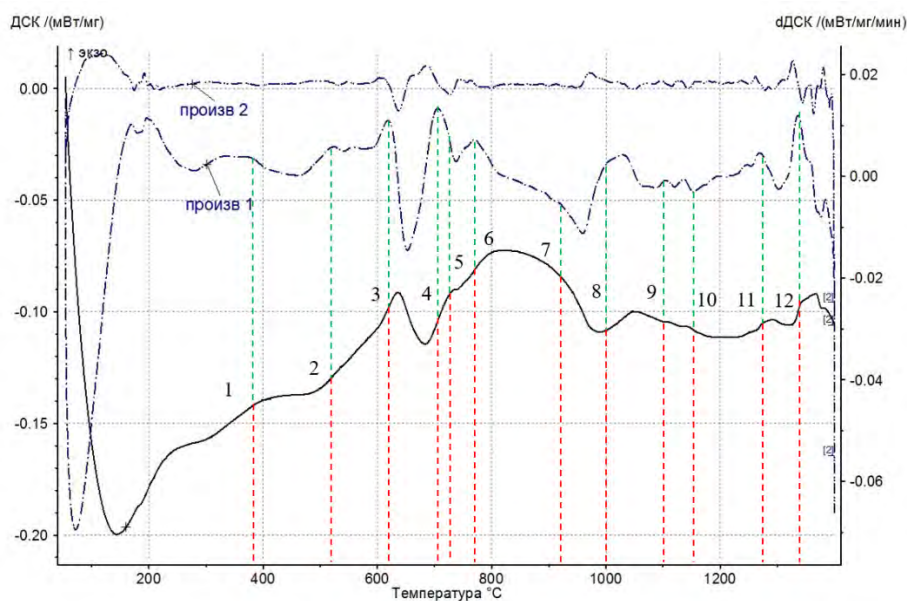


Рис. 2. Термограмма и её первая и вторая производные для высокопрочной коррозионностойкой стали 15X15H4AGM-Ш, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии [12]

При нагреве от 200 до 400 °С реализуются процессы старения с выделением карбидов  $Cr_{23}C_6$ , при 400–600 °С — дальнейшее перестаривание с выделением нитридов  $(Cr,V)N$ , снижением тетрагональности мартенсита и формированием условий для полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  [12].

После закалки сталь обладает мартенситно-аустенитной структурой с высоким уровнем прочности:  $\sigma_B = 2160$  МПа,  $\sigma_{0,2} > 1200$  МПа,  $\delta_5 = 19$  %. Изменение механических свойств в зависимости от температуры отпуска определяется кинетикой структурно-фазовых превращений.

В диапазоне температур отпуска 200–400 °С мартенситно-аустенитная структура сохраняется; начиная с 400 °С происходит активное выделение избыточных фаз из твёрдого раствора с формированием чётких контуров мартенситной структуры. Отпуск при 400–500 °С вызывает дисперсионное твердение вследствие выделения карбидов  $Cr_{23}C_6$  и нитридов  $(Cr,V)N$ , что приводит к максимальному значению предела

текучности  $\sigma_{0,2} = 1550$  МПа при сохранении высокого предела прочности  $\sigma_B = 1990$  МПа.

Формирование высокоотпущенного мартенсита при температуре  $600$  °С сопровождается значительным снижением твёрдости (на  $30$  % по сравнению с состоянием после закалки) и прочностных характеристик:  $\sigma_B = 1320$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 990$  МПа при  $\delta_5 = 18,9$  %. Повышение температуры до  $700$  °С, соответствующей двухфазной области, инициирует полиморфное превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$ , что при ускоренном охлаждении приводит к образованию обновленного мартенсита закалки и увеличению твёрдости.

Детальное исследование температурного интервала  $630$ – $700$  °С с различным временем выдержки показало, что обработка при  $630$ – $660$  °С с выдержкой  $4$  ч обеспечивает оптимальное сочетание характеристик для последующей холодной пластической деформации: твёрдость снижается до  $\sim 350$  HV<sub>1</sub>, полиморфное  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращение при ускоренном охлаждении не реализуется, а уровень предела текучести ( $\sim 990$  МПа) позволяет осуществлять деформацию на промышленном оборудовании. Оценка деформационного упрочнения по упрощённой модели Джонсона–Кука показала, что максимальные значения коэффициента упрочнения  $B$  (до  $500$  МПа) и показателя степени упрочнения  $n$  (до  $0,23$ ) достигаются при отпуске  $500$  °С, что связано с интенсивным выделением карбидов и нитридов из твёрдого раствора [12].

### **Структурно-фазовые превращения в аустенитной стали ВНС53-Ш и их связь с удельным электросопротивлением**

Термодинамический расчёт фазового состава стали ВНС53-Ш в равновесном состоянии показал, что при длительном отжиге в структуре помимо ГЦК-фазы формируются ОЦК-фаза,  $\sigma$ -фаза (Fe,Cr) и  $\pi$ -фаза

(Cr,Ni,Fe,N), при которой происходит образование перлитоподобных структур в виде зон прерывистого распада (рис. 3).

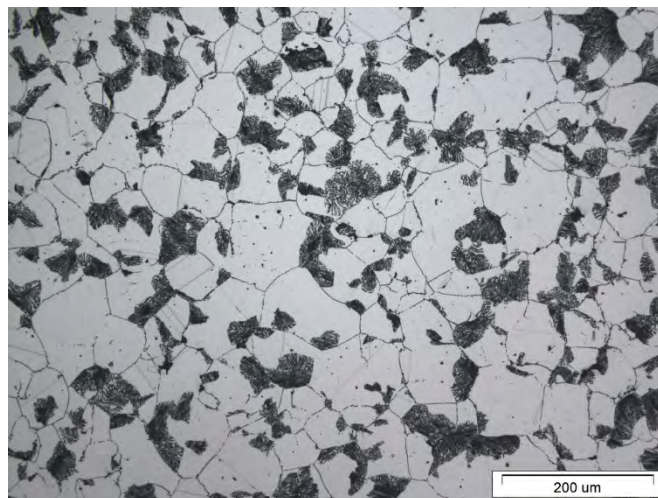


Рис. 3. Микроструктура ( $\times 200$ ) прерывистого распада в стали ВНС53-III после температуры нагрева 800 °С гомогенной аустенитной структуры

Металлографические исследования показали, что в интервале температур 200–500 °С структура стали остаётся стабильной: выделения избыточных фаз не наблюдается, твёрдость и удельное электросопротивление практически не изменяются. При 600 °С начинается активное выделение нитридов хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  по границам зёрен, что приводит к увеличению твёрдости до 298  $\text{HV}_1$ . При 700 °С объёмное содержание нитридов хрома увеличивается и начинается формирование зон прерывистого распада.

Исследование удельного электросопротивления позволило установить чёткую корреляцию с протекающими структурно-фазовыми превращениями. Наибольшее значение  $\rho = 77,2 \times 10^{-8}$  Ом·м достигается при выделении нитридов по границам зёрен и начале формирования зон прерывистого распада. Развитие прерывистого распада и обеднение твёрдого раствора никелем при 800 °С приводят к снижению электросопротивления на ~5 % до  $73,3 \times 10^{-8}$  Ом·м. Активная

рекристаллизация и растворение нитридов в диапазоне 900–1000 °С сопровождаются восстановлением электросопротивления до уровня  $75,6 \times 10^{-8}$  Ом·м вследствие искажения кристаллической решётки растворёнными легирующими элементами.

На основании полученных данных предложены пороговые значения удельного электросопротивления для неразрушающего контроля фазового состояния стали ВНС53-Ш:  $\rho = 75,5\text{--}77 \times 10^{-8}$  Ом·м соответствует формированию ГЦК-структуры без значительного выделения нитридов;  $\rho > 77 \times 10^{-8}$  Ом·м — значительному выделению нитридов по границам зёрен;  $\rho < 73,5 \times 10^{-8}$  Ом·м — образованию зон прерывистого распада.

### **Структурно-фазовые превращения в высокоазотистой конструкционной стали 30Х3Г2АНМФ**

Для высокопрочной высокоазотистой конструкционной стали 30Х3Г2АНМФ оптимальной термической обработкой, обеспечивающей высокий комплекс характеристик, является закалка с температурного интервала 900-1000 °С в масло с последующим низким отпуском. В свою очередь это обеспечивает предел прочности  $\sigma_B > 2100$  МПа при  $\delta_5 > 12$  % за счет подобранной системы легирования и формируемой мелкодисперсной структуры с остаточным аустенитом (рис. 4).

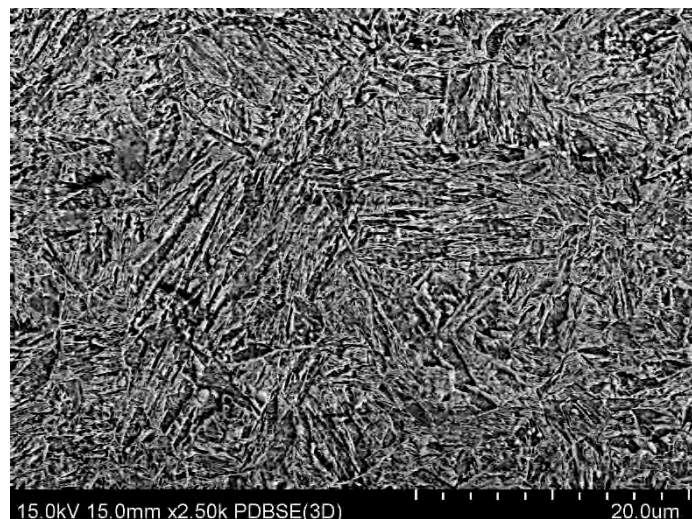


Рис. 4. Микроструктура ( $\times 2500$ ) при съемке во вторичных электронах стали 30X3Г2АНМФ после закалки и низкого отпуска

Фазовый состав стали помимо мартенсита и остаточного аустенита представляет из себя мелкодисперсные карбидные, нитридные и карбонитридные фазы легирующих элементов хрома и ванадия. С увеличением температуры закалки свыше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит к интенсивное растворение избыточных фаз в твердом растворе и увеличение размера зерна на 30% с 23,5 до 32 мкм. Дальнейшее увеличение температуры закалки до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к росту зерна на 82% до 44,5 мкм [24].

### Выводы

1. В высокоуглеродистой подшипниковой стали системы С–Cr–Mo–W–V–Nb установлены следующие закономерности структурно-фазовых превращений: после закалки структура содержит 63 % мартенсита и 37 % аустенита; однократный высокотемпературный отпуск изменяет соотношение до 70/30 %; пятикратный отпуск позволяет достичь 90 % мартенсита. При оптимальной обработке реализуются свойства  $\sigma_{\text{в}} = 2620$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 2160$  МПа,  $\delta_5 = 6\%$ ,  $\psi = 8\%$ .

2. Обработка холодом является эффективным методом ускоренного управления фазовым составом подшипниковой стали: схема «закалка → обработка холодом → трёхкратный отпуск» обеспечивает содержание мартенсита 88,5 % при сохранении высокого уровня механических характеристик, сопоставимого с результатами пятикратного отпуска.

3. Для азотсодержащей стали 15X15H4AGM-III ключевым интервалом термической обработки, обеспечивающим оптимальное сочетание технологической пластичности и сниженных прочностных характеристик для холодной деформации, является температурный интервал 630–660 °С (формирование высокоотпущенного мартенсита,  $\sigma_{0,2} \approx 990$  МПа,  $\delta_5 \approx 19$  %).

4. Для аустенитной стали ВНС53-III установлена взаимосвязь удельного электросопротивления со структурно-фазовыми превращениями: выделение нитридов хрома при 600–700 °С сопровождается ростом  $\rho$  до  $77,2 \times 10^{-8}$  Ом·м; развитие прерывистого распада при 800 °С — снижением до  $73,3 \times 10^{-8}$  Ом·м; рекристаллизация при 900–1000 °С — восстановлением до  $75,6 \times 10^{-8}$  Ом·м. Предложены пороговые значения  $\rho$  для неразрушающего контроля фазового состояния в условиях производства.

5. Оптимизация химического состава, выявление закономерностей формирования структуры и фазового состава позволили за термической обработки с образованием мелкодисперсного мартенсита с избыточными фазами реализовать высокий уровень механических характеристик:

$$\sigma_B > 2100 \text{ МПа при } \delta_5 > 12 \text{ \%};$$

6. Выявленные закономерности структурно-фазовых превращений в высокоуглеродистых и высокоазотистых сталях создают научную основу для целенаправленного управления механическими

свойствами и эксплуатационными характеристиками изделий авиационного назначения.

### Список литературы

1. Kim S.S., Kato K., Hokkirigawa K., Abe H. Wear Mechanism of Ceramic Materials in Dry rolling Friction // Transaction of the ASME. 1986. V. 108. P. 522-526.
2. 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.
3. Ooi S., HKDH B. Duplex Hardening of steels for Aeroengine Bearings // ISIJ international. 2012. V. 52. № 11. P. 1927-1934
4. Севальнев Г. С., Коробова Е. Н., Дворецков Р. М. и др. Влияние степени дисперсности структуры мартенсита и размера карбидной фазы на фрикционное взаимодействие в условиях сухого трения скольжения высокоуглеродистой комплексно-легированной стали // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №. 6. Ст.2. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.02.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-15-26.
5. Коробова Е. Н., Севальнев Г. С., Громов В. И., Леонов А. В. Стали для изготовления подшипников качения специального назначения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №11. Ст.1. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.02.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
6. Rabitsch R., Koch F., Würzinger P. M50 (AMS 6191) and M50NiL (AMS 6278) High-Performance VIM-VAR Melted Bearing Steels for the

Aviation Industry //Proceedings of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting. 2005. V. 5. P. 57-64

7. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей. М.: Metallurgy, 1980. 264 с.

8. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Metallurgy, 1983. 525 с.

9. Севальнев Г.С., Востриков А.В., Нефедкин Д.Ю. и др. Исследование структуры, распределения карбидной фазы, твердости и триботехнических характеристик высокохромистых подшипниковых сталей мартенситного класса // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2023. №. 10. Ст.2. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.10.2023). DOI 10.18577/2307-6046-2023-0-10-13-23.

10. Прутки из теплостойкой подшипниковой стали марки 8Х5МЗВФБ-ИШ (ВКС241-ИШ) и 8Х5МЗВФБ-ИД (ВКС241-ИД) // Федеральное государственное унитарное предприятие всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов государственный научный центр российской федерации: [сайт]. URL: <https://catalog.viam.ru/catalog/8kh5m3vfb-vks241> (дата обращения: 07.02.2026).

11. Теплостойкая подшипниковая сталь: пат. 2447183 Рос. Федерация. №2011112950/0; заявл. 05.04.2011; опубл. 10.04.2012 Бюл. №10

12. Севальнёв Г.С., Дульнев К.В., Рыжков П.В. и др. Оптимизация термической обработки высокопрочной коррозионностойкой азотсодержащей стали для получения бесшовных тонкостенных труб // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2025. №8. Ст.04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.10.2025 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-41-52

13. Удод К. А., Трофименко Н. Н., Романенко Д. Н., Севальнев Г. С. Перспективы развития конструкционных сталей, легированных

алюминием //Авиационные материалы и технологии. 2019. №. 3 (56). С. 9-13. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-9-13

14. Севальнёв Г.С., Севальнёва Т.Г., Колмаков А.Г., Дульнев К.В., Крылов С.А. Исследование триботехнических характеристик коррозионностойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №10. С. 3–11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.

15. Бакрадзе М.М., Вознесенская Н.М., Леонов А.В., Крылов С.А., Тонышева О.А. Разработка и исследование высокопрочной коррозионностойкой стали для деталей подшипников // Металлург. 2019. № 11. С. 39-44.

16. Севальнёв Г.С., Дружинина М.Э., Вознесенская Н.М. и др. Структурные изменения поверхностных слоев при испытании на изнашивание высокопрочной аустенитной стали ВНС-53 // Металлы, 2023. № 4. С. 76-81.

17. Seval'nev, G.S., Druzhinina, M.E., Voznesenskaya, N.M. et al. Structural Changes in the Surface Layers of a High-Strength Austenitic VNS-53 Steel during Wear Tests // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2023, No. 7, pp. 928–932

18. Lin G., Zhang Z., Wang H. et al. Enhanced strength and electrical conductivity of Al–Mg–Si alloy by thermo-mechanical treatment //Materials Science and Engineering: A. 2016. V. 650. Pp. 210-217.

19. Cui X., Wu Y., Zhang G. et al. Study on the improvement of electrical conductivity and mechanical properties of low alloying electrical aluminum alloys //Composites Part B: Engineering. – 2017. – Т. 110. – С. 381-387.

20. Востриков А. В., Севальнев Г. С., Банных И. О. и др. Эволюция микроструктуры, твердости и триботехнических свойств

экономнолегированной стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №. 9. Ст.1. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-3-14.

21. Севальнёв Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В. и др. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // Авиационные материалы и технологии: 2020. № 2. С. 10-16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16

22. Анцыферова М.В., Банных И.О., Лукин Е.И. и др. Структура и свойства высокопрочных низколегированных мартенситных сталей со сверхравновесным содержанием азота // Электрометаллургия. 2023. № 5. С. 2-11. DOI: 10.31044/1684-5781-2023-0-5-2-11

23. Анцыферова М. В., Банных И. О., Блинов В. М. и др. Прутки из высокопрочной низколегированной мартенситной азотосодержащей стали: пат. 2838531 С1 Рос. Федерация: МПК С22С 38/58, С22С 38/46, С22С 38/44 / заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук. - Заявл. 26.02.2024; опубл. 18.04.2025.

24. Севальнёв Г.С., Дульнев К.В., Пахомкина Т.Н., Бузенков А.В. Исследование изменения микроструктуры, размера зерна и концентрации азота в зависимости от температуры термической обработки высокопрочной конструкционной высокоазотистой стали // Авиационные материалы и технологии, 2025. №3. Ст. 01, С. 3- 14

УДК 669.018.44

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТАЛИ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ СИСТЕМЫ C-N-CR.**

*Слободской П.А., Елисеев Э.А., Алексеева М.С., Дульнев К.В.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** Данная работа посвящена исследованию структуры, фазового состава и механических характеристик конструкционной стали системы C-N-Cr после различных режимов термической обработки.*

***Ключевые слова:** исследование структуры, конструкционные азотосодержащие конструкционные стали, метод электронной просвечивающей микроскопии, рентгеноструктурный анализ*

## **RESEARCH OF INFLUENCE OF MODES OF HEAT TREATMENT ON STRUCTURAL AND PHASE STRUCTURE BECAME NITROGEN-BEARING STEEL OF C-N-CR SISTEM**

*Slobodsky P.A., Yeliseyev E.A., Alekseeva M.S., Dulnev K. V.*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Abstract.** This work is devoted to research of structure, phase structure and mechanical characteristics of structural steel of C-N-Cr system after different modes thermal processing.*

***Keywords:** research structures, constructional nitrogen-bearing constructional became, method electron translucent microscopy, rentgenostrukturny analysis*

## Введение

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам, устойчивым к ударно-волновым воздействиям, является снижение веса конструкции при сохранении высокой прочности и твердости. В настоящее время в России для защиты от ударно-волнового воздействия применяют материалы с пределом прочности  $\sigma_B = 1670$  МПа и твердостью 50 HRC. Известно, что в мировой практике для работы в условиях ударно-волнового нагружения применяют стали, с пределом прочности  $\sigma_B = 1450-1750$  МПа, твердостью 50-55 HRC. Применение более высокопрочных и высокотвердых сталей дает возможность уменьшить толщину листа и, таким образом, снизить общий вес конструкции.

Однако материалы с увеличенными показателями прочности и твердости обладают недостаточной вязкостью и имеют предел прочности  $\sigma_B = 2000$  МПа и ударную вязкость  $KCV-40^{\circ}C = 12$  Дж/см<sup>2</sup>).

Отечественный и зарубежный опыт применения высокопрочных конструкционных сталей показывает, что существующие марки сталей не обеспечивают оптимальное сочетание физико-механических свойств при экономном легировании. Для заданного уровня прочности необходимо подбирать определенное соотношение легирующих элементов, углерода и азота, а также способы металлургического передела и режимы упрочняющей термообработки.

Основным материалом, работающим в условиях сопротивления высокоскоростным контактно-деформационным нагрузкам является низколегированная среднеуглеродистая, азотосодержащая сталь мартенситного класса, содержащая в сумме до 5% легирующих элементов (хрома, марганца, кремния, никеля, молибдена и др.), подвергнутая различным режимам термической обработки для реализации установленных требований по прочности, пластичности и высоким показателям сопротивления высокоскоростным контактно-

деформационным нагрузкам. Однако в конструкционных сталях обеспечение высоких прочностных характеристик приводит к снижению характеристик пластичности и не всегда обеспечивает высокое сопротивление контактно-деформационным нагрузкам.

Типичными элементами внедрения в сплавах на основе железа являются азот и углерод. Однако следует отметить, что влияние азота как легирующего элемента отличается от влияния углерода. В результате выделения карбидов хрома углерод упрочняет аустенит, но снижает его стойкость к коррозии. Азот также вносит свой вклад в упрочнение аустенита, но повышает его термическую стабильность, имеет меньшие размеры ионов и большую растворимость в  $\gamma$  – и  $\alpha$  – фазах. Кристаллические решетки аустенита и нитридов подобны. Атомы азота в нитридах занимают октаэдрические пустоты и их ближайшее окружение аналогично окружению атомов азота в аустените. В результате формируются нитриды меньшего размера, снижается поверхностная энергия, увеличивается упрочняющий эффект с одновременным повышением прочности и коррозионной стойкости аустенита [1-4]. Азот, в отличие от углерода, приводит к уменьшению энергии дефекта упаковки, т.е. расщипляет дислокации. Расщепление дислокаций приводит к сильному взаимодействию их с атомами азота и снижению подвижности дислокаций, следствием чего являются высокие показатели коэффициента деформационного упрочнения, сопротивление износу и релаксационной стойкости азотистого аустенита. Отмеченные факторы обуславливают высокую термическую стабильность азотистого аустенита и тем самым дают возможность получения гомогенного твердого раствора с высоким содержанием азота и достаточно высокой прочностью без выделения избыточных фаз [1-4].

Азот в сталь вводится с целью частичной замены углерода для увеличения вязкости материала без существенной потери твердости и

прочностных характеристик, никель – для пластичности и вязкости, ванадий – для измельчения зерна, кремний и марганец – для твердорастворного упрочнения, молибден и хром – для карбонитридного упрочнения. Кроме того, хром способствует получению мартенситной структуры после закалки.

Легирование сталей азотом сопряжено с трудностью получения плотного слитка, без пор и раковин, вызываемых снижением растворимости азота при кристаллизации стали. При кристаллизации железа растворимость азота уменьшается более чем в три раза (от 0,05 до 0,013% N). Химический состав стали решающим образом влияет на количество азота, способное раствориться в металле.

Целью данной работы является исследование структуры, фазового состава и механических характеристик конструкционной стали системы C-N-Cr после различных режимов термической обработки.

### **Методики и материалы**

Для исследований была выбрана азотосодержащая сталь системы C-N-Cr с дополнительным введением легирующих элементов, таких как никель, кремний, молибден, марганец и ванадий в количестве не более 1,5-2,0 % каждого, после термической обработки закалки и отпуска: диапазон закалочных температур 950 °C – 1080 °C, диапазон температур отпуска 200 °C – 220 °C.

Исследование микроструктуры термообработанных образцов проводили методом оптической микроскопии на металлографическом микроскопе. Для получения изображений применяли цифровую камеру.

Съёмку для рентгенофазового анализа (РФА) проводили на дифрактометре в монохроматическом Cu – K $\alpha$  излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), в диапазоне 20–100°/2 $\theta$ , с шагом  $\Delta 2\theta = 0.016^\circ$  и выдержкой 40 с, в геометрии Брегга - Brentano. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы и структурной базы данных

PDF – 2. Обработка дифракционных данных проведена по методу Ритвельда, в котором заложена возможность анализа зависимости ширины пика от угла рассеяния и вклада в ширину линий от микродеформаций кристаллической решетки и от средних размеров когерентно рассеивающих кристаллов. Для мартенситной фазы рассчитаны периоды решетки, размер областей когерентного рассеяния ( $D$ ), микроискажения ( $\epsilon$ ), а также степень тетрагональности ( $c/a$ ).

Фазовый анализ, морфологию и характер выделений фаз изучали дифракционным методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для исследования локального химического состава микроскоп оснащен энергодисперсионным анализатором с энергетическим разрешением 122 эВ и локальностью 2нм.

Твердость определяли на твердомере методом Роквелла по ГОСТ 9013-59.

Оценку ударной вязкости проводили по ГОСТ 9454-78.

### **Исследования**

Исследования структуры проведенные методом оптической микроскопии, методом рентгенофазового анализа и электронной просвечивающей микроскопии показали, что микроструктура высокопрочной экономнолегированной конструкционной стали системы С-N-Cr после термической обработки состоит из мартенсита различной морфологии, небольшого количества остаточного аустенита и мелкодисперсных нитридных выделений, рисунок 1.

Мартенситная структура, а также структура, состоящая из мартенсита и мелкодисперсных нитридных выделений, способствует повышению твердости, не снижая значения ударной вязкости, таблица 1.

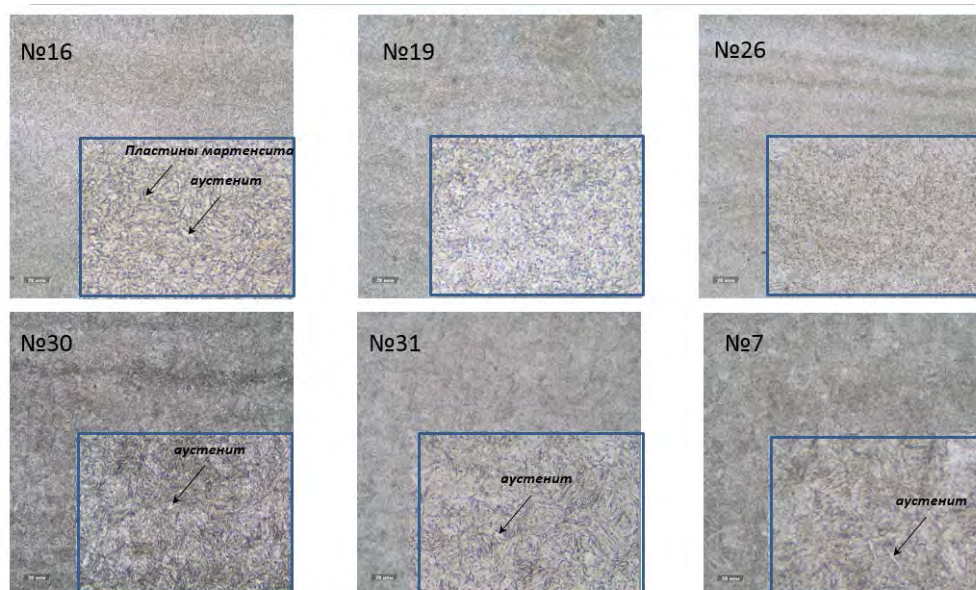


Рисунок 1 микроструктура сплава системы С – N –Cr после проведения термической обработки по режимам Т1- Т6

Таблица 1

Результаты испытаний на ударную вязкость и оценка твердости

№	С	N	Режимы Термической Обработки	Ударная вязкость КСУ (Дж/см <sup>2</sup> )	Твердость HRC
26	0.16	0.15	(Т1)	30	52,5
30	0.21	0.15	(Т2)	35	52,0
31	0.12	0.17	(Т3)	27	52,0
7	0.25	0.17	(Т4)	32	51,5
16	0.17	0.16	(Т5)	27	52,5
19	0.24	0.17	(Т6)	27	52,0

Анализ результатов по определению твердости и ударной вязкости материала системы легирования С-Сr-N показал, что с ростом содержания углерода уровень твердости и ударной вязкости практически не изменяется, (таблица 1).

На первом этапе изучение фазового состава стали системы легирования С-Сr-N, был проведен теоретический расчет с применением специального программного обеспечения и термодинамических баз

данных. На основе химического состава исследуемых сталей были построены диаграммы фазового равновесия, рисунок 2.

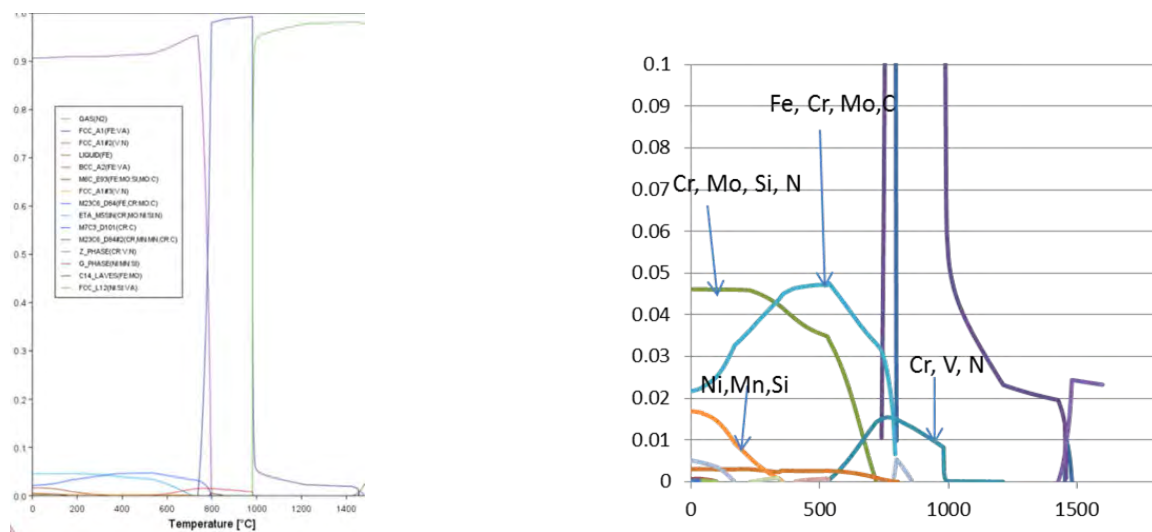


Рисунок 2 Пример расчета фазового состава сплава системы C – N –Cr проведен с применением специализированного программного обеспечения

Расчеты показали, что основными фазами в материале должны являться мартенсит, аустенит, а также карбиды и нитриды в состав которых входят легирующие элементы такие как Cr, Mo, Si, Fe, V.

Для подтверждения расчетных данных фазовый состав был определен методами РФА и ПЭМ. По результатам РФА основной фазой с дифракционными линиями наибольшей интенсивности во всех исследуемых образцах является мартенсит, дополнительно были обнаружены слабые, но отчетливые рефлексии аустенита и нитридов  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ , CrN. Количественный фазовый анализ показал, что доля остаточного аустенита не превышает 5 мас. %, рисунок 3.

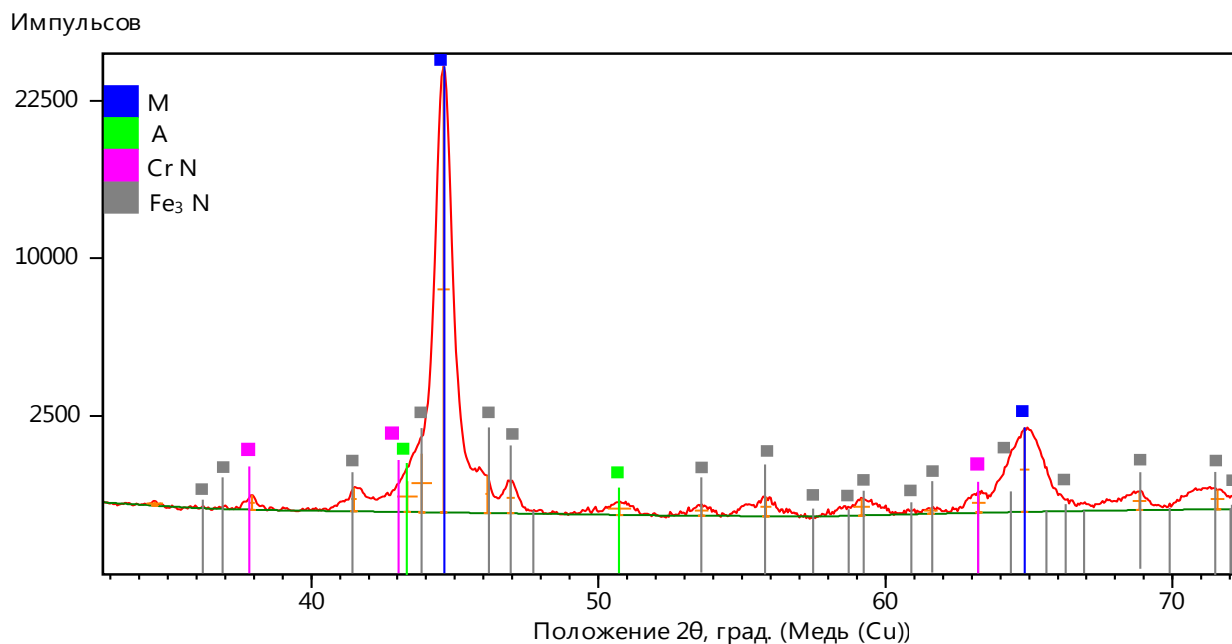


Рисунок 3 - Дифрактограмма сплава системы С – N –Cr после ТО (логарифмическая шкала интенсивности).

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа сплава системы С – N –Cr после термической обработки

№	С, %	N, %	Периоды решетки мартенсита, А <sup>0</sup>		ОКР, нм	ε, %
			а	с		
31	0,12	0,17	2,8614	2,8868	50,74	0,385
7	0,25	0,17	2,8663	2,8849	48,35	0,398
16	0,17	0,16	2,8616	2,8874	46,37	0,363
26	0,16	0,15	2,8641	2,8872	46,24	0,346
30	0,21	0,15	2,8606	2,8832	52,99	0,369
19	0,24	0,17	2,8616	2,8834	48,96	0,362

Данные по микродеформации решетки мартенсита ( $\epsilon$ ) показали, (таблица 2), что при одинаковом содержании азота и при большем содержании углерода (образцы 7, 16 и образцы 19, 26) микродеформация кристаллической решетки выше, что свидетельствует о большем вкладе углерода в искажение решетки мартенсита, чем азота.

Методами рентгенооструктурного анализа определены кристаллографические параметры мартенсита, методом полнопрофильного анализа рассчитаны ОКР, которые соответствуют ширине пластин мартенсита, методом просвечивающей электронной микроскопии проведена оценка ширины пластин. Мартенситные пластины имеют различную ширину, (рисунок 3), которая коррелирует с показателем микродеформаций, выявленных рентгеновским методом и варьируется от 50 до 70 нм.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяли для изучения морфологии, распределения и элементного состава фаз. Установлено, что в сплаве присутствуют нитриды Cr, V, Al и силициды Mo (преимущественно в образце №19), кроме того в образце с содержанием C 0,25%, N 0,17% отмечается дисперсный распад с образованием частиц нитридов размером 3-5 нм.

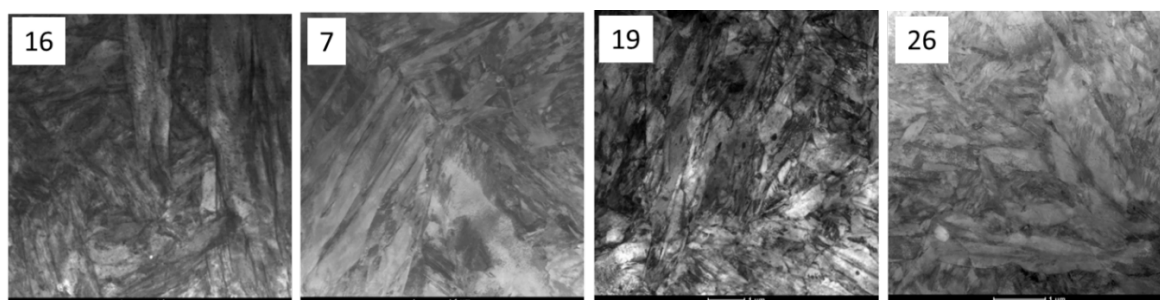
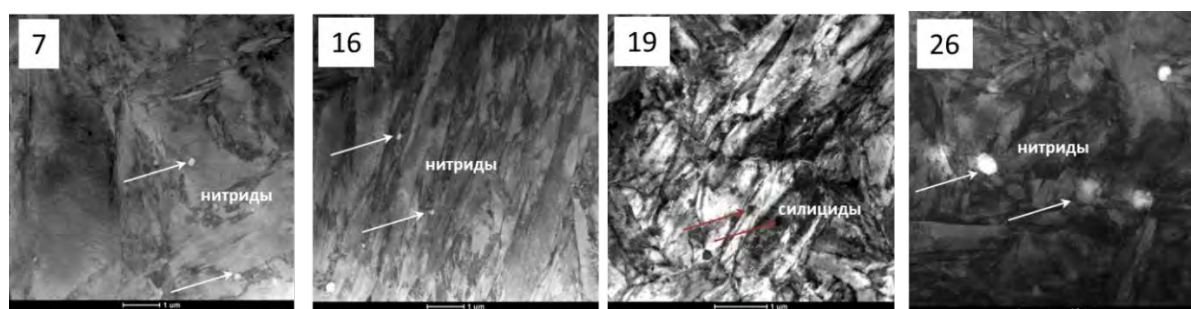
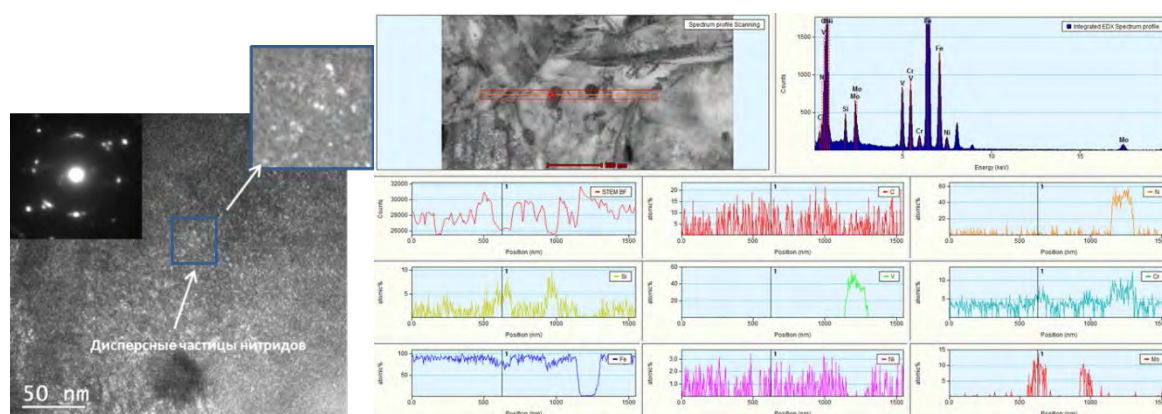


Рисунок 3 - Ширина мартенситных пластин сплава системы C – N –Cr после термической обработки по режимам T1, T4, T5 и T6, соответственно

Так же, на снимках структуры сплава системы С-N-Cr, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, наблюдаются пакеты мартенсита, состоящие из пластин, имеющих несколько кристаллографически эквивалентных ориентировок в базовом зерне. Визуальная оценка размеров пластин мартенсита позволяет разделить представленные на слайде снимки на две группы (7, 16) и (19, 26), что согласуется с данными РСА.



а



б

в

Рисунок 4 - Структура образца сплава системы С – N –Cr после термической обработки при режимах T1, T4, T5 и T6, соответственно: а) пакеты мартенсита; б) профили распределения легирующих элементов вдоль линий, пересекающих частицы фаз.

Методами ПЭМ показано, (рисунок 4 а) что в сплаве присутствуют нитриды легирующих элементов таких как Cr, V, Al и силициды Mo

(преимущественно в образце №19), кроме того в образце с содержанием С 0.25%, N 0.17% отмечается дисперсный распад с образованием частиц нитридов размером 3-5нм, (рисунок 4 б).

Относительно крупные (от 50 нм) частицы нитридов и силицидов были идентифицированы с применением локального энергодисперсионного анализа, (рисунок 4 в). Частицы нитридов, образованные в результате дисперсного распада твердого раствора, размер которых не превышает 5нм, выявлялись с применением темнопольных методов в рефлексах, положение которых на картине дифракции соответствует межплоскостным

### Выводы

1. Теоретический расчет с применением специального программного обеспечения показал, что основными фазами в материале должны являться мартенсит, аустенит, а также карбиды и нитриды в состав которых входят Cr, Mo, Si, Fe, V.
2. Методами РСА и ПЭМ установлено, что фазовый состав исследуемой стали системы легирования С – N – Cr представлен мартенситом, остаточным аустенитом в количестве 5 – 7 мас. %, нитридами и силицидами.
3. Элементный анализ, проведенный методом ПЭМ показал, что в термообработанном состоянии по режимам Т1 – Т6 присутствуют нитриды на основе Cr, V, Al и силициды Mo .
4. Выявленная мартенситная структура имеет пластинчатую морфологию. Ширина мартенситных пластин варьируется от 50 до 70 нм. Данные по толщине пластин определены методами РСА и ПЭМ и не противоречат друг другу.

5. Значения твердости и ударной вязкости с изменением содержания С и N, при различных режимах термообработок меняются незначительно

### Список литературы

1. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. «Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства» Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. №3. .173-187.
2. Gavriluk V. G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels. In: Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006, pp.3-12.
3. Gavriluk V. G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels plasticity and brittleness In: Proceedings of the 11<sup>th</sup> Int Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012), Chennai, India VRK Printing House, 2013, pp. 23030.
4. Gavriluk V. G., Berns H. High Nitrogen Steels. Berlin: Springer Verlag, 1999, 378 p.

УДК 677.076

## ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТОВ ПРОШИВНЫХ В УСЛОВИЯХ СЖАТИЯ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

*Медведев А.В.*

*АО «НПО Стеклопластик»*

*Москва, Россия*

*24091955@mail.ru*

***Аннотация.** Проведены исследования механических свойств волокнистых матов из штапельных кварцевых волокон при комнатной температуре  $23\pm 2$  °С и после термического воздействия в диапазоне температур от 500 до 800 °С.*

***Ключевые слова:** теплозащита, маты прошивные, волокнистые маты, штапельные кварцевые волокна.*

## STUDIES OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF SEWING MATS UNDER COMPRESSION CONDITIONS AFTER THERMAL EXPOSURE

*Medvedev A. V.*

*JSC NPO Stekloplastik*

*Moscow, Russia*

*24091955@mail.ru*

***Abstract.** The mechanical properties of fibrous mats made of staple quartz fibers have been studied at room temperature of  $23\pm 2$  °С and after thermal exposure to temperatures in the range from 500 to 800 °С.*

***Keywords:** thermal protection, stitching mats, fibrous mats, staple quartz fibers.*

## 1. Введение

Гибкая теплозащита и изоляции из прошивных матов на основе многослойных волокнистых матов низкой плотности из кварцевых штапельных волокон отечественного производства востребована для тепловой защиты металлургического и энергетического оборудования в диапазоне температур от 500 до 800 °С. Маты прошивные представляют собой волокнистый мат облицованный с двух сторон тканью и прошитый нитью. Прошивка матов осуществляется на швейных машинах промышленного назначения. Основным элементом прошивного мата является наполнитель в виде волокнистого мата, получаемого по технологии производства нетканых материалов.

При проектировании волокнистых матов необходимо использовать комплексную оценку свойств, позволяющую прогнозировать поведение материала в условиях производства и эксплуатации. В процессе производства и эксплуатации волокнистые маты подвергаются многократной деформации сжатия, а в процессе эксплуатации термическому воздействию [1, 2, 3]. В связи с этим необходимо исследовать механические свойства матов прошивных в условиях деформации сжатия после термического воздействия в диапазоне эксплуатационных температур.

Целью работы является исследование механических свойств матов прошивных в условиях деформации сжатия после термического воздействия в диапазоне температур от 500 до 800 °С.

Механические свойства волокнистых матов при сжатии — это характеристики, которые показывают, как материал реагирует на нагрузку при сжатии и включают:

- прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации;
- сжимаемость.

## 2. Материалы и методы.

В образцах, подготовленных для проведения теплофизических испытаний, верхний и нижний слой – ткань кремнеземная марки КТ-11-ТО, волокнистый мат – многослойный нетканый холстик из кварцевого штапельного волокна, прошивная нить – кремнеземная крученая нить марки К11С6-180. Схематическое изображение мата прошивного представлено на рисунке 1.

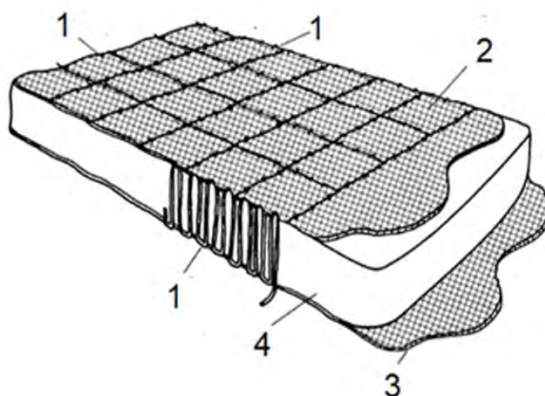


Рисунок 1. Схематическое изображение мата прошивного  
1 – прошивная нить; 2 – верхний слой ткани; 3 – нижний слой ткани;  
4 – волокнистый мат

Фотография образца мата прошивного представлена на рисунке 2.



Рисунок 2. Фотография образца мата прошивного

Количество образцов равно пяти для каждого эксперимента. Размер образцов 100x100 мм. Описание образцов и температура нагрева представлены в таблице 1.

Таблица 1. Описание образцов и температура нагрева

№ эксп.	Температура нагрева, °С	Толщина <sup>1</sup> , мм	Толщина <sup>2</sup> , мм	Плотность волокнистого мата, кг/м <sup>3</sup>	Плотность мата прошивного, кг/м <sup>3</sup>
1	без нагрева	8	4,88	50,19	122,11
2	500	8	4,42	51,46	123,95
3	600	8	4,54	52,96	125,45
4	700	8	4,41	51,21	123,36
5	800	8	4,56	49,75	122,25
<sup>1</sup> После формирования без сжимающей нагрузки					
<sup>2</sup> Под сжимающей удельной нагрузкой 20 кПа					

Нагрев образцов проводился в муфельном шкафу методом термоудара, при котором образцы помещались в муфельный шкаф, нагретый до заданной температуры в диапазоне, равным от 500 до 800 °С с шагом 100 °С и выдержкой шестьдесят минут. После выдержки в течении заданного времени образцы извлекались из шкафа и охлаждались на воздухе. Исследование механических свойств матов прошивных после термического воздействия проводилось по методике, представленной в стандарте [4]. Толщина образцов осуществлялась на толщиномере МТ-026 с удельным давлением 20 кПа и 100 кПа. Прибор МТ-026 позволяет измерять толщину с точностью до трех знаков после запятой. Результаты измерения толщины образцов округлялась до двух знаков после запятой. По результатам измерений строилась зависимость толщины образцов от удельной нагрузки (рисунок 3). По полученным уравнениям аппроксимации определялась удельная нагрузка, соответствующая 10% линейной деформации.

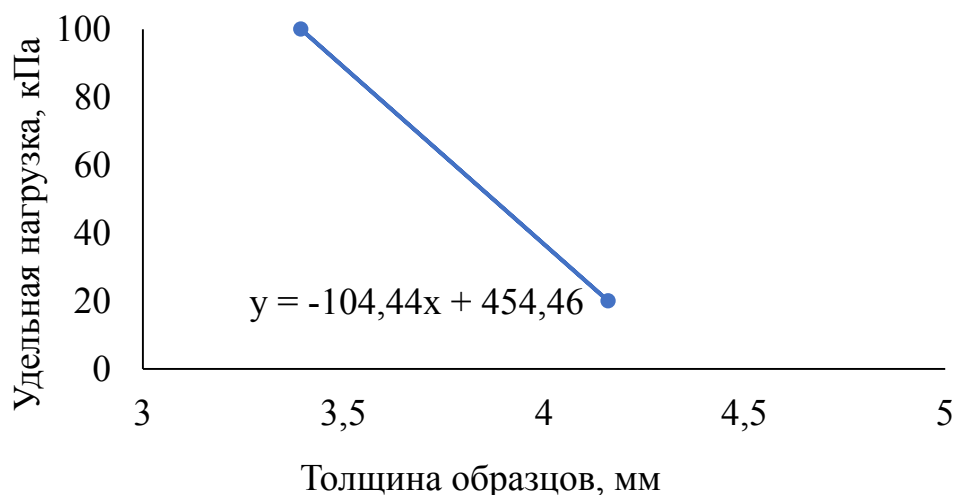


Рисунок 3. Зависимость толщины образца от удельной нагрузки

### 3. Результаты и обсуждения

Прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации характеризует способность материала противостоять сжимающему усилию, при котором его толщина уменьшается на 10%. Это значение показывает, какое усилие необходимо приложить, чтобы вызвать данную деформацию. Сущность метода испытаний заключается в измерении значения сжимающих усилий, вызывающих деформацию образца по толщине на 10%. Прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации  $\sigma_{10}$  вычисляют по формуле:

$$\sigma_{10} = \frac{P}{lb} \quad (1)$$

где  $P$  — усилие при 10 %-ной линейной деформации, Н;

$l$  — длина образца, мм;

$b$  — ширина образца, мм.

В таблице 2 представлена прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации образцов матов прошивных.

Таблица 2. Прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации

Номер эксперимента	1*	2	3	4	5
Температура нагрева образцов, °С	-	500	600	700	800
$\sigma_{10}$ , МПа	0,064	0,067	0,068	0,068	0,067
* Без нагрева					

Исходя из назначения разработанный материал наиболее близок к гидрофобизированному иглопробивному нетканому полотну из синтетических волокон марки АТМ-15ПК [5]. Одним из недостатков указанного материала является то, что синтетические волокна фенилон и терлон имеют температуру стеклования до 400 °С, при переходе через которую значительно снижаются эксплуатационные свойства. Прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации матов АТМ-15ПК равна 0,033 МПа [6], что в два меньше, чем аналогичное значение матов из кварцевых штапельных волокон.

Сжимаемость — это степень изменения толщины мата под удельной нагрузкой. Этот показатель требует учёта при расчёте нагрузок, действующих в условиях производства и эксплуатации. Сущность метода заключается в измерении величины относительного сжатия образца изделия при воздействии сжимающей удельной нагрузки [4]. Сжимаемость  $C_{ж}$  в процентах вычисляют по формуле:

$$C_{ж} = \frac{h-h_1}{h}, \quad (2)$$

где  $h$  – толщина образца под удельной нагрузкой 500 Па, мм;

$h_1$  – толщина образца под нагрузкой 2000 Па, мм.

В таблице 3 представлены параметры и величина сжимаемости матов прошивных

Таблица 3. Величина сжимаемости матов прошивных

Номер эксперимента	1*	2	3	4	5
Температура нагрева образцов, °С	-	500	600	700	800
Сжимаемость, %	4,7	12,1	16,9	17,8	12,3
* Без нагрева					

#### 4. Заключение

Как можно видеть, максимальную прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации и минимальную сжимаемость имеют образцы, не подвергавшиеся термическому воздействию. Прочность на сжатие при 10 %-ной деформации незначительно изменяется при термическом воздействии. Сжимаемость возрастает после термического воздействия при 700 °С, затем снижается. По совокупности исследованных механических свойств при сжатии после термического воздействия маты из кварцевых штапельных волокон превышают аналогичные механические свойства матов из синтетических волокон.

#### Список литературы

1. А.А. Струк, А.В. Медведев, К.Э. Разумеев. Исследование деформации и пористости кремнеземных тканей и вязально-прошивных полотен из кремнеземных тканей в условиях деформации сжатия/ А.А. Струк, А.В. Медведев, К.Э. Разумеев//Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2024, №4. DOI: 10.46418/0021-3489\_2024\_68\_04\_18.

2. Медведев А.В., М.Я. Гофин. Прошивные маты из кварцевых материалов низкой плотности/ А.В. Медведев, М.Я. Гофин// Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2024, №4. DOI: 10.46418/0021-3489\_2024\_68\_04\_20.

3. Two-dimensional Aerodynamic Loads of Thermal Protection System Considering Different Widths of the Strain Isolation Pad. To cite this article: Yupeng Feng et al 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 626 012008

4. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. Введен в действие с 01.04.1996 г. Переиздан в декабре 2001 г. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 35 с.

5. Гофин, М. Я. Жаростойкие и теплозащитные конструкции многоразовых аэрокосмических аппаратов / М. Я. Гофин – М.: 2003 (АООТ Твер. полигр. комб.). – 671 с.

6. Авиационные материалы: Справочник в 12-ти томах – 7-е изд. перераб. и доп. Том 9./Под общ. Ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2011. – 176 с.

УДК 53.09: 620.22

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПРИ МЕЖСЛОЙНОМ СДВИГЕ

*Двирная Е.В., Вешкин Е.А., Корниенко Г.В., Старцев О.В.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Аннотация.** *Проведены испытания стеклопластиков (СП) на межслойный сдвиг с разной скоростью нагружения. На основе результатов испытаний посредством термоактивационного анализа (ТАА) выполнена оценка изменения долговечности стеклопластиков с разным типом связующего и стекловолокна в результате влагонасыщения.*

**Ключевые слова:** *стеклопластик, долговечность, прочность на межслойный сдвиг, влагонасыщение.*

## STUDY OF THE EFFECT OF GLASS FIBER-REINFORCED POLYMERS ON INTERLAMINAR SHEAR STRENGTH AND DURABILITY

*Dvirnaya E.V., Veshkin E.A., Kornienko G.V., Startsev O.V.*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Abstract.** *Glass fiber-reinforced polymers (GFRPs) were tested for interlaminar shear strength with different strain rates. Based on the test results, thermal activation analysis (TAA) was used to evaluate changes in the durability of GFRPs with different types of polymer matrix and glass fiber as a result of moisture saturation.*

**Keywords:** *glass fiber-reinforced polymer, durability, interlaminar shear strength, moisture saturation.*

## Введение

Современный этап развития материаловедения характеризуется стремительным переходом от традиционных изотропных материалов к высокоэффективным полимерным композиционным материалам (ПКМ). Благодаря уникальному сочетанию малого удельного веса, высокой удельной прочности и коррозионной стойкости, ПКМ стали ключевыми материалами в авиационной промышленности [1, 2]. В последнее время фокус научных исследований сместился в сторону создания материалов, способных сохранять эксплуатационные характеристики в условиях экстремальных внешних воздействий. Такое положение подтверждается рядом исследований, посвящённых разработке ПКМ для авиации и аэрокосмических применений [3, 4].

Переходя от общих тенденций к конкретным аспектам механических свойств, важно рассмотреть роль как наполнителя, который влияет на прочность, жесткость, твердость, ударную вязкость и трещиностойкость и износостойкость ПКМ [5], так и полимерной матрицы, так как она во многом определяет диапазон эксплуатационных характеристик, эксплуатационную надежность и долговечность ПКМ под нагрузками.

Для авиации особенно критичны такие механические параметры, как модуль упругости, предел прочности при растяжении, изгибе и сжатии, усталостная долговечность и ударная вязкость. Эти параметры определяют способность материала выдерживать эксплуатационные нагрузки при изменениях температуры, влажности и длительных циклических воздействиях. Современные исследования показывают, что улучшение этих характеристик связано как с оптимизацией структуры и типа армирующих волокон, так и с выбором типа матрицы и технологией ее

переработки [6]. Одной из ключевых задач исследований является моделирование и экспериментальная оценка связи структуры ПКМ с его механическим поведением, особенно в условиях воздействия климатических факторов и эксплуатационных дефектов, таких как трещины или неполное пропитывание матрицы [7].

Одним из наиболее значимых эксплуатационных факторов, влияющих на механические свойства ПКМ, является влага, особенно когда материал экспонируется в условиях переменной влажности и температуры. Влияние влаги проявляется в виде пластификации матрицы, ослабления сцепления между волокнами и матрицей и снижения модуля упругости [8].

В работе [9] по старению композитов из стекловолокна с разными терморезактивными матрицами (эпоксидная, винилэфирная, полиэфирная) и армирующими тканями показано, что после воздействия морской воды значительная часть механических характеристик ухудшается. При этом максимальное снижение прочности при растяжении ( $\sigma_t$ ) наблюдалось для эпоксидных композитов – примерно на 43 %, а для полиэфирных — на ~28 % после длительной выдержки в морской воде в условиях повышенной температуры. Это же исследование указывает, на то, что композиты с винилэфирной матрицей в целом показывали более стабильное поведение при длительном морском старении по сравнению с другими двумя типами матриц.

В другом исследовании [10] сравнивали стеклопластиковые композиты с винилэфирной и полиэфирной матрицами, выдержанные до 720 дней в воде при различных температурах. После такого длительного воздействия при 60 °С наблюдалось снижение прочности на растяжение до 33 и 45 % соответственно.

На примере стеклопластиков с эпоксидной и полиуретановой матрицей показано [11], что выдержка в морской воде до 2700 дней при разных температурах вызывает снижение  $\sigma_t$  эпоксидного композита на

6,3 % при 23 °С и на 48,9 % при 65 °С. В то же время для стеклопластика на основе полиуретановой матрицы наблюдалось снижение  $\sigma_t$  на 37,6 % при 23 °С и 63,6 % при 65 °С. Этот пример подтверждает, что прочностная деградация тесно связана с матрицей, особенно при сочетании влажного и термического влияния, тогда как сами стеклянные волокна сравнительно устойчивы.

В обзоре механического поведения стеклопластиковых композитов [12] также указывается, что при погружении в воду до нескольких месяцев усталостная прочность стекловолоконного эпоксидного ПКМ при нагрузке, равной 65 % от предела прочности, снижалась с  $10^7$  до  $10^5$  циклов под действием влаги при 25 °С, что свидетельствует о значительном ускорении усталостного разрушения во влажной среде.

Влияние влаги редко проявляется изолированно. В реальных условиях эксплуатации авиационных и других ответственных конструкций ПКМ подвергаются комплексному воздействию внешних факторов, включая циклические механические нагрузки, температурные колебания, ультрафиолетовое излучение и длительное гигротермическое старение. Совокупность этих воздействий может приводить к накоплению повреждений и ускоренной деградации свойств материала, что делает актуальной задачу оценки не только мгновенных механических характеристик, но и долговечности ПКМ в течение всего срока службы. Аналогично, качество пропитки, уровень пористости и режимы отверждения или термоформования оказывают прямое влияние на долговечность материала, определяя характер зарождения и распространения повреждений. Авиационные ПКМ обладают большим сроком службы, что делает задачу прогнозирования долговечности на ранних этапах эксплуатации или при изготовлении еще более актуальной. Формула Журкова (1) позволяет провести ускоренные испытания (при

различных температурах и скоростях нагружения), а затем экстраполировать результаты на реальные условия эксплуатации.

$$\tau = \nu_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \tau_{max}}{RT}\right). \quad (1)$$

здесь  $U_0$  – начальная энергия активации разрушения (ЭАР),  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент (активационный объём),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\nu_0$  – величина порядка дебаевского периода атомных колебаний [13].

Переход от изучения влияния отдельных механических характеристик при воздействии внешних факторов, таких как влага, к комплексной оценке долговечности ПКМ является логичным и необходимым этапом развития исследований в области композиционных материалов. Поэтому целью нашего исследования является определение долговечности при изготовлении перспективных стеклопластиков на основе разных полимерных связующих и разных типов стекловолокна, а также изучение влияния влаги на срок их службы.

### **Материалы и методы**

В рамках данной работы были исследованы изменения свойств стеклопластиков КМКС в шести разных вариациях состава, параметры изготовления и состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 - параметры изготовления стеклопластика КМКС

№	Шифр образца	Содержание связующего, %	Давление, МПа	Температура, °С	Наполнитель	Связующее
1	СП1.1	38	0,5	180	ТС-8/3-К-ТО	ВСК-14-2м
2	СП1.2	31	0,5	180	ТС-8/3-К-ТО	ВСК-14-4к
3	СП2.1	42	0,5	180	Т-10П-14	ВСК-14-2м
4	СП2.2	38	0,5	180	Т-10П-14	ВСК-14-4к
5	СП3.1	31	0,5	180	Т-15П(П)76	ВСК-14-2м
6	СП3.1	44	0,5	180	Т-15П(П)76	ВСК-14-4к

Испытания на межслойный сдвиг методом короткой балки проводили при монотонном нагружении образцов с постоянной скоростью перемещения в интервале 0,005; 0,05; 0,5; 0,1; 1; 5 мм/мин в исходном и увлажненном состоянии. Образцы ПКМ и условия проведения нагружения соответствуют ГОСТ 32659-2014.

Процесс влагонасыщения осуществлялся в герметичных камерах в течение 50 суток. Образцы размещались на специальных решетчатых подставках над слоем дистиллированной воды, что обеспечивало условия  $95 \pm 5\%$  относительной влажности воздуха. В камерах поддерживалась постоянная температура 60 °С. Данный температурный режим выбран как ускоряющий фактор диффузии. Контроль изменения массы образцов производился методом периодического взвешивания на аналитических весах с точностью до 10 мкг.

### Обсуждение результатов

#### *Термоактивационный анализ*

По результатам испытаний на межслойный сдвиг был проведен термоактивационный анализ. ТАА заключается в получении силовых зависимостей энергии активации разрушения ( $U$ ), которые характеризуют процесс разрушения материала в зависимости от прилагаемой нагрузки,

скорости нагружения и температуры.  $U(\tau_{max})$  представляет собой прямую, вычисляемую по методу наименьших квадратов. Если структура материала не претерпевает изменений, энергия активации разрушения будет линейно зависеть от прилагаемой нагрузки (2):

$$U(\tau_{max}) = U_0 - \gamma \tau_{max} \in RT \ln(\tau_{eq}/v_0) \quad (2)$$

где  $\tau_{eq}$  эквивалентное время разрушения или время испытания до разрушения, с;  $\tau_{max}$  – максимальная или разрушающая нагрузка при межслойном сдвиге, МПа.

Для всех образцов стеклопластиков были построены силовые зависимости в исходном состоянии и после 50 суток увлажнения, представленные на рисунках 1-3.

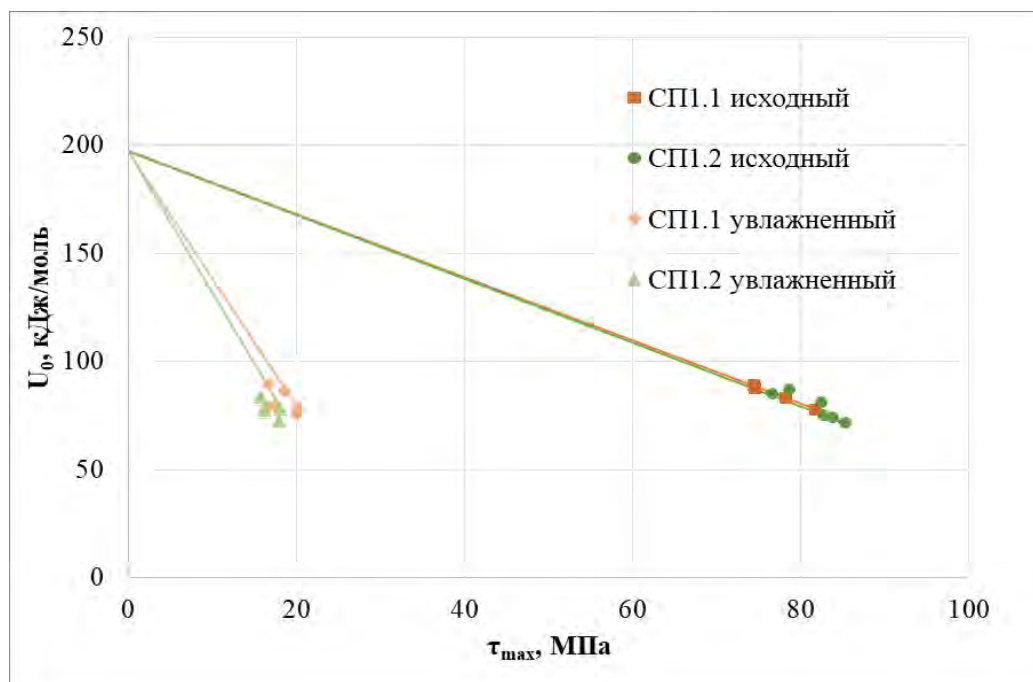


Рисунок 1 - Силовые зависимости ЭАР СП на основе наполнителя ТС-8/3-К-ТО в исходном и увлажненном состоянии при испытаниях на межслойный сдвиг

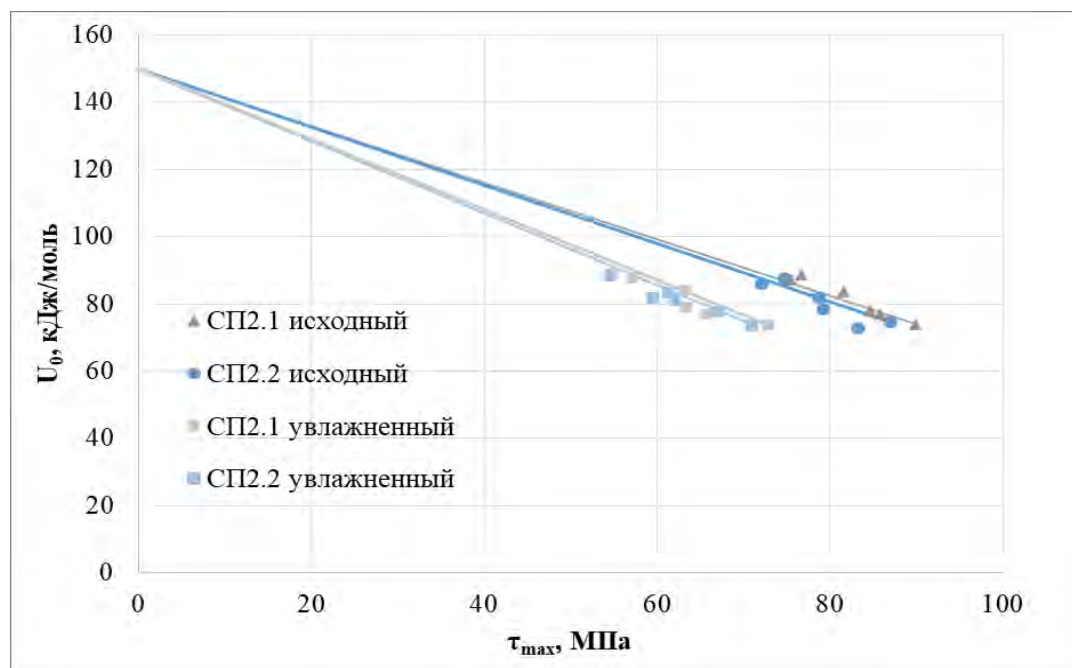


Рисунок 2 - Силовые зависимости ЭАР СП на основе наполнителя Т-10П-14 в исходном и увлажненном состоянии при испытаниях на межслойный сдвиг

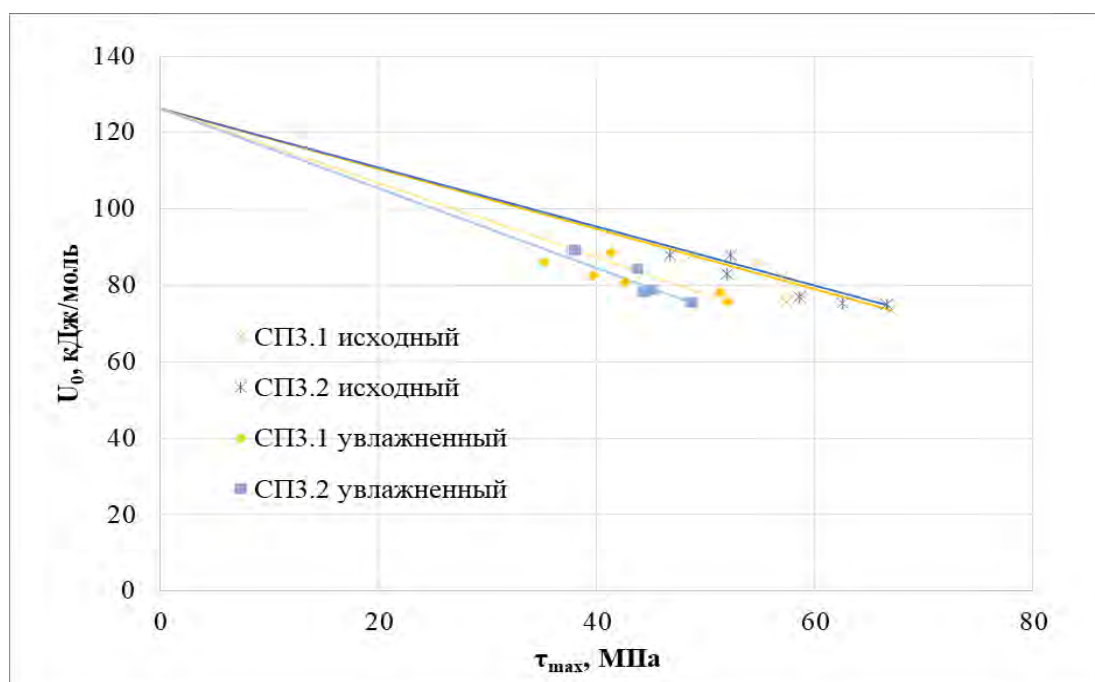


Рисунок 3 — Силовые зависимости ЭАР СП на основе наполнителя Т-15П(П)76 в исходном и увлажненном состоянии при испытаниях на межслойный сдвиг

Для удобства сравнения влияния полимерной матрицы стеклопластики были разделены на 3 группы по типу наполнителя.

Мерой количественной оценки изменения прочностных свойств стеклопластиков, подверженных увлажнению, выбран параметр прочности  $P_{sh}$  (3). Данный показатель не зависит от скорости нагружения и температуры и характеризует состояние структуры материала, являясь обратной величиной структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$ :

$$P_{sh} = \left( \frac{\tau_{max}}{U_0 - U_i} \right) = \frac{1}{\gamma} \quad (3)$$

Также была рассчитана долговечность материала  $\tau$ . Долговечность считали, при заданной температуре равной 298 К и нагрузке  $\tau_{max}$  равной 18 МПа. Значения долговечности и параметра прочности приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметр прочности и долговечность стеклопластика определенные методом ТАА по результатам испытаний на межслойный сдвиг

Материал	СП1.1	СП1.2	СП2.1	СП2.2	СП3.1	СП3.2
$U_0$ , кДж/моль	197	197	150	150	126	126
<b>исходное состояние</b>						
$P_{sh}$ , моль·МПа/кДж	0,684 (±0,003)	0,679 (±0,002)	1,199 (±0,022)	1,138 (±0,41)	1,258 (±0,040)	1,226 (±0,044)
$\tau$ (298 К, 18 МПа)	$3 \cdot 10^9$ (± $2 \cdot 10^8$ ) лет	$3 \cdot 10^9$ (± $9 \cdot 10^7$ ) лет	1340 (±152) лет	910 (±164) лет	50 (±6) сут.	43 (±10) сут.
<b>увлажненное состояние</b>						
$P_{sh}$ , моль·МПа/кДж	0,161 (±0,009)	0,147 (±0,007)	0,921 (±0,029)	0,911 (±0,024)	0,984 (±0,089)	0,978 (±0,052)
$\tau$ (298 К, 18 МПа)	7 (±6) сек.	4 (±4) сек.	220 (±56) лет	200 (±40) лет	11 (±7) сут.	10 (±4) сут.
$w$ , %	1,38 (±0,14)	2,07 (±0,04)	1,02 (±0,02)	1,57 (±0,01)	1,38 (±0,07)	2,25 (±0,14)
$R(P_{sh}(yвл.)/P_{sh}(исх.))$	<b>0,24</b>	<b>0,22</b>	<b>0,77</b>	<b>0,80</b>	<b>0,78</b>	<b>0,80</b>

Для возможности сравнения долговечности стеклопластиков при межслойном сдвиге до и после увлажнения, было решено выбрать расчетную нагрузку 18 МПа, т.к. предел прочности на межслойный сдвиг стеклопластиков состава СП1.1/СП1.2 в некоторых случаях не превышал 18 МПа. При такой нагрузке некоторые образцы в увлажненном состоянии способны выдержать лишь несколько секунд, в тоже время другие образцы в исходном состоянии демонстрируют чрезвычайно высокие значения долговечности более  $10^9$  лет.

В первую очередь важно заметить, что на величину  $U_0$  главным образом влияет природа наполнителя, что находит подтверждение в литературных данных о фундаментальных исследованиях долговечности материалов [13,14]. В исходном состоянии оценить влияние полимерной матрицы достаточно сложно, так как значения долговечности и параметра прочности очень близки. Было выявлено, что наибольшей долговечностью обладает стеклопластик на основе наполнителя ТС-8/3-К-ТО. При заданных условиях (298 К, 18 МПа) долговечность для СП на основе данной ткани превышает значения долговечности для СП на основе Т-10П-14 и Т-15П(П)76 на несколько порядков.

В результате влагонасыщения материалы значительно разделились по стойкости к воздействию влаги. Как видно из полученных данных (таблица 2), наибольшее влияние влага оказала на снижение параметра прочности  $P_{sh}$  стеклопластиков СП1.1/СП1.2 – значение  $R$  ( $P_{sh(увл.)}/P_{sh(исх.)}$ ) не более 0,24. Из результатов ТАА также видно, что несмотря на изначально не высокие значения долговечности в исходном состоянии, стеклопластики СП2.1/СП2.2 и СП3.1/СП3.2 проявляют высокую стойкость к действию влаги, а долговечность для СП1.1/СП1.2 снижается при выбранных условиях (298 К, 18 МПа) с  $10^9$  лет до нескольких секунд. Отдельное внимание вызывает влияние связующего на процент влагонасыщения (таблица 3), что в свою очередь сказывается и на

долговечности. Видно, что в случае связующего ВСК-14-2м (СП1-3.1) влагопоглощение не превышает 1,38 %, в то время как ВСК-14-4к (СП1-3.2) поглощает до 2,25 % влаги. При этом оба связующих эффективнее проявляют стойкость к поглощению влаги в сочетании с волокном Т-10П-14 в случае стеклопластиков СП2.1/СП2.2.

### **Выводы**

Метод ТАА результатов испытаний межслойный сдвиг с разной скоростью нагружения позволил определить такие эксплуатационно важные характеристики материалов как долговечность и термодинамический параметр прочности.

Было выявлено, что в исходном состоянии наибольшая прочность и долговечность наблюдается для стеклопластиков СП1.1/СП1.2. ТАА также показал, что в результате увлажнения оба связующих проявляют наибольшую стойкость в сочетании с наполнителем Т-10П-14.

Метод ТАА продемонстрировал высокую чувствительность прочностных показателей стеклопластиков к влагосодержанию, что указывает на перспективность данного способа изучения термодинамических процессов, описывающих изменение структуры материала в результате воздействия внешних факторов, в том числе влаги.

**Финансирование работы.** *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009, <https://rscf.ru/project/24-19-00009/>.*

### **Список литературы**

1. Старцев, В. О., Антипов, В. В., Славин, А. В., Горбовец, М. А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2

(71). С. 122-144. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.01.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144

2. Колобков А. С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) //Труды ВИАМ. 2020. №. 6-7 (89). С. 38-44. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.01.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44

3. Раскутин А. Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях //Авиационные материалы и технологии. 2017. №. S. С. 349-367. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.01.2025). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367

4. Соловьев В. В., Рычкова А. Д., Неретина А. С. Обоснование выбора материала и технологии изготовления полимерных композиционных материалов //Космические аппараты и технологии. 2025. Т. 9. №. 2. С. 79-86.

5. Ramesh, M., Rajeshkumar, L. N., Srinivasan, N. et al. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: a review //e-Polymers. 2022. V. 22. №. 1. P. 898-916. DOI: 10.1515/epoly-2022-0080/html

6. Fekiač, J. J., Krbata, M., Kohutiar, M. et al. Comprehensive Review: Optimization of Epoxy Composites, Mechanical Properties, & Technological Trends //Polymers. 2025. V. 17. №. 3. P. 271. DOI: 10.3390/polym17030271

7. Лаптев А. Б., Николаев Е. В., Колпачков Е. Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации //Авиационные материалы и технологии. 2018. №. 3 (52). С. 80-88. URL:

<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.01.2025). DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88

8. Gao C., Zhou C. Moisture absorption and cyclic absorption–desorption characters of fibre-reinforced epoxy composites //Journal of materials science. 2019. V. 54. №. 11. P. 8289-8301. DOI: 10.1007/s10853-019-03399-7

9. José-Trujillo E., Rubio-González C., Rodríguez-González J. A. Seawater ageing effect on the mechanical properties of composites with different fiber and matrix types //Journal of Composite Materials. 2019. V. 53. №. 23. P. 3229-3241. DOI: 10.1177/0021998318811514

10. Thomason J., Xypolias G. Hydrothermal ageing of glass fibre reinforced vinyl ester composites: a review //Polymers. 2023. V. 15. №. 4. P. 835. DOI: 10.3390/polym15040835

11. Mourad, A. H. I., Idrisi, A. H., Zahoor, A. et al. Experimental investigation of long-term performance of fiber-reinforced epoxy and polyurethane polymer composites //Polymer Testing. 2024. V. 132. P. 108359. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108359

12. Barreira-Pinto, R., Carneiro, R., Miranda, M., & Guedes, R. M. Polymer-matrix composites: characterising the impact of environmental factors on their lifetime //Materials. 2023. V. 16. №. 11. P. 3913 DOI: 10.3390/ma16113913

13. Regel' V. R. Kinetic theory of strength as a scientific basis for predicting the lifetime of polymers under load //Polymer Mechanics. 1971. V. 7. №. 1. P. 82-93. DOI: 10.1007/BF00856619

14. Петров М. Г., член-корреспондент РАН Лебедев М. П., Старцев О. В., Копырин М. М. Влияние низких температур и влаги на прочностные свойства углепластика // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. С. 62–68. DOI: 10.31857/S2686953521050149

УДК 620.191.7

**ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ПРЯМОГО СКАНИРОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ДОСТОВЕРНЫХ ДАННЫХ О ПРОЦЕССЕ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ\***

*Низина Т.А., Низин Д.Р., Чибулаев И.А., Спириин И.П., Пивкин Н.А.*

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва*

*Саранск, Россия*

*nizinata@yandex.ru*

***Аннотация.** Представлены результаты валидации метода прямого сканирования путём сопоставления с данными спектрофотометрии для ненаполненных эпоксидных полимеров, подвергнутых натурному климатическому старению. Установлена сильная корреляция ( $R^2 > 0,9$ ) между методами для цветовых компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Показано, что калибровка снижает систематическую погрешность метода прямого сканирования до  $\pm 3$  единиц, что подтверждает его применимость для получения больших объёмов обучающих данных при прогнозировании климатической стойкости полимерных покрытий.*

***Ключевые слова:** колориметрические характеристики, полимерные материалы, метод прямого сканирования, спектрофотометрия, климатическое старение.*

**VALIDATION OF THE DIRECT SCANNING METHOD AS A SOURCE OF RELIABLE DATA ON THE NATURAL CLIMATIC AGING PROCESS OF POLYMER COATINGS FOR CONSTRUCTION PURPOSES**

*Nizina T.A., Nizin D.R., Chibulaev, I.A. Spirin I.P., Pivkin N.A.*

*National Research Ogarev Mordovia State University*

*Saransk, Russia*

*nizinata@yandex.ru*

***Abstract.** The results of validation of the direct scanning method by comparison with spectrophotometry data for unfilled epoxy polymers subjected to natural climatic aging are presented. A strong correlation ( $R^2 > 0.9$ ) between the methods for color components  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  was established. It is shown that calibration reduces the systematic error of the direct scanning method to  $\pm 3$  units, which confirms its applicability for obtaining large volumes of training data in predicting the climatic resistance of polymer coatings.*

***Keywords:** colorimetric characteristics, polymer materials, direct scanning method, spectrophotometry, climatic aging.*

## Введение

Процесс натурального климатического старения полимерных материалов представляет собой комплексный процесс, достоверное прогнозирование которого в современных условиях практически невозможно. Лабораторное воспроизведение климатического воздействия не обеспечивает релевантных результатов, а его точное воспроизведение лишает ускоренные испытания главного преимущества – сокращения времени оценки [1, 2].

Одним из возможных подходов к описанию сложных многофакторных зависимостей является использование методов машинного обучения, позволяющих связать комплекс входных параметров (метеорологические данные, свойства материала, исторические и лаг-признаки и т.д.) и изменение эксплуатационных показателей материалов, изделий и конструкций. Однако качественное обучение таких моделей предполагает наличие значительных наборов обучающих данных.

Источники получения значений целевых признаков применительно к решению задач прогнозирования полимерных материалов строительного назначения подразделяются в соответствии с методикой проведения на разрушающие и неразрушающие. Разрушающие методы, как правило,

требуют значительного числа испытательных образцов, поскольку каждый из них обеспечивает получение единственной точки обучающих данных [3]. Неразрушающие методы оказываются предпочтительнее в вопросах получения достаточного объема обучающих данных с позиции трудоемкости и кумулятивного объема информации, извлекаемого из одного образца. В случае полимерных материалов строительного назначения, которые, как правило, применяются в качестве защитно-декоративных покрытий, в качестве обучающих данных, извлекаемых неразрушающим методом, интерес представляют колориметрические характеристики [4, 5].

Для инструментальной оценки колориметрических характеристик полимерных покрытий применяются спектрофотометры (СПФ), обеспечивающие измерение координат цвета в системе CIELAB с использованием стандартных источников освещения (D65) и углов наблюдения ( $10^\circ$ ) в соответствии с требованиями ГОСТ [6]. Типовые модели позволяют получать измерения поверхностей с высокой точностью ( $\Delta E < 0,2$ ), а портативные версии – проводить испытания в том числе за пределами лабораторий. Однако, малые значения апертур приборов, как правило, не превышающие в диаметре 25 мм, в сочетании с высокими регламентируемыми соотношениями площади измеряемого образца к площади измерительной апертуры прибора и незначительным числом измерений (не менее 5 измерений для соотношения обозначенных площадей более 500) [6] явно ограничивают представительность получаемых результатов при оценке крупноформатных поверхностей. Спектрофотометрия также не позволяет фиксировать неоднородность изменения цветовых характеристики покрытий, возникающих в процессе натурального климатического старения – возникновение и развитие локальных дефектов, градиента свойств и т.д.

Авторским коллективом ранее был предложен способ оценки колориметрической составляющей лакокрасочных покрытий на основе изображений, получаемых путем непосредственного сканирования поверхности образцов с помощью планшетного сканера с последующей статистической обработкой и интерпретацией полученных результатов [7, 8]. Данный способ, получивший название «метод прямого сканирования» (МПС), позволяет анализировать всю поверхность исследуемого образца, включая краевые и угловые участки с возможностью последующего углубленного анализа полученных результатов. В зависимости от используемого разрешения, количество одновременно анализируемых точек для одного образца размером 100×100 мм может превышать миллион и более. Вторым важным преимуществом МПС является его доступность, позволяющая получать большие объемы обучающих данных при минимальных вложениях в оборудование и подготовку специалистов.

Цель представленной работы – валидировать метод прямого сканирования путем сопоставления его результатов с данными спектрофотометрии для образцов ненаполненных эпоксидных полимеров.

### **Методика исследования**

Исследуемые образцы изготовлены на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителей Этал-1472, Этал-45М и Этал-45TZ2 (маркировка составов 1472, 45М и 45TZ2 соответственно), включая серию окрашенных составов на основе прозрачного отвердителя Этал-М7 (маркировка состава М7) и красителей синего (М7С), зеленого (М7З), красного (М7К), оранжевого (М7О), белого (М7Б) и черного (М7Ч) цветов. Образцы представляют собой пластины размером 105×105 мм толщиной от 1,5 до 6 мм. Серии образцов по толщине в порядке возрастания обозначены А4, Б4, В4 и Г4, соответственно.

Сканирование выполнялось на планшетном сканере Canon Lide400 с разрешением 1200 dpi при отключенных функциях автоматической коррекции цвета. Полученные RGB-изображения преобразовывались в цветовое пространство CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) через промежуточную систему XYZ для стандартного источника освещения D65 и угла наблюдения  $10^\circ$ . Для устранения краевых эффектов анализировались центральные 75% площади изображения ( $\sim 3700 \times 3700$  пикселей). Эталонные данные получали с помощью спектрофотометра ВУК-Gardner spectro-guide d/8 в цветовом пространстве CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) для стандартного источника освещения D65 и угла наблюдения  $10^\circ$ . Для каждого образца в каждый момент времени осуществлялось три измерения поверхности в различных точках.

Натурное климатическое старение образцов эпоксидных полимеров осуществлялось в умеренно-континентальном климате (г. Саранск) на испытательных стендах лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз НИ МГУ им. Н.П. Огарёва в течение 1 календарного года. Значения снимались методом прямого сканирования и спектрофотометрией с шагом в одну неделю. Сканы поверхностей образцов в контрольном состоянии приведены в таблице 1.

### **Экспериментальная часть**

Кривые плотности распределения значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  в зависимости от способа получения данных приведены на рисунке 1. Для всех рассматриваемых показателей наблюдается мультимодальное распределение, причем со сравнительно близким расположением пиков в зависимости от способа получения данных. Однако, уже сейчас можно утверждать, что МПС считывает темные образцы как более темные, а светлые, напротив, как более светлые, что подтверждается разницей между уровнями мод распределения  $L^*$  (табл. 2).

Сканы поверхностей образцов исследуемых составов\*

Толщина образца	Обозначение состава эпоксидного полимера									
	45TZ 2	45M	M7K	M7O	M73	M7C	M7	M7Б	M7Ч	1472
А4										
Б4										
В4										
Г4										

\* в таблице приведены сканы центральной области исследуемых образцов размером 15×20 мм.

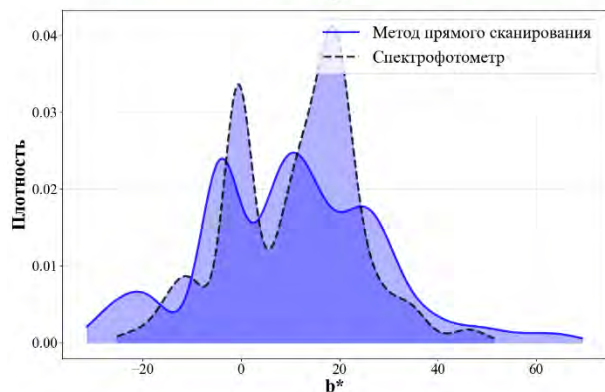
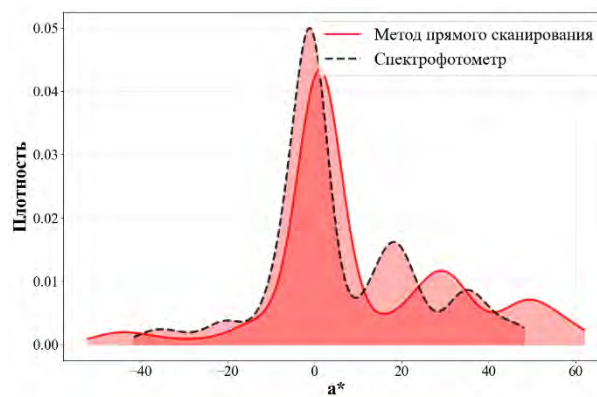
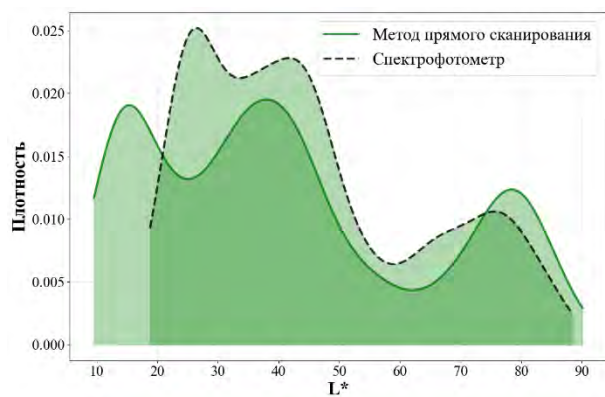


Рисунок 1 – Графики плотности распределения значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  в зависимости от способа получения данных (метод прямого сканирования и спектрофотометр)

Показатель  $a^*$ , описывающий изменение цвета в диапазоне от зеленого к красному, согласно представленному распределению, представляется самым независимым от способа измерения, поскольку наиболее выраженные пики, полученные для сравниваемых способов, практически совпадают друг с другом. В то же время как показатель  $b^*$ , описывающий изменение цвета в диапазоне от синего к желтому, судя по всему, обеспечивает наибольший вклад в вариативность общего цветового различия между результатами, полученными с помощью МПС и спектрофотометра. При этом диапазон варьирования всех компонент цветовой схемы  $Lab^*$ , полученных с помощью спектрофотометра оказывается уже, чем у метода прямого сканирования.

Таблица 2

Расчетные значения мод распределения значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  в зависимости от способа получения данных

Состав	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	МПС	СПФ	МПС	СПФ	МПС	СПФ
45TZ2	37,52	41,35	12,53	13,51	31,76	22,55
	62,82	59,98	30,67	18,78		46,02
45M	16,56	27,61	3,74	1,87	-2,04	0,98
	25,90	48,72	25,49	16,36	40,01	32,49
M7K	32,91	36,52	50,17	34,89	25,77	18,37
	42,72	44,72	59,02	46,49		
M7O	38,12	44,48	7,95	17,88	21,19	20,15
	67,92	64,46	29,03	31,53		
M73	43,77	45,39	-43,28	-34,93	9,17	12,89
	54,17	54,07				
	68,15	67,21				
M7C	24,22	31,49	-14,69	-20,59	-24,21	-22,71
	41,37	43,02	-0,92	-6,48	-19,39	-10,58
M7	77,57	72,46	2,13	-1,10	5,48	8,18
					11,04	15,20
M7Б	78,49	78,09	0,84	-1,96	5,71	9,96
	83,86	83,71			14,03	19,47
M7Ч	14,17	20,61	1,21	-0,23	-3,93	-0,52
		25,12				
1472	14,24	25,37	0,96	-0,50	-5,09	-1,05
					-4,04	-0,73
Полная выборка	15,35	26,40	1,18	-1,18	-21,17	-11,23
	38,00	41,74	29,02	18,12	-3,85	-0,56
	78,39	75,62	49,32	35,09	10,66	18,47

Наличие мультимодальных распределений применительно к составам указывает на влияние толщины образцов на результаты колориметрических исследований, причем различие по толщине имеет место как для значений светлоты, так и компонент цвета  $a^*$  и  $b^*$ .

На рисунке 2 приведены диаграммы рассеяния пар измерений, полученных с помощью спектрофотометра и метода прямого сканирования в различные моменты времени относительно линии равенства  $y=x$ , а также линейная регрессия зависимости между методами. В таблице 3 представлены значения коэффициентов уравнения линейной регрессии и коэффициента детерминации в зависимости от исследуемой цветовой компоненты.

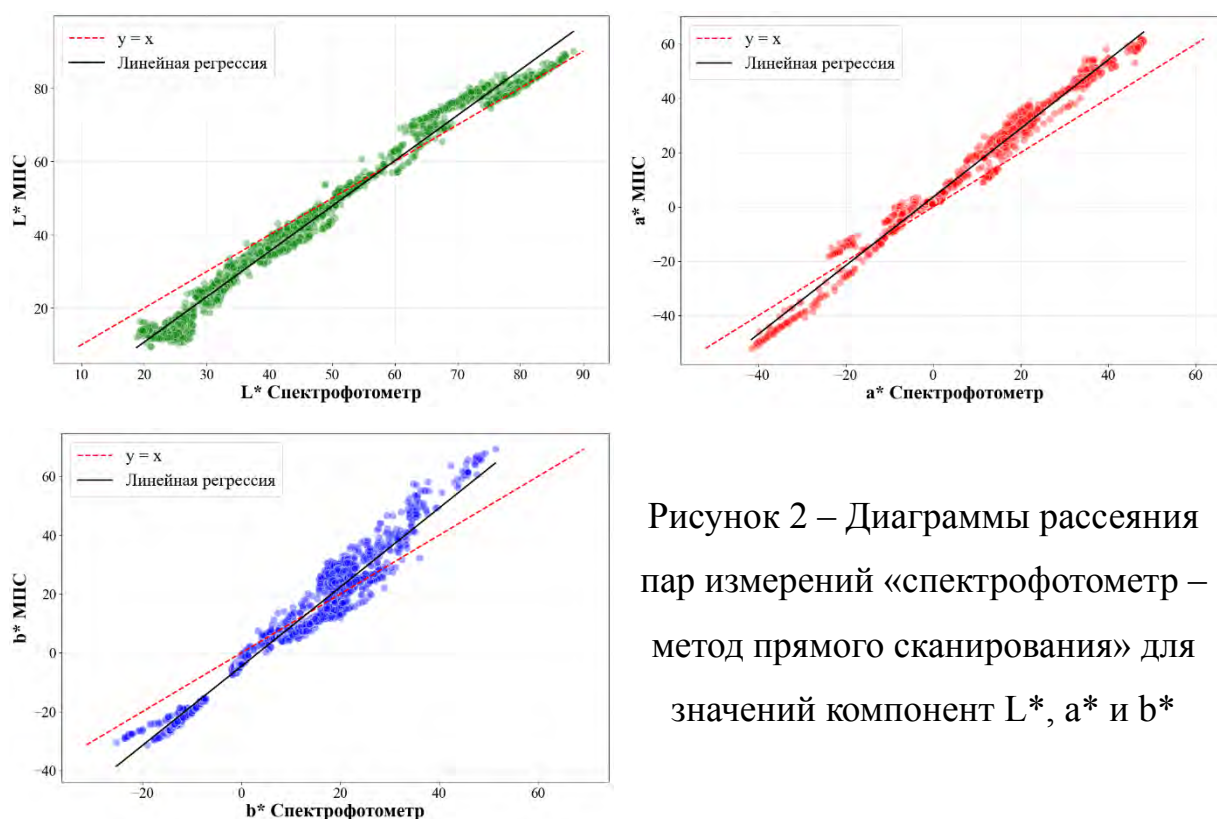


Рисунок 2 – Диаграммы рассеяния пар измерений «спектрофотометр – метод прямого сканирования» для значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения линейной регрессии  $y = kx + b^*$  и коэффициента детерминации для цветовых компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
k	1,237	1,262	1,345
b	-14	3,67	-4,58
$R^2$	0,985	0,983	0,944

\*где  $y$  – значения, полученные с помощью метода прямого сканирования;  $x$  – значения, полученные с помощью спектрофотометра

Полученные значения коэффициента детерминации указывают на сильную связь между результатами, получаемыми с помощью спектрофотометра и метода прямого сканирования. Однако, также очевидно, что непосредственное использование последних без калибровки невозможно.

Важным критерием установления граничных условий использования метода прямого сканирования в качестве альтернативы спектрофотометру является определение систематической и случайной ошибок предсказания, оцениваемых на основе показателей смещения и стандартного отклонения для исследуемых показателей. Графики распределения остатков в зависимости от предсказанных значений исследуемых показателей приведены на рис. 3. Для показателя светлоты  $L^*$  наблюдается выраженная гетероскедастичность – дисперсия остатков достигает минимума для значений в диапазоне 40-60 и увеличивается при смещении как в более темную, так и более светлую области.

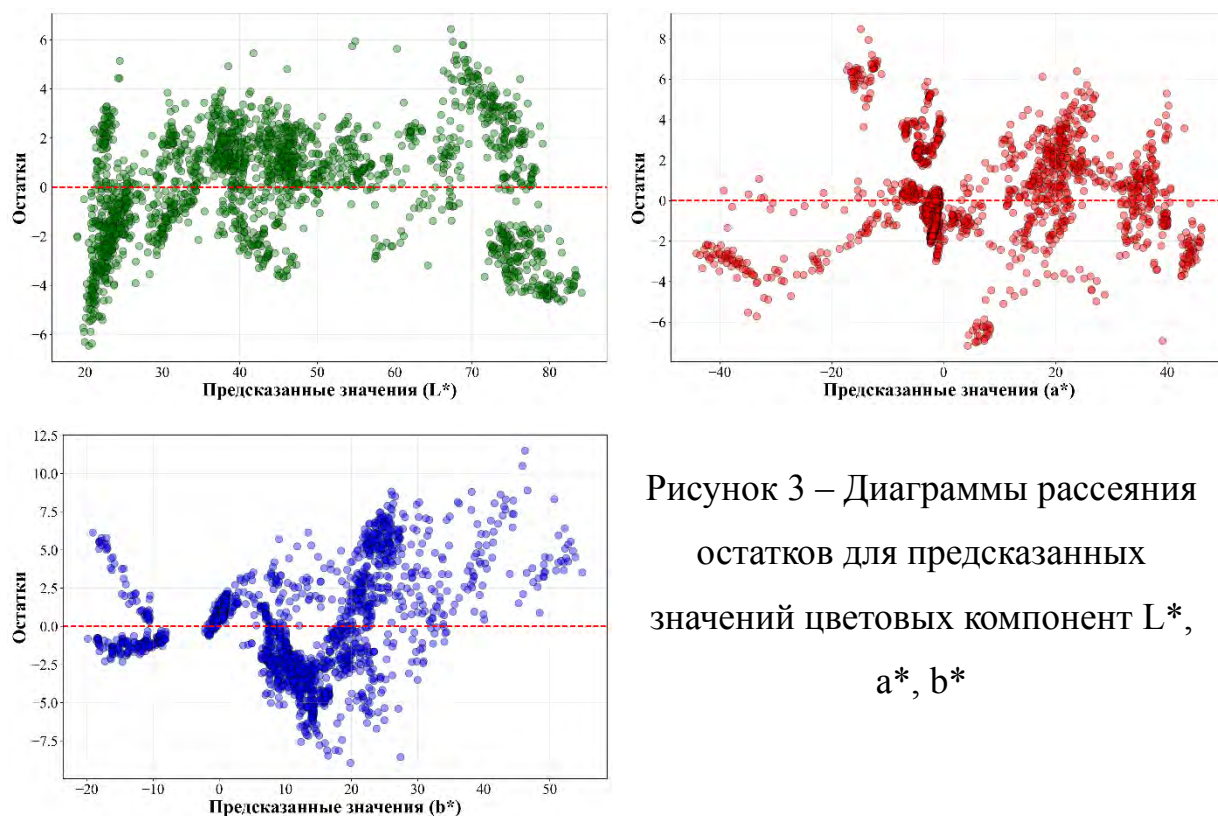


Рисунок 3 – Диаграммы рассеяния остатков для предсказанных значений цветовых компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$

На рисунке 4 приведены значения смещений (как меры систематической погрешности) и среднеквадратичного отклонения остатков (как меры случайной погрешности) метода прямого сканирования относительно спектрофотометра как для исходных данных, так и для данных после калибровки.



калибровки с 1,18 до 3,09 единиц (при одновременном снижении СКО с 0,87 до 1,00).

Показатель  $a^*$ , соответствующий изменению цвета в диапазоне от зеленого к красному, также был существенно скорректирован для всех составов (диапазон после калибровки: от -3,92 до +0,50). Особого внимания при этом заслуживают составы, наиболее приближенные к темной и светлой границе спектра – М7, М7Б, М7С и 1472. Для них наблюдается наименьшее изменение смещения в ходе калибровки, что, в сочетании с кратным снижением для «цветных» составов, может указывать на наличие нелинейной зависимости систематической ошибки метода прямого сканирования от оптических (например, яркости и насыщенности) свойств образца. При этом калибровка приводит к изменению знака смещения для обозначенных составов на противоположный. Наибольшим уровнем систематической ошибки после калибровки в сочетании с увеличением СКО характеризуется состав М7С.

Показатель  $b^*$ , соответствующий изменению цвета в диапазоне от синего к желтому, после калибровки характеризуется наибольшим диапазоном варьирования систематической погрешности по сравнению с другими компонентами цветовой схема Lab\* (от -9,28 до +10,17). Для него также наблюдается существенное улучшение показателей систематической и случайной (через снижение СКО) ошибок после калибровки. Однако, в отличие от показателей  $L^*$  и  $a^*$ , для ряда составов (М7Б, М7К, М7О) сохраняются сравнительно высокие показатели смещения, причем для состава М7О калибровка сопровождается кратным увеличением значения систематической ошибки. Для наиболее темных составов (М7С, 1472) калибровка приводит к изменению знака смещения на противоположный при практической неизменности СКО, в то время как для наиболее светлых составов (М7, М7Б) имеет место ещё и увеличение компоненты случайной ошибки (рис. 4). Всё это подтверждает выдвинутую ранее гипотезу о

наличии нелинейного участка зависимости, на котором метод прямого сканирования демонстрирует для цветных образцов большую систематическую ошибку, чем для темных и светлых образцов.

На рисунке 5 представлены кривые распределения значений разницы между цветовыми различиями, полученными с помощью МПС после калибровки и спектрофотометра для первых 3, 6, 9 и 12 месяцев экспонирования соответственно. В таблице 4 приведены описательные статистики приведенных распределений – выборочное среднее, дисперсия, а также доли наблюдений относительно уровня  $|\Delta E| = 2$ . Уровень  $|\Delta E| = 2$  выбран в качестве критерия оценки в соответствии с минимальным порогом различения цветовых различий человеческим глазом.

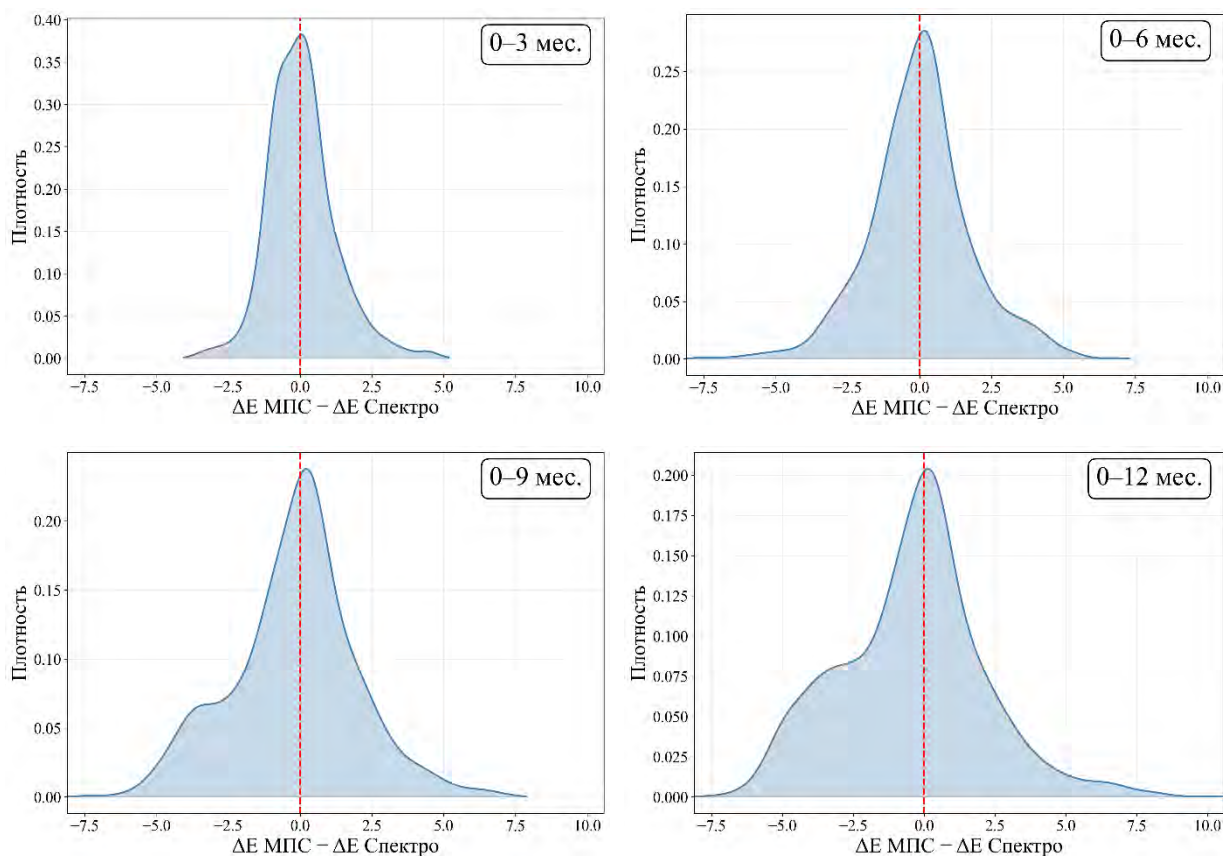


Рисунок 5 – Распределения значений разницы между цветовым различием, полученным с помощью МПС (после калибровки) и спектрофотометра для 3, 6, 9 и 12 месяцев натурального климатического старения в условиях умеренно-континентального климата (г. Саранск)

Таблица 4

Описательные статистики распределений значений разницы цветовых различий между методом МПС и спектрофотометром

Период	Среднее	Дисперсия	$\Delta E < -2, \%$	$\Delta E = -2 \dots 2, \%$	$\Delta E > 2, \%$
0-3 мес.	0,06	1,35	2,3	91,5	6,2
0-6 мес.	0,02	3,16	10,9	77,5	11,6
0-9 мес.	-0,18	4,69	19,1	67,3	13,6
0-12 мес.	-0,41	6,45	25,7	59,8	14,5

Полученные данные указывают на высокую степень адекватности результатов, получаемых с помощью МПС, результатам, получаемым с помощью эталонного метода. Однако, данное утверждение применимо исключительно для ранних этапов климатического старения – порядка 3 календарных месяцев. Впоследствии, доля значений с допустимым значением ошибки неуклонно падает. При этом наибольший рост демонстрирует область отрицательных значений разницы – от 2,3 до 25,7 для временных диапазонов 0-3 и 0-12 мес. соответственно.

В качестве возможных причин накопления значений разницы, выше допустимого уровня следует рассматривать:

- инструментальную ограниченность цветопередачи используемого для получения изображений сканера и постепенную деградацию источника освещения в ходе регулярной непрерывной эксплуатации;

- ограниченную применимость выбранной калибровочной линейной модели для достоверного описания краевых участков распределений всех компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ;

- отмеченную ранее неоднородность распределения цветовых показателей поверхности полимерных материалов и её усиление в процессе климатического старения. И, как следствие, уменьшение релевантности использования показателей выборочного среднего и медианы для описания цветовых характеристик покрытия в целом.

### **Выводы:**

1. Метод прямого сканирования позволяет получать информацию о колориметрической составляющей полимерного материала в высоком разрешении, учитывая тем самым неоднородность изменения цветовых характеристик исследуемых образцов, что практически невозможно сделать с использованием спектрофотометра;

2. Значения, полученные с помощью метода прямого сканирования (представляющие собой выборочное среднее для каждой из компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) и спектрофотометра, могут быть описаны линейной зависимостью с коэффициентом детерминации  $R^2 > 0,94$ ;

3. Данные о цветовой составляющей полимерного материала, получаемые с помощью метода прямого сканирования, вероятно, зависят от источника освещения используемого оборудования. Для сканера Canon Lide400 обозначенное влияние заключается в отклонении от линейной зависимости на участках с наибольшими и наименьшими значениями цветовых компонент  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ;

4. Калибровка (линейное уравнение) значений, полученных с помощью метода прямого сканирования, позволила снизить систематическую (смещение) ошибку с уровня 10÷15 до 0÷5. Для некоторых составов, калибровка приводила к увеличению как систематической, так и случайной ошибки, что указывает на потенциал использования для них индивидуальных калибровочных уравнений;

5. Откалиброванный метод прямого сканирования позволяет с высокой степенью точности ( $|\Delta E| < 2$ ; более 90%) оценивать процесс натурального климатического старения полимерных материалов на ранних этапах экспонирования (до 3 мес.). Увеличение продолжительности климатического старения приводит к многократному увеличению доли ошибок сверх допустимого уровня ( $|\Delta E| < 2$ ; ~60%).

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код (шифр) научной темы FZRS-2026-0003) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва"

### Список литературы

1. Каблов Е.Н., В.О. Старцев, Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. – Москва, 2023. 536 с.
2. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Добрянская О.А., Шведкова Е.В. Методические вопросы проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2010. № 4 (17). С. 28–34.
3. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Спирин И.П. Учет влажностного состояния полимерных материалов при разработке моделей машинного обучения // Строительные материалы. 2024. № 12. С. 43–50. DOI: 10.31659/0585-430X-2024-834-12-43-50
4. Старцев В.О., Коган А.М., Зеленева Т.Ю. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. Часть 1. Влияние длительных сроков экспонирования на цветовые показатели // Труды ВИАМ. 2025. №5 (147). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-99-111.
5. Старцев В.О., Низина Г.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // Труды ВИАМ. 2015. № 12. Ст. 10. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10.
6. ГОСТ Р 71216-2024. Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Измерение цвета. Расчет цветовых различий и индекса метамерии. М.: Изд-во стандартов, 2024. 34 с.

7. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 258 с.

8. Селяев В.П., Низина Т.А., Зубанкова Н.О., Ланкина Ю.А. Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006610820 от 28.02.2006 г. в Роспатенте по заявке №2005613472 от 29.12.2005 г.

УДК 620.193

## **ИЗМЕНЕНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКА ВПС-53/Т-25 ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ**

*Нечаев А.А., Старцев В.О., Павлов М.Р., Гуляев А.И.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** Проведено исследование влияния климатического старения на изменение рельефа поверхности стеклопластика ВПС-53/Т-25. Методом профилометрии изучено изменение параметров шероховатости ( $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_q$ ) после натурных испытаний в условиях умеренного (г. Москва) и умеренно-теплого (г. Геленджик) климата в течение 24 месяцев, а также после лабораторных ускоренных испытаний по двум режимам (УКИ 1 и УКИ 2), имитирующих до 7 лет старения натурального старения. Показано изменение параметров рельефа в зависимости от условий экспонирования. Умеренно теплый климат оказывает более деструктирующее действие на свойства поверхности материала, чем умеренный. Режим УКИ 2 (комбинированное непрерывное воздействие УФ и влаги) показал наибольшую агрессивность и высокую корреляцию с результатами испытаний в г. Геленджик. Доказана эффективность параметров шероховатости, особенно  $R_q$  и  $R_v$ , для ранней диагностики и прогнозирования деградации стеклопластиков.*

***Ключевые слова:** стеклопластик ВПС-53/Т-25, климатическое старение, шероховатость поверхности, профилометрия, ускоренные климатические испытания, натуральные климатические испытания, деградация поверхности.*

## CHANGES IN THE SURFACE RELIEF OF FIBERGLASS VPS-53/T-25 DURING CLIMATIC AGING

*A.A. Nechaev, V.O. Startsev, M.R. Pavlov, A.I. Gulyaev*

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

**Abstract.** *A study of the effect of climatic aging on changes in the surface relief of fiberglass VPS-53/T-25 has been conducted. The evolution of roughness parameters ( $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_q$ ) was studied by profilometry after field tests in temperate (Moscow) and moderately warm marine (Gelendzhik) climates for 24 months, as well as after laboratory accelerated tests in two modes (UKI 1 and UKI 2) simulating up to 7 years of aging. A significant geographical dependence of the degradation mechanism has been established: in temperate climates, surface cracking with stabilization periods prevails, and irreversible progressive deep erosion in the marine atmosphere. UKI mode 2 (combined continuous exposure to UV and moisture) showed the greatest aggressiveness and high correlation with the test results in Gelendzhik. The effectiveness of roughness parameters, especially  $R_q$  and  $R_v$ , for early diagnosis and prediction of fiberglass degradation has been proven.*

**Keywords:** *fiberglass VPS-53/T-25, climatic aging, surface roughness, profilometry, accelerated climatic tests, natural climatic tests, surface degradation.*

### Введение

Применение стеклопластиков в ответственных конструкциях авиационной, судостроительной и строительной отраслей обусловлено их высокими удельными характеристиками и коррозионной стойкостью [1, 2].

Однако длительная эксплуатация в естественных климатических условиях

неизбежно приводит к процессу старения материала, который усиливается комплексным воздействием солнечного излучения, влаги, температуры и других факторов [3]. Этот процесс сопровождается деградацией поверхности: растрескиванием, эрозией, изменением оптических и защитных свойств. При этом именно поверхностный слой принимает на себя первичное и наиболее интенсивное воздействие агрессивных сред.

В этой связи особую актуальность приобретает разработка методов ранней диагностики и прогнозирования климатического старения. Ключевым индикатором начавшихся деструктивных изменений является изменение рельефа поверхности. Количественный анализ параметров шероховатости позволяет не только зафиксировать факт деградации, но и оценить ее кинетику, идентифицировать преобладающие механизмы разрушения и спрогнозировать остаточный ресурс материала. Таким образом, исследование изменений поверхности стеклопластика после климатического старения представляет собой важную научно-практическую задачу, направленную на повышение надежности и долговечности композиционных конструкций.

Основной целью работы является сравнительная оценка влияния климатических условий на процесс деградации поверхности стеклопластика ВПС-53/Т-25 на основе анализа изменения параметров шероховатости.

### **Материалы и методы**

Для исследований был выбран стеклопластик ВПС-53/Т-25 на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и связующего ВСЭ-34.

Натурные климатические испытания проводились на открытой площадке в Московском центре климатических испытаний (МЦКИ) в условиях умеренного климата и в Геленджикском центре климатических

испытаний (ГЦКИ) в условиях умеренно теплого климата. Общая продолжительность натуральных испытаний составила 24 месяцев.

Имитационные лабораторные испытания были проведены по двум режимам.

Режим УКИ 1 – 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного климата, выполняют путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1. Повышенная температура 40 °С и влажность воздуха 93%, в течение 19 суток (ГОСТ Р 51369-99 метод 207-2 [4]);

2. Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81 [5], метод 2, п. 2.5.3. (при – 41°С согласно ГОСТ 16350-80 [6]) в течение 6 часов.

3. Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [5] (56 часовых циклов с изменением температуры в диапазоне от минус 15°С до плюс 25 °С, что согласно ГОСТ 16350-80 [6] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

4. Солнечное излучение в течение 58 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м<sup>2</sup> и плотности потока излучения 65 Вт/м<sup>2</sup> в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м<sup>2</sup> в соответствии с ГОСТ Р 51370-99 [7].

Режим УКИ 2 – 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного климата, выполняют путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1. Солнечное излучение, в непрерывном режиме совмещенное с воздействием повышенной влажности воздуха. Испытания проводят в течение 47 суток при интегральной плотности потока излучения 1400

Вт/м<sup>2</sup> и плотности потока излучения 80 Вт/м<sup>2</sup> в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м<sup>2</sup>.

В течение первых 14 суток от начала воздействия поддерживают температуру воздуха 45 °С без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток поддерживают температуру воздуха 40 °С и относительную влажность воздуха 93 %, затем в течение 14 суток поддерживают температуру воздуха 45 °С без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток до конца воздействия поддерживают температуру воздуха 40 °С при относительной влажности воздуха 93 %.

2. Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81 [5], метод 2, п. 2.5.3. (при – 41°С согласно ГОСТ 16350-80 [6]) в течение 6 часов.

3. Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [5] (56 часовых циклов – 15 °С до 25 °С согласно ГОСТ 16350-80 [6] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

Количественная диагностика состояния поверхности проводилась методом профилометрии с последующим расчетом набора амплитудных параметров шероховатости в соответствии со стандартом ГОСТ 25142-82 [8]. Оценка изменения рельефа была осуществлена по следующим параметрам: среднее арифметическое отклонение профиля (Ra), высота наибольшего выступа профиля (Rp), глубина наибольшей впадины профиля Rv, сумма высоты наибольшего выступа профиля Rp и глубины наибольшей впадины профиля Rv в пределах базовой l (Rz) и среднеквадратичное отклонение профиля (Rq).

## Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены параметры рельефа поверхности после натурального климатического старения

Таблица 1 – влияние натурального старения на изменение параметров рельефа стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Ra, мкм	Rz, мкм	Rp, мкм	Rv, мкм	Rq
исходные	0	0,59	3,28	1,84	1,44	0,69
Старение в МЦКИ	3	0,45	2,92	1,45	1,48	0,59
	6	0,49	3,13	1,69	1,43	0,65
	9	0,61	3,87	2,15	1,73	0,75
	12	1,19	7,38	4,37	3,01	1,50
	15	0,72	6,29	3,36	2,92	0,91
	18	1,00	7,27	4,23	3,04	1,24
	21	1,07	8,76	4,20	4,55	1,36
	24	0,92	9,18	6,33	2,85	1,27
Старение в ГЦКИ	3	0,57	3,59	1,70	1,89	0,75
	6	0,97	4,63	2,45	2,18	1,19
	9	0,69	4,77	2,65	2,12	0,84
	12	0,90	7,85	4,35	3,50	1,19
	15	1,38	10,09	3,22	6,86	1,71
	18	1,98	12,50	6,59	5,91	2,49
	21	1,86	11,64	5,19	6,45	2,30
	24	1,40	11,56	5,58	5,98	1,73

Анализ полученных данных выявил различия в характере и скорости деградации поверхности стеклопластика ВПС-53/Т-25 в зависимости от типа климатического воздействия. Натурные испытания в Московском центре (МЦКИ) продемонстрировали нелинейную кинетику изменения параметров, что согласуется с общими закономерностями старения полимерных композитов в условиях умеренного климата [9-11]. После начального периода в 9 месяцев наблюдался резкий скачок средней шероховатости Ra с 0,58 до 1,19 мкм к 12 месяце старения, что соответствует этапу активного растрескивания поверхностного слоя связующего. Однако к 24 месяцам значение Ra снизилось до 0,92 мкм, что

может указывать на процессы выветривания и смыва продуктов деградации, характерные для умеренного климата с осадками.

Испытания в Геленджикском центре (ГЦКИ) показали более интенсивный рост шероховатости, что соответствует данным других исследований деградации в морской атмосфере [9-11]. Уже через 18 месяцев  $R_a$  достигла 1,98 мкм, а к 24 месяцам оставалась на высоком уровне 1,40 мкм. Критически важным является тот факт, что на всех этапах испытаний в ГЦКИ абсолютное значение глубины наибольшей впадины  $R_v$  существенно превышало высоту наибольшего выступа  $R_p$ . Это свидетельствует о доминировании механизма глубокой локальной эрозии, что является отличительной чертой деградации в условиях морской атмосферы. Таким образом, климатические условия Геленджика оказались более агрессивными для стеклопластика ВПС-53/Т-25, вызывая необратимые и прогрессирующие дефекты. На рисунке 1–2 представлено изменение рельефа поверхности после натурального старения.



Рис.1 – изменение рельефа поверхности после натурального старения в МЦКИ.



Рис.2 – изменение рельефа поверхности после натурального старения в ГЦКИ.

В таблице 2 представлены параметры рельефа поверхности после ускоренного старения по режимам УКИ 1 и УКИ 2.

Таблица 2 – влияние натурального старения на изменение параметров рельефа стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Ra, мкм	Rz, мкм	Rp, мкм	Rv, мкм	Rq
исходные	0	0,59	3,28	1,84	1,44	0,69
Старение по режиму УКИ 1	6	0,96	4,09	2,10	1,99	1,13
	12	0,58	3,74	1,58	2,16	0,75
	18	0,81	4,12	2,31	1,81	0,94
	24	0,81	3,43	1,77	1,66	0,91
	36	1,43	19,42	13,09	6,33	2,07
	48	1,38	9,22	5,37	3,85	1,71
	60	1,61	15,77	12,63	3,15	2,14
	72	2,06	11,32	7,48	3,85	2,49
	84	4,28	24,97	13,85	11,12	5,22
Старение по режиму УКИ 2	6	0,88	3,94	2,39	1,55	1,04
	12	0,55	3,65	1,79	1,86	0,72
	18	0,53	3,14	1,96	1,18	0,67
	24	0,93	4,24	1,91	2,33	1,09
	36	0,73	5,33	2,18	3,16	0,91
	48	1,93	18,57	15,24	3,34	2,57
	60	3,15	17,72	12,41	5,31	3,72
	72	3,14	20,17	13,00	7,16	3,98
	84	4,27	26,51	16,79	9,72	5,00

Лабораторные ускоренные режимы УКИ 1 и УКИ 2 подтвердили свою эффективность в моделировании процессов старения. Оба режима, особенно УКИ 2, приводят к росту параметров шероховатости на поздних стадиях испытаний (после 48-60 месяцев имитации). Режим УКИ 2, основанный на непрерывном комбинированном воздействии УФ и влаги, проявил себя как наиболее агрессивный. Механизм разрушения, наблюдаемый при УКИ 2 (преобладание глубинной эрозии, большие

значения  $R_v$ ), демонстрирует высокую степень корреляции с результатами натуральных испытаний в ГЦКИ. В свою очередь, режим УКИ 1 в большей степени воспроизвел кинетику, характерную для МЦКИ (Москва), включая фазы активного разрушения и относительной стабилизации. На рисунке 3–4 представлено изменение рельефа поверхности после ускоренного старения.

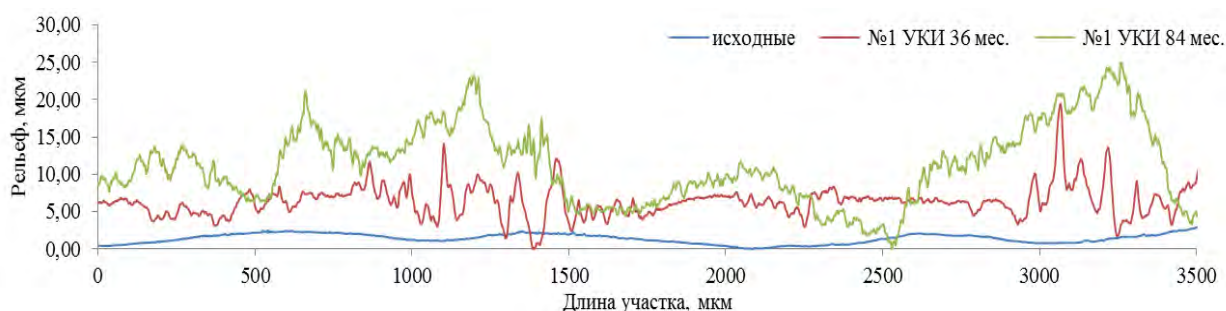


Рис.3 – изменение рельефа поверхности после имитации по режиму УКИ 1.

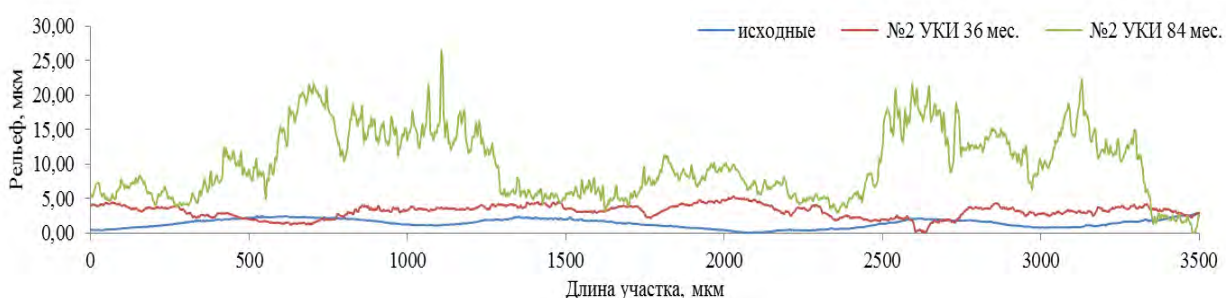


Рис.4 – изменение рельефа поверхности после имитации по режиму УКИ 2.

При старении в ГЦКИ и по режиму УКИ 2 наиболее информативными индикаторами развития критических дефектов являются глубина наибольшей впадины  $R_v$  и максимальная высота неровностей  $R_z$ . Их рост сигнализирует о формировании глубоких очагов поражения. При старении в МЦКИ и по режиму УКИ 1 чувствительным маркером перехода в активную фазу деградации является скачкообразный рост средней шероховатости  $R_a$  и среднеквадратичного отклонения  $R_q$ . Параметр  $R_q$  оказался универсальным и наиболее ранним индикатором начала разрушения для всех исследуемых режимов, так как он остро реагирует на появление единичных глубоких дефектов, которые еще не оказывают

существенного влияния на среднее значение  $R_a$ , что согласуется с международным опытом диагностики деградации покрытий [12].

### Выводы

Доказана существенная географическая зависимость скорости и механизма климатического старения стеклопластика ВПС-53/Т-25. Условия в ГЦКИ являются более агрессивными по сравнению с МЦКИ, вызывая необратимую прогрессирующую эрозию поверхности. Режим УКИ 2, основанный на комбинированном воздействии УФ-излучения и влажности, продемонстрировал наибольшую агрессивность и высокую корреляцию с результатами испытаний в ГЦКИ. Имитация по режиму УКИ 1 в большей степени моделирует комплексное воздействие умеренного климата с выраженной сезонной цикличностью.

### Список литературы

1. Каблов, Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 7-17.
2. Славин А.В., Донецкий К.И., and Хрульков А.В.. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025-2035 гг. (обзор) Труды ВИАМ, no. 11 (117), 2022, pp. 81-92.
3. Н. П. Андреева, М. Р. Павлов, Е. В. Николаев, А. О. Курносков Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. №3 (75).
4. ГОСТ Р 51369-99 Испытания на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других

технических изделий. Методы испытаний на влагостойкость и водостойкость.

5. ГОСТ 9.707-81 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы ускоренных испытаний на стойкость к климатическим воздействиям.

6. ГОСТ 16350-80. Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.

7. ГОСТ Р 51370-99 Испытания на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Методы испытаний на стойкость к солнечному излучению.

8. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения

9. Велигодский И. М., Коваль Т. В., Курносое А. О., Мараховский П. С. Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. 2022. №11 (117).

10. Старцев В.О., Старцев О. В., Павлов М. Р., Нечаев А. А. Прочность и влагостойкость стеклопластика ВПС-53/Т-25 на начальной стадии натурального и ускоренного старения // Труды ВИАМ. 2025. №3 (145).

11. Старцев В. О., Валеин Е. О., Гуляев А. И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. №8 (90).

12. White C.C., Tan K.T., Ogburn M.S. et al. Relating gloss loss to topographical features of a PVDF coating. // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 96(9). – P. 1586-1594.

УДК 691.175.2

## ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК\*

*Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Пивкин Н.А.*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва*

*Саранск, Россия*

*nizinata@yandex.ru*

**Аннотация.** *Представлены результаты исследования колориметрических характеристик полимерных покрытий с дисперсными минеральными наполнителями как критерия объективной оценки процесса их натурального климатического старения. Установлено, что распределения цветовых компонент  $a^*$  и  $b^*$  для исследуемых покрытий носят выраженный мультимодальный характер, обусловленный многофазностью системы «полимерная матрица – наполнитель». Показано, что вид минерального наполнителя существенно влияет на динамику изменения полного цветового различия  $\Delta E$  в процессе старения, что подтверждает целесообразность применения колориметрических показателей для оценки климатической стойкости наполненных покрытий, в том числе при разработке моделей машинного обучения.*

**Ключевые слова:** *колориметрические характеристики, защитно-декоративные полимерные покрытия, минеральные наполнители, климатическое старение.*

## ASSESSMENT OF CLIMATIC AGING PROCESSES IN POLYMER COATINGS FOR CONSTRUCTION APPLICATIONS BASED ON COLORIMETRIC CHARACTERISTICS\*

*Nizin D.R., Nizina T.A., I.P. Spirin, N.A. Pivkin*

<sup>1</sup>*National Research Ogarev Mordovia State University*

*Saransk, Russia*

*nizindi@yandex.ru*

**Abstract.** *The results of a study on the colorimetric characteristics of polymer coatings with dispersed mineral fillers as a criterion for objective assessment of their natural climatic aging are presented. It is established that the distributions of color components  $a^*$  and  $b^*$  for the coatings under study exhibit a pronounced multimodal character, attributable to the multiphase nature of the polymer matrix – filler system. It is shown that the type of mineral filler significantly affects the dynamics of total color difference  $\Delta E$  during aging, which confirms the feasibility of applying colorimetric indicators for assessing the climatic resistance of filled coatings, including in the development of machine learning models.*

**Keywords:** *colorimetric characteristics, protective-decorative polymer coatings, mineral fillers, climatic aging.*

### **Введение**

Полимерные материалы широчайшим образом распространены в современной строительной отрасли – гидроизоляционные, герметизирующие и клеевые составы, композитная арматуры, изделия конструкционного толка на основе волокнистых материалов и т.д. Отдельную нишу занимают покрытия – защитно-декоративные и обладающие специальными характеристиками – антиобледенительные, самоочищающиеся, антистатические и др. [1-3]. С одной стороны,

полимерное покрытие должно обеспечивать непроницаемость для агрессивных сред – влаги, кислорода, озона, химически и биологически активных сред в сочетании с высокой адгезией к основанию. С другой – сохранять изначальный уровень декоративных свойств – цвета, блеска, текстуры поверхности [4-6]. При этом наиболее распространенной и, одновременно, наиболее сложной к прогнозированию является среда климатического воздействия, комплексный характер которой отмечался неоднократно [7].

Наиболее распространенным способом оценки изменения эксплуатационных свойств полимерных защитно-декоративных покрытий под действием факторов окружающей среды являются ускоренные лабораторные испытания, моделирующие совокупность климатических воздействий [7-9]. Однако, получаемые в рамках лаборатории результаты, как правило, не претендуют на высокую степень релевантности по отношению к изменениям, наблюдаемым в ходе реального воздействия окружающей среды. Следствием этого является использование повышенных коэффициентов запаса, достигающих для наиболее ответственных конструкций на полимерной основе 600 % и более. Столь высокий запас прочности обусловлен недостаточным пониманием поведения полимерных композиционных материалов в условиях совместного действия актинометрических факторов, температурно-влажностного старения и механических нагрузок.

Следует отметить, что вопросы климатической стойкости ненаполненных полимерных систем разработаны достаточно подробно: в литературе представлены механизмы фотохимической и термоокислительной деструкции, модели изменения физико-механических и оптических свойств, результаты многолетнего натурного мониторинга [4-6, 9]. Наполненные конструкционные полимерные композиты, в первую очередь стекло- и углепластики авиационного назначения, широко

исследованы в работах исследователей ВИАМ [9-13]. Однако системы с дисперсными минеральными наполнителями, широко применяемые в строительных защитно-декоративных покрытиях, на данный момент остаются наименее изученными с точки зрения их поведения в климатических условиях.

Минеральный наполнитель в составе полимерного композита может выступать в нескольких ролях, определяющих характер его участия в процессах климатического старения. Во-первых, частицы наполнителя выступают в качестве концентраторов напряжений в полимерной матрице – в окрестности включений при термоциклировании возникают локальные поля напряжений, инициирующие образование микротрещин [14]. Во-вторых, граница раздела «полимер–наполнитель» представляет собой структурный дефект с отличными от полимерной матрицы диффузионными характеристиками, что облегчает проникновение влаги и других агентов вглубь материала. В-третьих, поверхность частиц наполнителя может выступать как фотокаталитически активный центр – в зависимости от химической природы минерала – ускоряя или, напротив, замедляя окислительную деструкцию матрицы. Совокупность этих факторов обуславливает качественное отличие механизмов старения наполненных систем от поведения ненаполненных полимеров и требует отдельного изучения.

Одним из возможных путей преодоления комплексности климатического воздействия как агрессивной среды является использование методов машинного обучения для установления зависимостей между количественными значениями метеорологических признаков и изменением эксплуатационных характеристик полимерных материалов. Однако, получение инструментов достоверного прогнозирования вне зависимости от области применения, требует наличия достаточно объема обучающих данных. Как следствие, в вопросах

разработки современных методов прогнозирования климатической стойкости полимерных материалов строительного назначения существует вопрос получения достаточного количества релевантных обучающих данных с наименьшими материальными расходами и трудозатратами.

Цель исследования – оценить потенциал использования колориметрических показателей в качестве релевантного критерия оценки процесса натурального климатического старения полимерных покрытий строительного назначения с минеральными дисперсными наполнителями.

### **Методика исследования**

Объектом исследования выступают образцы защитно-декоративных покрытий на основе эпоксидной смолы Этал-247, отвердителя Этал-45М (все – производства АО «ЭНПЦ Эпитал») и 11 видов дисперсных минеральных наполнителей. Выбор данного сочетания «эпоксидная смола – отвердитель» обусловлен отмеченным ранее для данного состава сочетанием высокой стабильности механических характеристик и значительной вариативностью колориметрических свойств в процессе натурального климатического старения [15]. Условные обозначения составов в зависимости от используемого минерального наполнителя приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условные обозначения составов в зависимости от используемого минерального наполнителя

Условное обозначение	Используемый наполнитель	Условное обозначение	Используемый наполнитель
Ненаполненный	-	A13	Гидроксид алюминия фр. 3 мкм
КВМ	Кварцевая мука	A150	Гидроксид алюминия фр. 50 мкм
T03	Кварцевый песок T03	A20	Тальк A20
Holly200	Каолин Holly-200	КМ100	Микрокальцит КМ100
КБЧ-1	Каолин КБЧ-1	0205	Микрокальцит фр. 0,2-0,5 мм
Ba	Сульфат бария Hosky	051	Микрокальцит фр. 0,5-1,0 мм

Типовой испытательный образец представляет собой металлическую пластину размером 110×110 мм и толщиной 1 мм с нанесенным на неё полимерным покрытием. Линейные размеры образцов после нанесения покрытия составляют 120×120×5 мм. В рамках одного состава параллельно исследовалось по 12 образцов, распределенных по 12 сериям в соответствии с порядком изготовления.

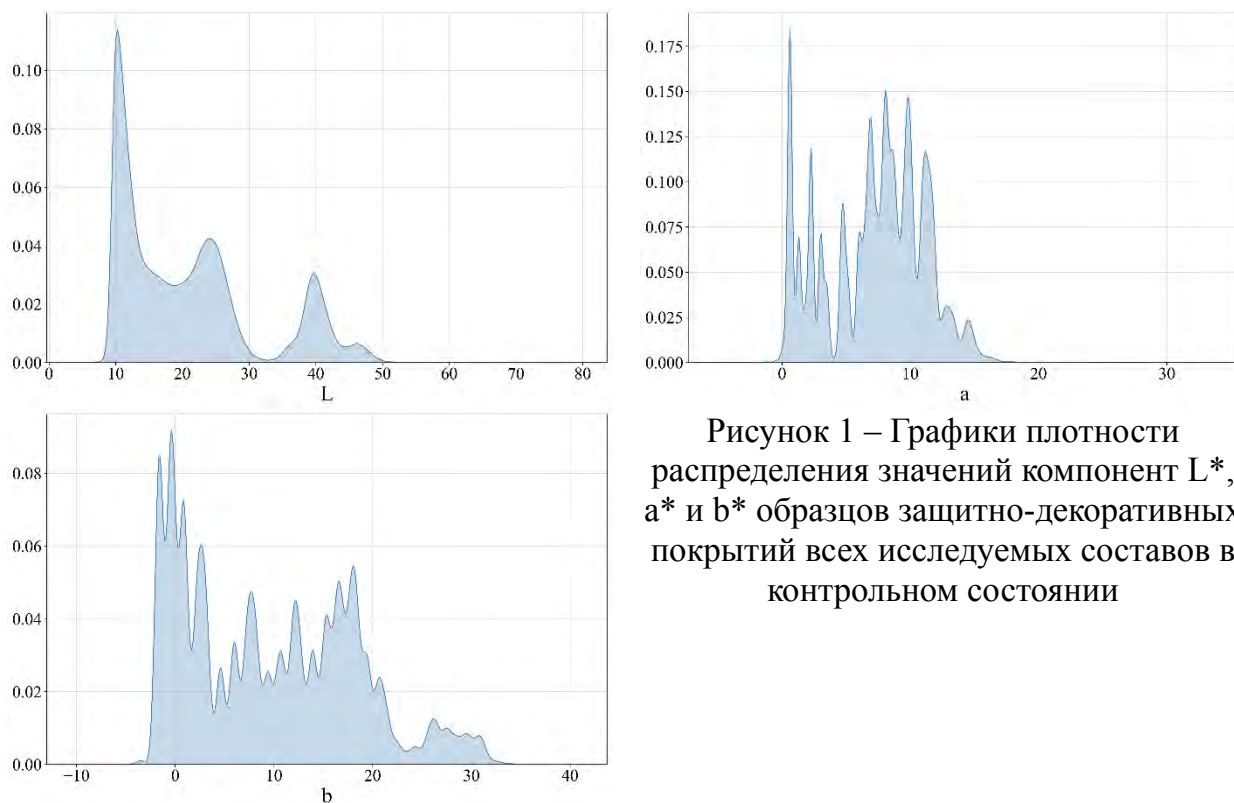
Колориметрические значения получали путем сканирования поверхности образцов с помощью планшетного сканера Canon Lide400 с разрешением 600 dpi при отключенных функциях автоматической коррекции цвета. Полученные RGB-изображения преобразовывались в цветовое пространство CIELAB (L\*, a\*, b\*) через промежуточную систему XYZ для стандартного источника освещения D65 и угла наблюдения 10°. Для устранения вклада краевых эффектов в анализе использовались центральные 70% площади изображения (~2000×2000 пикселей).

Натурное климатическое старение образцов эпоксидных полимеров осуществлялось в умеренно-континентальном климате (г. Саранск) на испытательных стендах лаборатории эколога-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз НИ МГУ им. Н.П. Огарёва.

### **Экспериментальная часть**

Распределение значений цветовых компонент для всех исследуемых составов в контрольном состоянии приведено на рисунке 1. Выраженная мультимодальность распределений компонент  $a^*$  и  $b^*$  может быть обусловлена различием в колористических параметрах как между составами, так и между сериями образцов. Также вероятно, что множественные локальные максимумы на графиках являются следствием многофазности системы "полимерная матрица – наполнитель", где каждая фаза характеризуется индивидуальным колориметрическим откликом.

С целью уточнения причин возникновения множественных мод на совокупных графиках плотности проанализируем распределение компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  по исследуемым составам (рис. 2). Полученные графики, с одной стороны, указывают на различие в колориметрических параметрах между составами. С другой – позволяют предположить существование различия в колориметрических показателях в зависимости от серии образцов.



На рисунке 3 приведены графики распределения компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  в зависимости от серии на примере состава, наполненного каолином марки КБЧ-1. Согласно представленным данным, различие в цветовом отклике фазовых компонент поверхностных слоёв полимерных покрытий с минеральным может рассматриваться как исходная причина возникновения множественных локальных пиков.

В зависимости от типа используемого связующего, а также фракционного состава наполнителя, его окраски, реакционной способности и т.д., можно выделить следующие наиболее представленные фазы системы «полимерная матрица – минеральный наполнитель»:

- непосредственно *связующее* – вытесненное на поверхность наполнителем в процессе седиментации после нанесения или размещенное между его частицами;

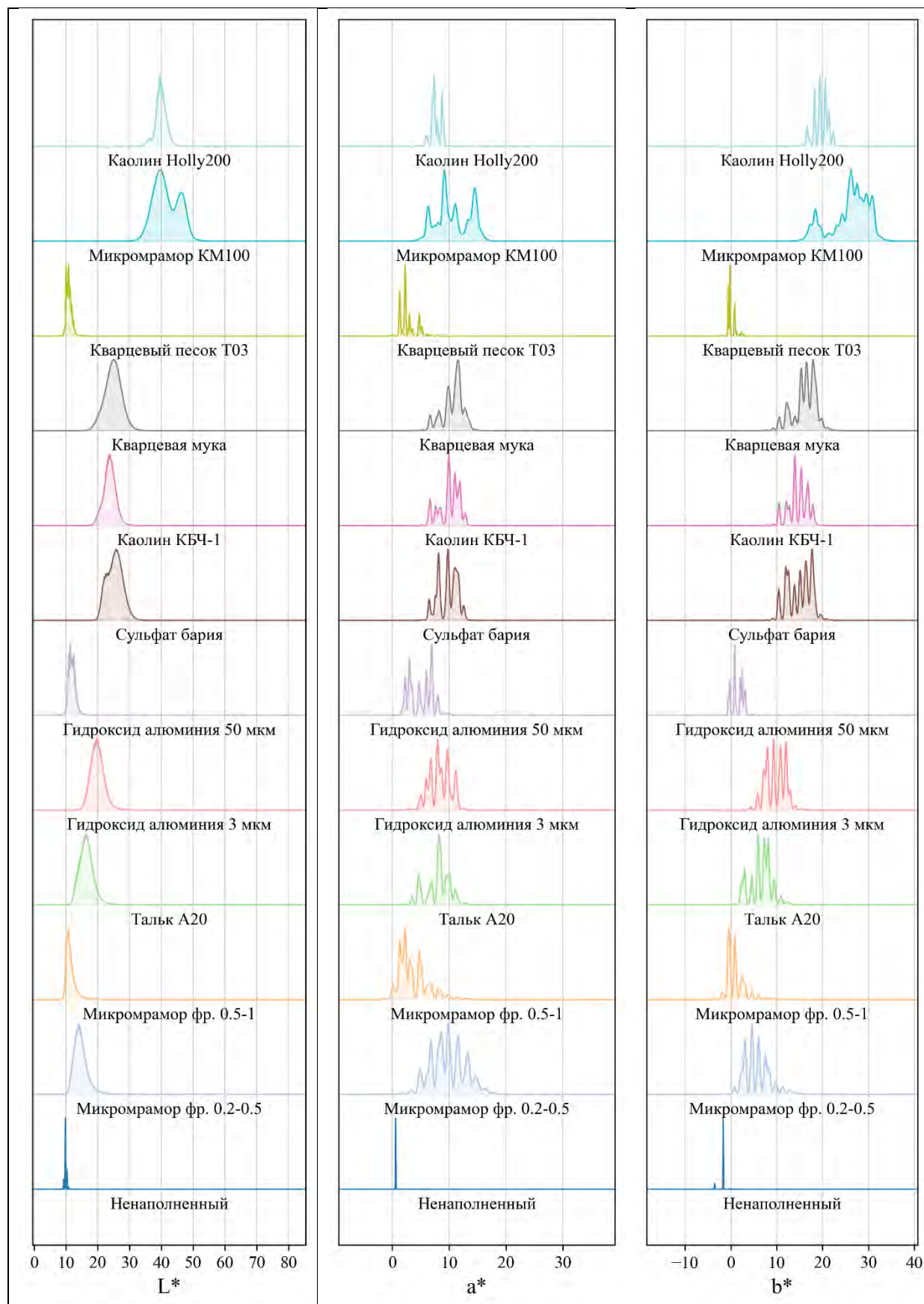


Рисунок 2 – Графики плотности распределения значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  образцов защитно-декоративных покрытий в контрольном состоянии в зависимости от типа используемого наполнителя

Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа

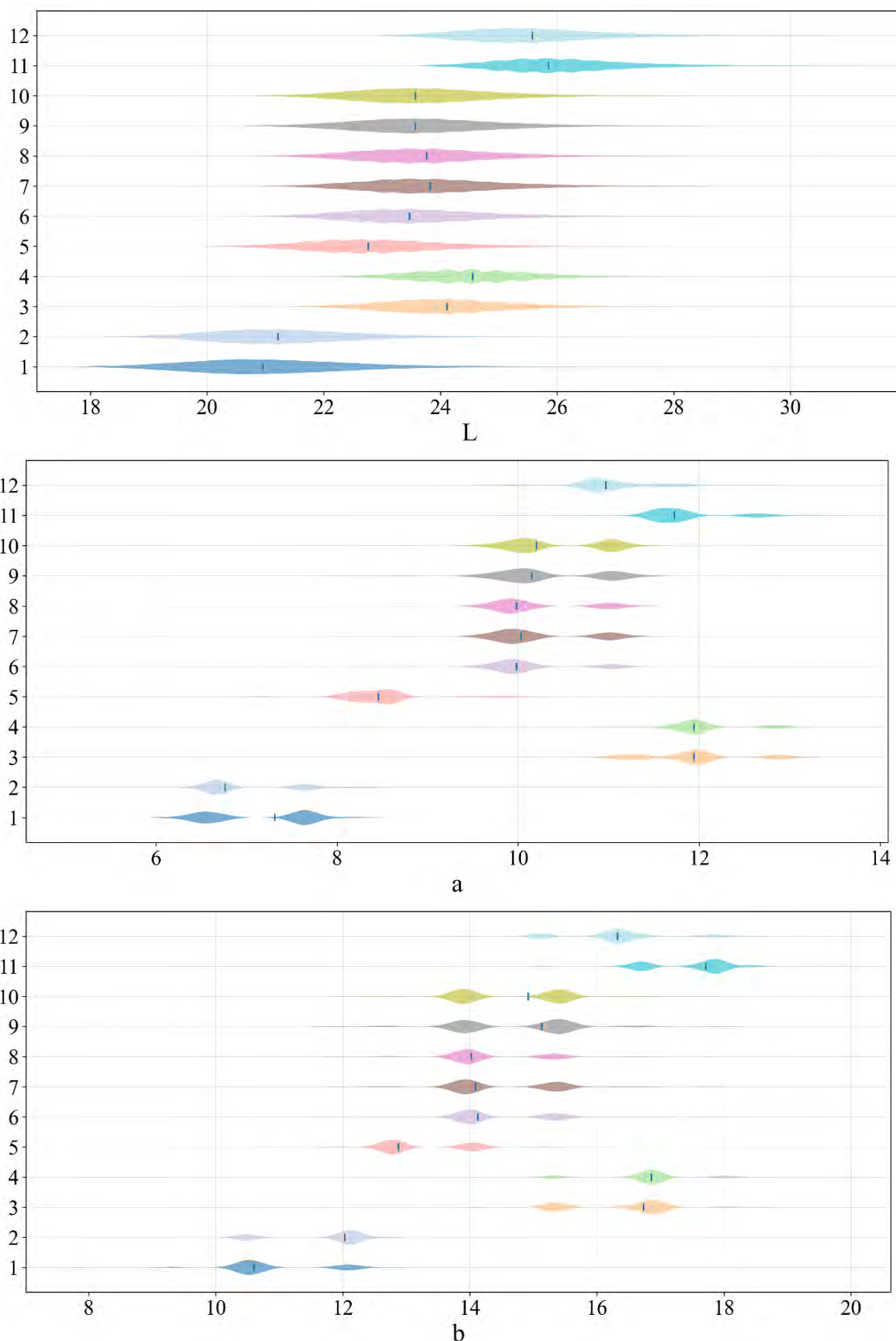


Рисунок 3 – Графики распределения значений компонент  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  образцов состава КБЧ-1 в контрольном состоянии в зависимости от серии

- *частицы наполнителя* – в случае тонкодисперсного наполнителя, практически не участвующего в процессе седиментации, вынесенные на поверхность в ходе удаления из системы воздуха, вовлеченного в объем при перемешивании и нанесении состава;

- *контактная зона «наполнитель-связующее»*. Различие в колориметрических показателях может быть обусловлено как поверхностной активностью сочетания «наполнитель – связующее», так и преобладающей формой и фракционным составом частиц наполнителя. Также в качестве фактора, влияющего на цветовой отклик рассматриваемой фазы, может выступать толщина слоя связующего между поверхностью и частицей наполнителя.

Сам факт наличия множественных локальных пиков на распределениях цветовых компонент полимерных покрытий с минеральными наполнителями ограничивает использование для их оценки стандартного инструментария – например, спектрофотометра (ГОСТ Р 71216-2024 «Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Измерение цвета. Расчет цветовых различий и индекса метамерии»). Данный прибор, как правило, выдаёт интегральную оценку измеряемого участка что, исходя из представленных выше данных, не может быть использовано в качестве релевантной оценки колориметрической составляющей полимерного покрытия.

Представленные на рис. 3 графики распределения значений для компонент  $a^*$  и  $b^*$  указывают на существование практически для всех серий образцов состава КБЧ-1 как минимум 2 локальных пиков, что допускает существование до 4 различных цветовых кластеров. Это делает невозможным автономное использование таких показателей как среднее арифметическое или медиана для оценки и сравнения распределений как между составами, так и во времени. Достоверная оценка изменения колориметрической составляющей многофазного полимерного покрытия

может быть осуществлена путем анализа эволюции распределения во времени – установления направлений и количественных значений смещений мод относительно контрольной точки, а также их весовых соотношений. Что, в свою очередь, при установлении принадлежности фазового компонента конкретному локальному максимуму или диапазону значений, позволит значительно углубить понимание процессов климатического старения дисперсно-наполненных полимерных покрытий.

На рисунке 4 приведены контурные графики распределения сочетаний цветовых компонент  $a^*$  и  $b^*$  для состава КБЧ-1 в контрольном состоянии. В зависимости от серии может меняться местоположение центров плотности (в абсолютных координатах  $a^*$  и  $b^*$ ), их взаимное расположение, а также их весовые соотношения, что в ряде случаев (серии 2, 4) сопровождается вырождением некоторых из них. Таким образом, каждая серия образцов в исходном состоянии характеризуется уникальным характером распределения цветовых компонент, что отражает различие в исходном соотношении фаз системы «связующее-наполнитель» в приповерхностной зоне. Подобная вариативность исходных состояний при общих механизмах старения фаз, представленных в составе полимерных покрытий с дисперсным наполнителем, представляет высокую ценность для задач машинного обучения, обеспечивая разнообразие обучающей выборки при сохранении реальной нерегулярности данных.

На рисунке 5 приведены контурные графики распределения сочетаний цветовых компонент  $a^*$  и  $b^*$  для серии №1 состава КБЧ-1, полученные в процессе натурального климатического старения с шагом 1 неделя. Представленные данные указывают на сохранение мультимодального характера распределения на всем протяжении экспонирования. При этом также наблюдается изменение соотношения весов кластеров во времени, что, наиболее вероятно, указывает на различие в скорости старения между фазами.

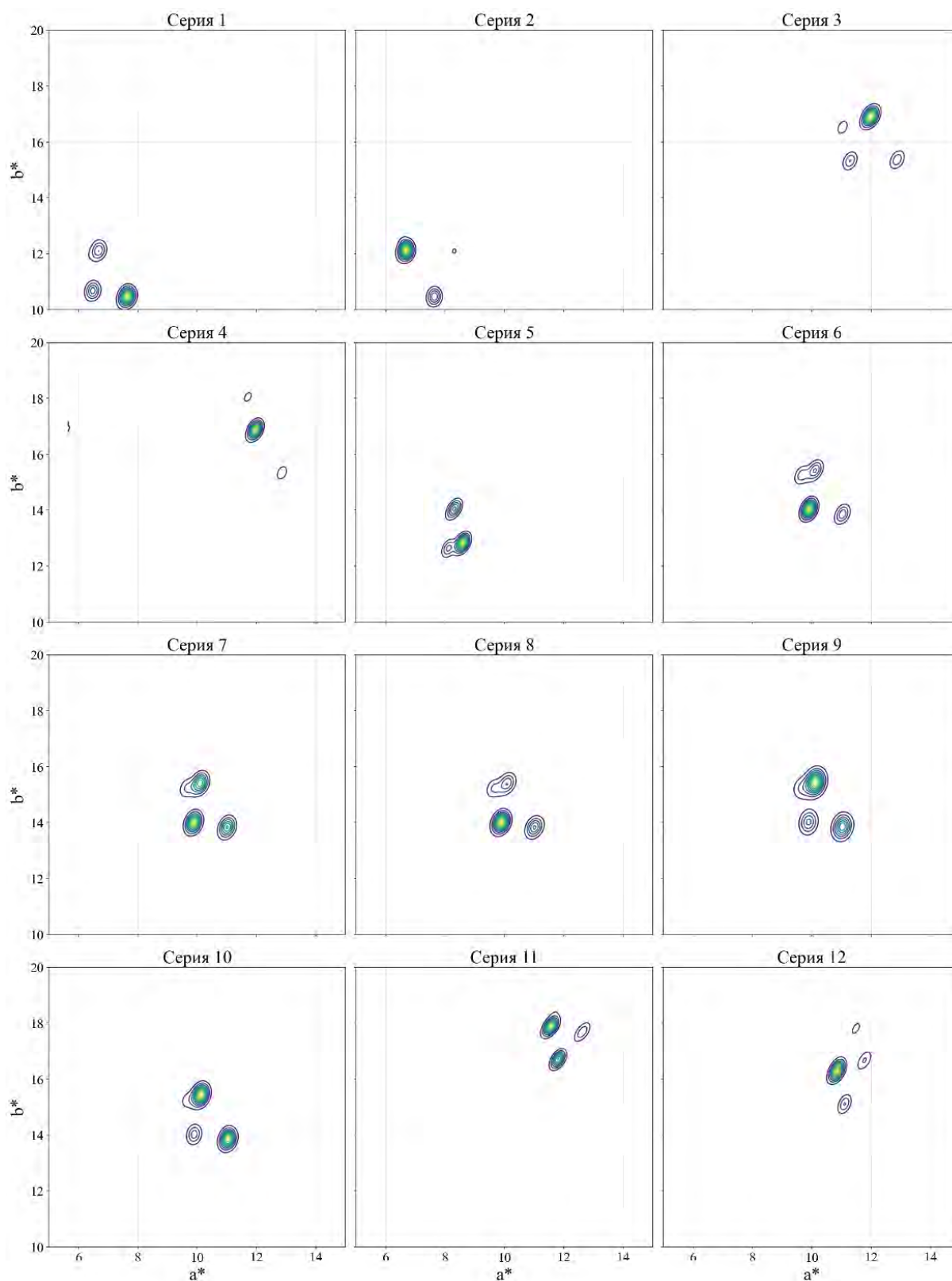


Рисунок 4 – Контурные графики распределения сочетаний цветových компонент  $a^*$  и  $b^*$  в зависимости от серии для состава КБЧ-1 в контрольном состоянии

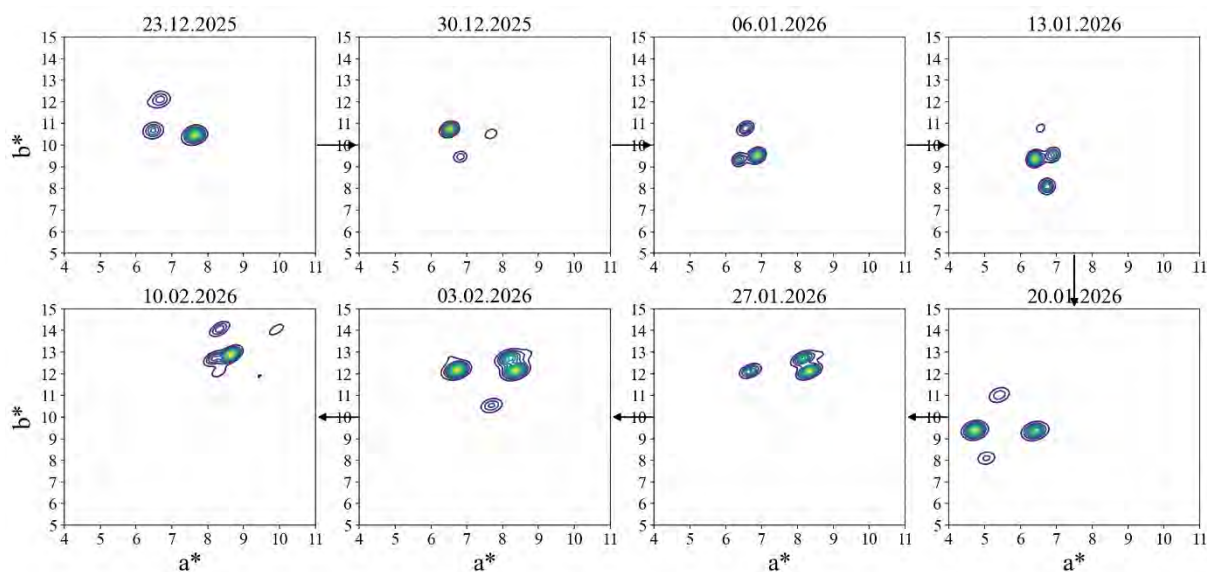


Рисунок 5 – Контурные графики распределения сочетаний цветковых компонент  $a^*$  и  $b^*$  для образца серии 1 состава КБЧ-1 в зависимости от продолжительности экспозиции в условиях умеренно континентального климата (г. Саранск)

На рисунке 6 приведены границы варьирования 95% значений полного цветового различия в процессе натурального климатического старения, рассчитанных на основе медианных значений распределений в различные моменты времени.

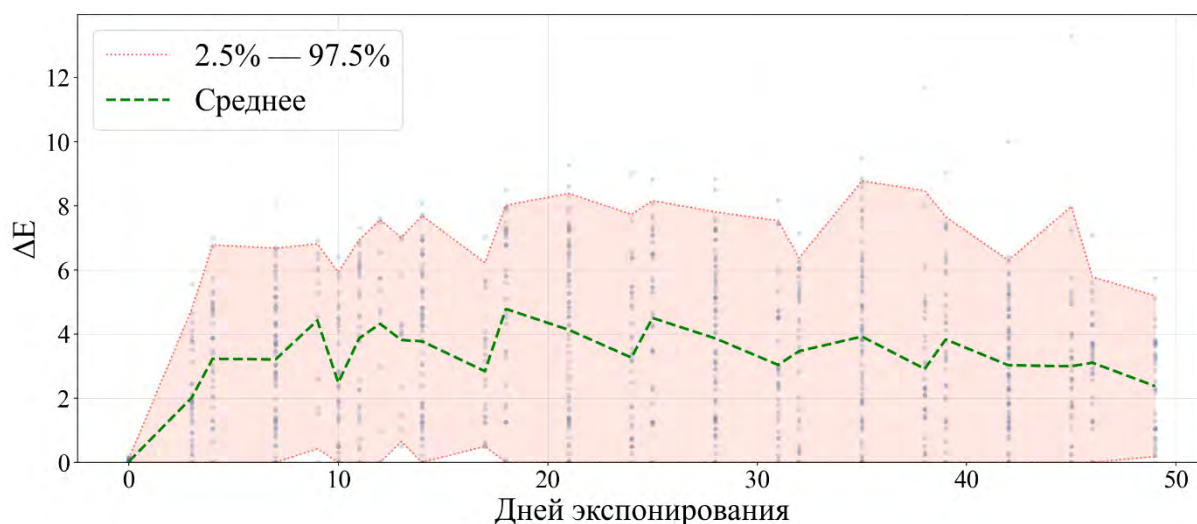


Рисунок 6 – Изменение полного цветового различия образцов исследуемых составов полимерных покрытий с минеральными наполнителями в процессе натурального климатического старения в зависимости от продолжительности экспозиции в условиях умеренно континентального климата (г. Саранск)

Высокая вариативность значений полного цветового различия для всего диапазона исследованных отрезков времени позволяет утверждать, что вид минерального наполнителя оказывает существенно влияние на процесс натурального климатического старения полимерных покрытий на их основе, а использование для его оценки колориметрических показателей целесообразно, в т.ч. в вопросах разработки моделей машинного обучения, прогнозирующих изменения их свойств на основе количественных значений метеорологических данных.

### **Выводы**

1. Распределение значений цветовых компонент  $a^*$  и  $b^*$  в системе CIELAB для полимерных покрытий с минеральными наполнителями характеризуется выраженной мультимодальностью, сохраняющейся в т.ч. в процессе натурального климатического старения;
2. Использование колориметрических показателей для оценки процессов климатического старения полимерных покрытий с минеральными наполнителями целесообразно, поскольку позволяет идентифицировать и количественно разделить процессы старения различных фазовых компонентов полимерного композиционного материала;
3. Классические метрики и инструментарий, применяемые для оценки цветовых характеристик ненаполненных полимерных покрытий, не могут автономно использоваться для оценки полимерных покрытий с минеральными наполнителями.

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00298, <https://rscf.ru/project/24-79-00298/>.

### Список литературы

1. Строганов, В.Ф. Исследование влияния эпоксидных полимерных покрытий на биостойкость и гидроизоляционные свойства бетонных поверхностей / В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, А.М. Мухаметова // Известия КГАСУ. – Казань, 2012. Том 17. № 18. С. 149–154.
2. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций / В.П. Селяев, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова, В.В. Цыганов, Т.А. Низина // Саранск: Изд-во СВМО, 2010. – 224 с.
3. Строганов, В.Ф. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий / В.Ф. Строганов, И.В. Безчвертная, М.О. Амельченко // Известия КГАСУ. – Казань, 2012. №2. С. 200–206.
4. Низина, Т.А. Влияние цвета полимерных композиционных материалов на режим эксплуатации защитно-декоративных покрытий в условиях воздействия природных климатических факторов / Т.А. Низина, В.П. Селяев, Д.Р. Низин, А.Н. Чернов // Региональная архитектура и строительство. – 2016. №1. С. 59–67.
5. Старцев, В.О. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей / В.О. Старцев, Т.А. Низина // Труды ВИАМ. – 2015. № 12. С. 80–85.
6. Старцев, В.О. Цветовой критерий климатического старения эпоксидного полимера / В.О. Старцев, Т.А. Низина, О.В. Старцев // Пластические массы. – 2015. №7–8. С. 45–47.
7. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. – Москва, 2010. № 11. С. 19–27.

8. Низина, Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 258 с.
9. Каблов Е.Н., В.О. Старцев, Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. – Москва, 2023. 536 с.
10. Ефимов, В.А. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях / В.А. Ефимов, А.К. Шведкова, Т.К. Коренькова, В.Н. Кириллов // Труды ВИАМ. – Москва, 2013. № 1. С 5.
11. Старцев, О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 1990. 80 с.
12. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. – Москва, 2010. №12. С. 40–46.
13. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. – Москва, 2011. № 1. С. 34–40.
14. Симонов-Емельянов, И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. – СПб.: Профессия, 2023. – 280 с.
15. Низин, Д.Р. Климатическая стойкость защитно-декоративных покрытий на основе модифицированных эпоксидных связующих: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2017. – 216 с.

УДК: 543.57, 546.26, 620.18, 661.66

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Хасков М.А.*

*НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс  
технологических исследований сверхтвёрдых и новых углеродных  
материалов*

*Троицк, Россия*

*khaskov@tisnum.ru*

**Аннотация.** В работе рассматриваются использование термического анализа при исследовании и разработке углеродных материалов различного назначения и связанные с этим методологические нюансы.

**Ключевые слова:** термический анализ, углеродные материалы, термопорометрия, термический анализ в окислительной среде, кинетические расчёты

## **THERMAL ANALYSIS FOR CARBON MATERIALS STUDY**

*Khaskov M.A.*

*Troitsk, Moscow, Russia*

*khaskov@tisnum.ru*

**Abstract.** The using of thermal analysis in the research and development of carbon materials for various purposes and the associated methodological nuances are regarded.

**Keywords:** thermal analysis, carbon materials, thermoporometry, oxyreactive thermal analysis, kinetic calculation

## **Введение**

Углерод является уникальным элементом, поскольку, обладая свойством катенации с возможностью формирования как предельных, так и непереленных ковалентных связей, может образовывать материалы с различной структурой и, как следствие, с варьированием физико-химических свойств в широчайших интервалах. Например, углеродный материал может быть сверхпроводником, как в случае фуллеридов щелочных металлов, так и выступать в качестве электрического изолятора, как фторид графита. Углеродный материал может обладать самой высокой теплопроводностью из всех известных материалов, например, как графен, так и характеризоваться на три порядка более низкой теплопроводностью, как фторид графита. Он может обладать самой высокой твердостью, как алмаз или фуллериты, обработанные при высоких температурах и давлениях, так и, вследствие своей мягкости, может использоваться в качестве смазок, например, как графит. Широчайший диапазон физико-химических и физико-механических свойств материалов на основе элементного углерода способствует их использованию в различных отраслях промышленности, науки и технологии, а разработка и усовершенствование методов исследования углеродных материалов является важнейшей и актуальнейшей задачей современного материаловедения. В этой связи целью данной работы было рассмотрение нюансов методов термического анализа, таких как термопорометрия, термический анализ в окислительной атмосфере, дилатометрия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термокинетические расчёты, при исследованиях и разработке углеродных материалов различного назначения.

## **Материалы и методы**

Термопорометрию образцов проводили на приборе дифференциальной сканирующей калориметрии Netzsch DSC 204 F1

Phoenix в динамической атмосфере аргона со скоростью нагревания 1 К/мин [1]. Калибровку по температуре осуществляли с использованием стандартов (In, Sn, Zn, Bi, CsCl) и плавления бидистиллированной воды. Калибровку по чувствительности проводили с использованием сапфирового диска. В качестве рабочей жидкости (пенетранта) для термопорометрии использовали бидистиллированную воду. Углеродный образец помещался в алюминиевый тигель, далее добавлялся двойной избыток по массе рабочей жидкости, тигель герметично завальцовывался и оставлялся на ночь при комнатной температуре. Перед измерениями образец охлаждался со скоростью 5°C/мин до температуры -45 °C [1].

Термический анализ в окислительной атмосфере проводили на приборе синхронного термического анализа STA 439 F1 Jupiter в динамической атмосфере синтетического воздуха с пониженным парциальным давлением кислорода (15 об.%) со скоростью нагревания 5, 10 и 20 °C/мин. При приготовлении образцов для термического анализа в окислительной атмосфере исходный углеродный материал смешивался в соотношении по массе 1:4 с отожжённым оксидом алюминия [2].

Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Nuregon при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере азота [3].

Обработку данных термического анализа проводили в программном обеспечении Netzsch Proteus. Разделение пиков на кривых дифференциального термогравиметрического анализа проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Peak Separation. Термокинетические расчёты проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Thermokinetics.

Синтез углеродных нанотрубок проводили в трубчатом реакторе при температуре 1100°C в атмосфере водорода с использованием этилового спирта, ферроцена и тиофена в качестве углеродного прекурсора, катализатора и активаторов роста [4].

Газофазное осаждение пиролитического углерода на сферолизированный графит проводили в трубчатом кварцевом реакторе при температуре 900°C в атмосфере аргона с использованием толуола [5].

## Результаты

Метод термoporометрии основан на понижении температуры плавления рабочего вещества (пенетранта), находящегося в порах исследуемого материала, т.к. температура фазового перехода вещества уменьшается при снижении его объёма в нанометровый диапазон. Понижение температуры плавления пенетранта описывается уравнением Гиббса-Томпсона (1):

$$\Delta T = T - T_0 = - \frac{\gamma_{ls} \cdot T_0}{\rho \cdot \Delta H} \cdot \frac{dA}{dV} \quad (1)$$

Где  $\Delta T$  – понижение температуры плавления,  $\rho$  - плотность,  $T_0$  – термодинамическая температура плавления,  $\gamma_{ls}$  – поверхностное натяжение на границе Жидкость/Твёрдое (Ж/Т),  $\Delta H$  – изменение энтальпии при плавлении,  $dA/dV$  – кривизна поверхности раздела Ж/Т.

Формулу (1) можно представить в виде обобщенной формы (2), которую используют при исследованиях.

$$\Delta T = - \frac{K_{GT}}{r_{\text{ПОРЫ}} + 2 \cdot \delta} \quad (2)$$

Где  $K_{GT}$  – эмпирическая калибровочная константа, характерная для используемого пенетранта,  $r_{\text{ПОРЫ}}$  – радиус поры,  $\delta$  - толщина незамерзаемого слоя, которая определяется исследуемым материалом и используемым пенетрантом.

Получая кривые теплопоглощения при плавлении пенетранта, находящегося в порах исследуемого вещества, зная зависимость плотности кристаллического пенетранта и энтальпии его плавления от температуры,

рассчитывают дифференциальные и интегральные кривые распределения пор по размерам в исследуемом веществе [1].

Наиболее часто в качестве рабочего вещества (пенетранта) используют бидистиллированную воду, т.к., являясь нетоксичной, её теплота плавления практически на порядок превышает значения для других пенетрантов, что повышает точность измерений. Однако использование бидистиллированной воды в качестве пенетранта при исследовании углеродных материалов требует обращения пристального внимания на нюансы строения исследуемого материала, а именно наличия кислородсодержащих групп на его поверхности, которые могут относительно легко образовываться как на стадии синтеза, так и на этапе его эксплуатации [6]. Связано это с тем, что толщина незамерзающего  $\delta$ -слоя может увеличиваться от 0.46 нм до 2.72 нм с повышением содержания кислорода на поверхности углерода [7]. Таким образом, перед измерением открытой пористости углеродных материалов методом термoporометрии с использованием в качестве пенетранта бидистиллированной воды, исследуемые образцы должны быть отождены в инертной атмосфере при температурах выше 1000°C, т.к. некоторые кислородсодержащие группы на поверхности углерода, например, хиноны и карбонилы, удаляются только при этих температурах (Таблица 1).

Таблица 1

Температурные диапазоны разложения кислородсодержащих групп на поверхности углеродных материалов [8]

Функциональная поверхностная группа	Температурный диапазон разложения
Карбоксильные	100-400
Лактонные	200-625
Ангидридные	350-630
Фенольные	600-700
Простые эфирные	700
Карбонильные	700-980
Хинонные	700-980

В случае, когда нет возможности отжечь образцы при 1000°C в инертной атмосфере, например, когда образцы при этих температурах подвергаются нежелательным структурным преобразованиям с необратимым изменением пористой структуры, получить абсолютные значения пористости затруднительно, а для относительных значений, например, при сравнении серии образцов, необходимо, чтобы у всех образцов была одинаковая тепловая предыстория. Например, на Рис.1 представлены кривые ДСК термoporометрии и построенные на основании их дифференциальные кривые распределения пор по размерам в углеродных образцах, полученных при различных условиях микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), но при одинаковых температурно-временных режимах последующего доотверждения и пиролиза [9].

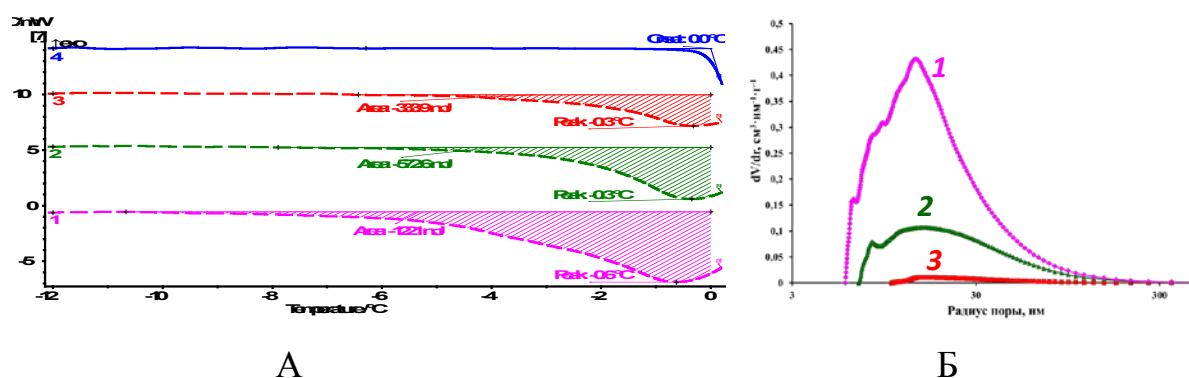


Рис.1. Кривые ДСК термoporометрии (А) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (Б) углеродных образцов, полученных при одинаковых температурно-временных режимах доотверждения и пиролиза, но с различными температурами МРИП: 70°C (1), 60°C (2), 50°C (1). 4 – чистая бидистиллированная вода

Термический анализ в окислительной атмосфере углеродных материалов позволяет проводить качественную дифференциацию различных углеродных материалов, например, углей из различных

месторождений, графитов после различных стадий химической и механической обработок, синтетических алмазов с различными размерами и т.д. [10]. Метод основан на различных химических потенциалах и энергиях активации атомов углерода, находящихся в структуре различных углеродных материалов, которые, как следствие, имеют различную реакционную способность при взаимодействии с окислителем (кислородом) в процессе проведения эксперимента. В качестве качественных критериев наличия определённой фазы углеродного материала могут быть экстремумы на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциально-термического анализа (ДТА) или дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Для лучшего разделения эффектов окисления различных углеродных фаз в процессе эксперимента необходимо использовать высокие скорости нагревания, но при этом должен сохраняться постоянные значения массопереноса, т.е. поступление окислителя (кислорода) ко всему образцу и отвод продуктов окисления (газообразных оксидов углерода) от образца. Другими словами, в процессе всего эксперимента реакция окисления углеродного образца должна протекать в кинетически-контролируемом режиме без перехода в диффузионно-контролируемый режим, где процесс окисления будет определяться не реакционной способностью углеродной матрицы, а диффузией окислителя к образцу. Самый простой способ добиться этого – это использование очень малых навесок исследуемого образца, однако это существенно увеличивает ошибку определения количественного соотношения различных углеродных фаз в образце. Одним из решений данной проблемы может быть использование инертного наполнителя, например, оксида алюминия, который предварительно смешивается с исследуемым образцом. Проведение всего эксперимента в кинетически-контролируемом режиме с высокими скоростями нагревания позволяет количественно определять соотношения

различных углеродных фаз в образце. Например, на Рис.2 (А) представлены кривые дифференциальной термогравиметрии сгорания продуктов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ), в которых помимо самих УНТ, сгорающих при более высоких температурах, присутствуют другие углеродные частицы (non-CNT частицы), которые сгорают при низких температурах. Определение парциальных площадей низкотемпературного и высокотемпературного эффектов сгорания продуктов синтеза УНТ позволяет количественно оценивать содержания полезного (УНТ) и побочного (non-CNT) продуктов синтеза.

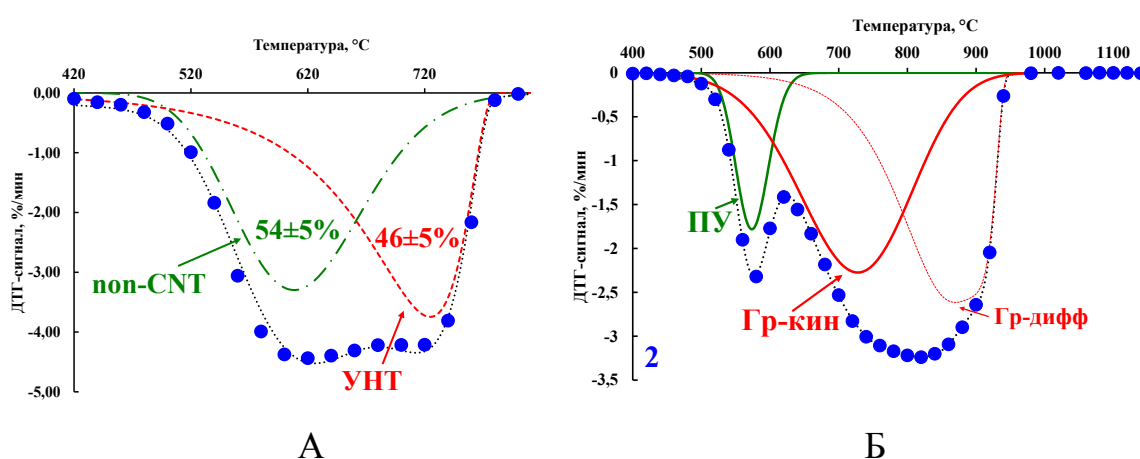


Рис.2. Кривые ДТГ после разделения пиков термического анализа в окислительной атмосфере продуктов синтеза углеродных нанотрубок (А) и продуктов газофазного нанесения пиролитического углерода на сферолизированный графит (Б)

Стоит отметить, что дополнительная пробоподготовка углеродных образцов, путём их разбавления в инертном разбавителе, для проведения термического анализа в окислительной атмосфере не всегда является обязательным условием для количественного анализа. Например, если необходимо определить содержание углеродной фазы, сгорающей при низкой температуре, где реакция протекает в кинетически-контролируемом режиме без предварительных операций пробоподготовки,

количественная оценка может быть проведена даже при условии, что часть основной углеродной фазы сгорает в условиях эксперимента в диффузионно-контролируемом режиме. Типичным примером является сферолизированный графит с осажденным защитным слоем пиролитического углерода, который может использоваться в качестве активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов [12]. Например, на Рис.2 (Б) видно, что несмотря на то, что часть сферолизованного графита сгорает в диффузионно-контролируемой области (обозначение Гр-дифф), пиролитический углерод, содержание которого в образце необходимо определить, сгорает в кинетически-контролируемом режиме без предварительной пробоподготовки. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в данном случае необходимо использовать низкие значения скорости нагревания [12].

Некоторые типы углеродных материалов, например, углерод-углеродные композиционные материалы имеют в своем составе углеродные структуры, полученные после пиролиза предварительно сформированных полимерных матриц. Для формирования таких полимерных матриц обычно используют высокомолекулярные соединения с высоким коксовым остатком, которые получают методом поликонденсации мономеров и олигомеров, например, фенол-формальдегидные смолы. Процесс отверждения таких полимерных смол сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов и суперпозицией экзотермических и эндотермических тепловых эффектов, что затрудняет использование кинетических вычислений, полученных с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, например, для оптимизации режимов их отверждения. Аналогичная картина наблюдается и при пиролизе данных полимерных матриц, который сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов пиролиза и также может сопровождаться параллельными химическими

процессами с поглощением и выделением тепла. В данном случае для кинетических исследований с целью расчёта оптимального режима отверждения или пиролиза могут быть использованы как экспериментальные величины, такие как потеря массы или усадка, так и расчётные, такие как изменение плотности, а в качестве критерия оптимизации может быть выбрано равномерное изменение степени превращения, равномерная усадка и др. Например, на Рис.3 представлены расчётные режимы доотверждения и пиролиза, где в качестве критерия оптимизации было выбрано равномерное изменение степени превращения, рассчитанное из данных термогравиметрии [13].

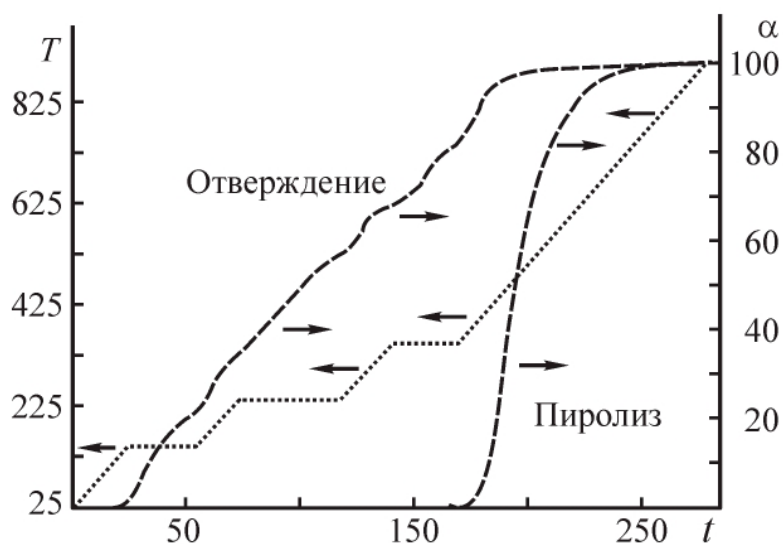


Рис.3. Температурно-временной режим отверждения материала, получаемого через стадии отверждения полимерной матрицы и её пиролиза, где в качестве критерия оптимизации выбрано равномерное изменение степени превращения

### Выводы

В работе рассмотрены нюансы использования термического анализа при разработке и исследованиях углеродных материалов. Отмечается, что при исследовании углеродных материалов методом

термопорометрии с использованием в качестве рабочего вещества (пенетранта) бидистиллированной воды необходимо проводить отжиг образцов в инертной атмосфере при температурах свыше 1000°C для удаления кислородсодержащих групп, присутствие которых приводит к увеличению незамерзающего  $\delta$ -слоя и искажению результатов распределения открытой пористости в образце. При сравнении серии образцов, т.е. для получения относительных значений пористости и распределения пор по размерам, необходимо, чтобы у углеродных образцов была одинаковая тепловая предыстория, которая обеспечивала приблизительно одинаковое содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности исследуемого углеродного материала. Отмечается, что при исследованиях углеродных материалов методом термического анализа в окислительной атмосфере, необходимо использовать высокие скорости нагревания (20 К/мин) и разбавление углеродного материала инертным разбавителем, например, оксидом алюминия, что позволяет проводить весь процесс окисления в кинетически-контролируемом режиме без перехода в диффузионно-контролируемый режим. Рассмотрено использование термического анализа для оптимизации температурно-временных режимов получения углеродных материалов через стадии отверждения полимерного прекурсора и его последующего пиролиза, которые сопровождаются потерей массы и суперпозицией экзотермических и эндотермических тепловых эффектов. Отмечается, что для кинетических расчётов могут быть использованы как экспериментальные данные, такие как изменение массы или линейных размеров, так и расчётные величины, такие как плотность.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность за оказание подготовительных работ для проведения экспериментов сотрудников НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ и НИЦ «Курчатовский институт», КК ТИСНУМ.

### **Работа выполнена**

Часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых материалов» НИЦ «Курчатовский институт».

### **Список литературы**

1. Хасков М.А. Исследование открытой пористости углеродных материалов методом термoporометрии // Завод. лаб. Диагн. матер. 2020. Т. 86. Вып. 11. С. 28-35.

2. Хасков М.А. Термoporометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. С.24-31.

3. Хасков М.А., Сульянова Е.А., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Влияние условий стадии микрофазового разделения в системе резольная смола/этиленгликоль на свойства пиролизатов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 483-490.

4. Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З. Физико-химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 76-79.

5. Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р.К., Мордкович В.З. Использование термического анализа для исследования продуктов гетерофазного пироосаждения на модифицированный природный графит // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. № 10. С. 6-15.

6. Li L., Yao X., Li H., Liu Z., Ma W., Liang X. Thermal Stability of Oxygen-Containing Functional Groups on Activated Carbon Surfaces in a Thermal Oxidative Environment // J. Chem. Eng. Jap. 2014. V. 47. N. 1. P. 21–27.

7. Zelenková G., Zelenka T., Slovák V. Thermoporometry of porous carbon: The effect of the carbon surface chemistry on the thickness of non-freezable pore water layer (delta layer) // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. V. 326. P. 111358: 1-9.

8. Shen W., Li Z., Liu Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon // Rec. Pat. Chem. Eng. 2008. V. 1. N. 1. P. 27-40.

9. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol – p-toluenesulfonyl chloride // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 233. P. 236-241.

10. Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A.W. Oxyreactive thermal analysis. A good tool for the investigation of carbon materials // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 77. P. 201–206.

11. Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р.К., Мордкович В.З. Использование термического анализа для исследования продуктов гетерофазного пироосаждения на модифицированный природный графит // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. № 10. С. 6-15.

12. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю. Термокинетические исследования в системе поликарбосилан-олигосилазан-роливсан // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 890-898.

УДК 539.3:620.17

## **ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКА НА КИНЕТИКУ ИЗМЕНЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ И МОДУЛЯ СДВИГА В ХОДЕ УВЛАЖНЕНИЯ**

*Корниенко Г.В., Вешкин Е.А., Старцев О. В., Двирная Е. В.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** В данной работе приведены исследования углепластиков, изготовленных с разным содержанием связующего и при разном давлении. В результате увлажнения данных материалов была определена кинетика влагопоглощения и изменения модуля сдвига.*

***Ключевые слова:** углепластик, увлажнение, содержание связующего, давление отверждение, модуль сдвига.*

## **THE EFFECT OF EXPOSURE IN DIFFERENT CLIMATIC ZONES ON THE CHANGE IN THE RESISTANCE OF FRP TO THE PLASTICIZING EFFECT OF MOISTURE**

*Kornienko G.V., Veshkin E. A., Startsev O.V., Dvirnaya E.V.*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Abstract.** This article presents studies on the effect of the ratio of polymer binder content to carbon fiber content and the curing pressure on the properties of CFRP in its initial and moistened states. The kinetics of the moisture content changes for these materials were approximated using the Fick and Langmuir models.*

***Key words:** carbon fiber reinforced polymer, moisture uptake, binder content, curing pressure, in plane shear modulus.*

## Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных областях: в авиации, судостроении, автопроме, ветроэнергетике, строительстве и т.д. Данные материалы обладают коррозионной стойкостью, а также высокой удельной прочностью при относительно низкой массе изделий на основе данных материалов. Помимо очевидного влияния состава ПКМ на их свойства, значительное влияние может также оказывать соотношение компонентов.

Множество экспериментальных работ показывают, что, например, при увеличении объёмной доли волокна свойства композита обычно улучшаются: возрастают модуль упругости, прочность и энергия поглощения. Однако эти зависимости не линейны и имеют оптимальные значения. Волокна в ПКМ несут основную нагрузку, а полимерная матрица передаёт её через границу раздела фаз. Увеличение содержания волокна усиливает вклад жёсткого компонента в механические характеристики. Однако высокая доля волокна может ухудшать адгезию и вызывать микропустоты, что снижает прочность при ударе, растяжении и циклических нагрузках.

Ряд исследований выявляет, что для многих систем оптимальная доля волокна находится в диапазоне 40–60 % по объёму: выше этого уровня эффективность усиления замедляется или может ухудшиться из-за дефектов. В работах по армированию короткими волокнами показано, что увеличение доли волокна усиливает модуль и прочность до определённой точки, после чего дальнейшее увеличение может привести к агрегации, неравномерному распределению и снижению прочности из-за образования дефектов и пустот.

Важную роль в формировании свойств ПКМ также играют такие технологические параметры, как температура и давление отверждения. Увеличение температуры отверждения часто повышает температуру

стеклования ( $T_g$ ) и способствует улучшению свойств материала за счет более высокой степени сшивки полимерной матрицы. Однако чрезмерно высокая температура может вызвать термическое разрушение и ухудшение механических свойств.

Отверждение ПКМ при недостаточном давлении приводит к высокой пористости, снижению плотности и ухудшению свойств. Пористость оказывает значительное влияние на прочность и жёсткость. Пустоты снижают сопротивление растрескиванию, ударную вязкость и усталостную прочность. Увеличение давления при отверждении улучшает пропитку волокон матрицей и снижает пористость, повышая механические свойства и межфазную адгезию, однако избыточное давление может привести к микротрещинам и другим дефектам, которые также способны негативно влиять на свойства ПКМ.

Свойства ПКМ в реальных условиях зависят от различных внешних факторов: влага, температура, УФ-излучение, механические нагрузки, химические агенты и их комбинированное влияние. Эти факторы способны влиять на свойства, как полимерной матрицы, так и межфазного пространства матрица — волокно, что приводит к потере прочности, жёсткости, усталостной выносливости, что ограничивает применение данных материалов и повышает требования к новым разрабатываемым материалам.

Влага является одним из основных внешних факторов, способных значительно влиять на свойства ПКМ. Влагопоглощение вызывает протекание таких процессов, как

- Пластификация – обратимый процесс, вызванный проникновением молекул воды между цепями полимерной матрицы и экранированием функциональных групп полимеров;
- Набухание – обратимый процесс увеличения объема матрицы;

- Доотверждение (обычно при повышенной температуре) – активация процессов отверждения между непрореагировавшими функциональными группами, образование более сшитой структуры (необратимый процесс);
- Гидролиз – необратимые реакции расщепления полимерных цепей с участием молекул воды;
- И т.п.

Особенности изготовления материалов способны оказывать различное влияние на протекание процессов влагопоглощения, что в свою очередь сказывается на изменении свойств материала. Поэтому еще на этапе разработки необходимо не только оценивать свойства материала в исходном состоянии, но и иметь возможность определить склонность материалов к старению, в частности, к сорбции влаги.

В идеальных структурах равновесное влагопоглощение пропорционально массовой доле полимерного связующего, так как влагопоглощение в ПКМ происходит преимущественно в полимерной матрице. С другой стороны, высокое содержание волокон увеличивает общую площадь границы раздела фаз. А в реальных ПКМ диффузия вдоль волокон может протекать быстрее, чем через саму полимерную матрицу.

Как уже говорилось ранее, давление влияет на пористость, которая оказывает влияние не только на свойства материала в исходном состоянии, но и способствует более активной сорбции влаги. Высокое давление (0,5–1,0 МПа) минимизирует количество пор и пустот. Поры действуют как резервуары для воды, что приводит к резкому увеличению, как скорости, так и предельному значению влагопоглощения.

Плотность сшивки, которая достигается увеличением температуры отверждения, препятствует проникновению влаги. Низкий температурный режим ведет к неполному отверждению, оставляя больше свободного объема и гидрофильных групп, что повышает предел влагопоглощения.

Основные процессы пластификации и гидролиза, вносящие наибольший вклад в изменение свойств ПКМ, приводят к падению механических характеристик, исходя из чего рост влагосодержания чаще всего приводит к снижению прочностных и упругих свойств материалов. Однако высокий интерес вызывают исследования динамики изменения механических свойств в ходе увлажнения. Такой подход позволяет напрямую судить о способности ПКМ сопротивляться влиянию влаги, а также открывает возможность отследить сложность и многостадийность изменения свойств материала в ходе увлажнения. Чаще всего такие исследования предполагают испытания отдельных серий ПКМ с различным содержанием влаги, что значительно снижает точность полученных значений, учитывая высокую флуктуацию свойств ПКМ.

Таким образом, целью нашей работы стало исследование влияния давления отверждения, а также соотношения связующего к наполнителю на процесс влагопереноса в углепластике (УП). С помощью динамического механического анализа (ДМА) исследовано влияние влаги на состояние связующего. А для изучения кинетики изменения механических свойств материала с высокой точностью было решено отслеживать поведение модуля сдвига ( $G$ ) с помощью неразрушающего метода кручения (ГОСТ 33843-2016).

### **Материалы и методы**

В качестве объекта исследования был выбран УП ВКУ-39/ВТкУ-2.200 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212. Для оценки влияния параметров изготовления данный материал был изготовлен с разным содержанием связующего и отвержден с разным давлением. Технологические особенности изготовления УП, а также маркировки, присвоенные каждому типу материала представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Технологические особенности изготовления и маркировка УП**

Маркировка материала	Содержание связующего, %	Давление отверждение, МПа	Толщина образцов, мм
<b>С32Р7</b>	32	0,7	2,4
<b>С34Р7</b>	34	0,7	2,5
<b>С36Р7</b>	36	0,7	2,6
<b>С38Р7</b>	38	0,7	2,6
<b>С34Р3</b>	34	0,3	2,0
<b>С34Р9</b>	34	0,9	2,0

Данные материалы были изготовлены в виде плит 300\*300 мм, а в дальнейшем, в зависимости от вида испытаний, из них были вырезаны образцы необходимых размеров. Образцы для изучения влагопереноса и изменения модуля сдвига в плоскости листа представляли собой квадратные пластины 80\*80 мм, а образцы для ДМА – полоски 50\*10 мм.

Образцы были подвержены увлажнению над поверхностью воды в эксикаторах при относительной влажности воздуха  $\varphi = 98 \pm 2 \%$  и при температуре  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Увлажнение образцов для определения  $T_g$  продолжалось 56 сут., а образцов для определения  $G$  – 120 сут.

В ходе увлажнения квадратных образцов 80\*80 мм (по 3 шт. на каждый материал) регулярно измеряли их массу на аналитических весах с точностью в 10 мкг. Влагосодержание определяли в соответствии с формулой:

$$\Delta m_i = \frac{(m_0 - m_i)}{m_0} * 100\%,$$

где  $m_0$  – масса образца до увлажнения, г;  $m_i$  – масса образца в момент времени увлажнения  $i$ , г.

В ходе увлажнения измеряли модуль сдвига в плоскости листа ( $G$ ), в соответствии со стандартной методикой, с помощью метода кручения. При этом получали график деформации, на начальном участке которого

определяли показатель  $G$ . На каждом образце нагружение проводили по двум осям с каждой стороны. На полученных графиках определяли значения нагрузки  $F_1$  и  $F_2$  при величинах деформаций  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , используя которые находили  $G$  по формулам:

$$G = \frac{0,75\Delta a' a'' K}{1000h^3},$$
$$\Delta = \frac{F_1 - F_2}{\gamma_1 - \gamma_2},$$

где  $a'$ ,  $a''$  — среднее значение стороны образца, мм;  $h$  — среднее значение толщины, мм;  $K$  — поправочный коэффициент;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  — значения деформации на начальном этапе;  $F_1$ ,  $F_2$  — соответствующие данной деформации нагрузки, Н.

По среднему значению  $G$ , измеренному по всем осям всех образцов из серии считали относительное изменение модуля сдвига в плоскости листа  $\Delta G(t)$  по формуле, аналогичной относительному изменению массы:

$$\Delta G(t) = \frac{G(t) - G(0)}{G(0)} * 100 \%,$$

где  $G(t)$  — модуль сдвига в плоскости листа материала в процессе кондиционирования, ГПа,  $G(0)$  — минимальное значение модуля сдвига в плоскости листа материала в процессе сушки, ГПа.

С целью определения  $T_g$  был проведен ДМА при изгибных колебаниях полосок размером 50x10 мм, вырезанных из пластин УП. В каждой серии измерений использовалось по 3 параллельных образца. Измерения проводили в интервале температур от 50 до 250 °С в потоке аргона со скоростью потока 70 мл/мин, частотой 1 Гц, скоростью нагрева 2 °С/мин. Измеренные зависимости  $E''(T)$  дали возможность с точностью 0,5 °С определить температуру стеклования  $T_g$  по положению максимума  $E''$ .

## Результаты, моделирование и обсуждение

Для большинства эпоксидных и термопластичных матриц в тонких изделиях первые стадии поглощения часто приближённо подчиняются второму закону Фика (1), однако, в большинстве реальных ПКМ наблюдаются отклонения, требующие расширенных моделей, как например модель Ленгмюра (2):

$$\Delta m^f(t) = \Delta m_0^f(1 - 8SUM_n); SUM_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\exp[-n^2 dt]}{n^2};$$
$$d = D_m/R^2; n = \pi(2i + 1); i = [0..N - 1]; \frac{1}{R^2} = \frac{2}{L^2} + \frac{1}{H^2} \quad (1)$$

$$\Delta m^l(t) = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \Delta m^f(t) + \Delta m_0^f \left( 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \exp[-\beta t] - \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right); \quad (2)$$

$$\Delta m^f(t) = \Delta m_0^f(1 - 8SUM_n),$$

где  $\Delta m$  — относительное влагосодержание,  $D_m$  — коэффициент диффузии влаги,  $L$  и  $H$  — длина и толщина квадратной пластины, верхние индексы  $f$  и  $l$  соответствуют моделям Фика и Ленгмюра,  $\beta$  — значение вероятности превращения связанной воды в мобильную,  $\gamma$  — значение вероятности превращения мобильной воды в связанную,  $\Delta m_0$  — предельное значение влагосодержания.

В таблице 2 представлены результаты применения этих моделей для результатов изменения массы образцов углепластика, изготовленных с разным соотношением связующего к наполнителю и при разном давлении отверждения, в ходе 120 сут. увлажнения.

Таблица 2

**Результаты применения моделей (1) и (2) для образцов УП**

Материал	Модель Фика (1)			Модель Ленгмюра (2)		
	$R^2$	$D_m^f$ , мм/сут. <sup>2</sup>	$\Delta m_0^f$ , %	$R^2$	$D_m^l$ , мм/сут. <sup>2</sup>	$\Delta m_0^l$ , %
<b>С38Р7</b>	0,9953	0,063	1,43	0,9984	0,086	1,35
<b>С36Р7</b>	0,9962	0,058	1,48	0,9993	0,086	1,39
<b>С34Р7</b>	0,9968	0,048	1,40	0,9990	0,065	1,32
<b>С32Р7</b>	0,9972	0,048	1,32	0,9990	0,063	1,25
<b>С34Р9</b>	0,9967	0,059	1,26	0,9994	0,073	1,23
<b>С34Р3</b>	0,9960	0,060	1,26	0,9987	0,076	1,23

Из представленных результатов видно, что среднее значение коэффициента достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) увеличивается с 0,996 до 0,999 при переходе от модели Фика к модели Ленгмюра. При этом с увеличением, содержания связующего, через которое в большей степени протекает сорбция влаги, возрастает, как  $D_m$ , так и  $\Delta m_0$ , что свидетельствует о росте скорости и предельного значения влагосодержания. Также установлено, что 0,7 МПа является оптимальным давлением для отверждения, увеличение или снижение которого, приводит к росту  $D_m$ .

Результаты ДМА образцов УП в исходном состоянии и после увлажнения представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Результаты ДМА для образцов УП**

Материал	$Tg_{(исх.)}$ , °С	$Tg_{(увл.)}$ , °С	$Tg_{(исх.)}/Tg_{(увл.)}$	$w$ , %
<b>С38Р7</b>	173,7(±0,4)	132,2(±1,7)	0,76	1,07
<b>С36Р7</b>	174,1(±0,3)	133,1(±1,9)	0,76	1,10
<b>С34Р7</b>	173,7(±0,1)	133,4(±0,6)	0,77	1,02
<b>С32Р7</b>	171,2(±0,4)	131,6(±0,2)	0,77	0,97
<b>С34Р9</b>	171,9(±0,6)	131,8(±0,6)	0,77	1,03
<b>С34Р3</b>	171,8(±1,4)	132,7(±0,9)	0,77	1,02

Как в исходном состоянии, так и после увлажнения, значение  $T_g$  для образцов с разным содержанием связующего и разным давлением отверждения имеет близкие значения. Это демонстрирует слабое влияние выбранных технологических факторов на химическую структуру полимерной матрицы. При этом после 56 сут. увлажнения, несмотря на разное влагосодержание 0,97-1,10 %,  $T_g$  стабильно снижается на 23-24 %.

В то время как на  $T_g$  в большей степени может влиять лишь температура и время отверждения, на значение механических характеристик, например, модуля сдвига давление отверждения и содержание связующего способно оказывать большее влияние (рис. 1).

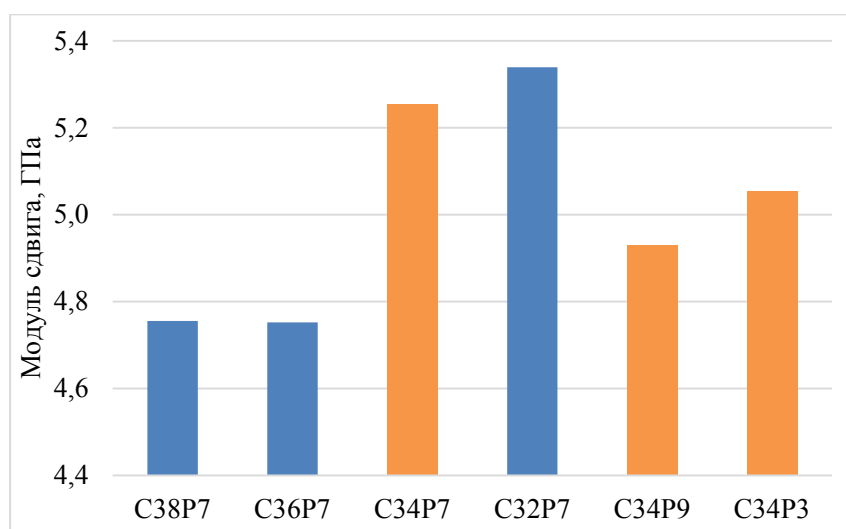


Рис. 1. Значение  $G$  образцов УП, изготовленных при разном давлении и с разным содержанием связующего, в исходном состоянии.

Таким образом, со снижением содержания связующего  $G$  скачкообразно увеличивается. Модуль упругости углеродного волокна значительно превышает модуль упругости полимерного связующего. Увеличение доли более жесткой фазы (волокна) ведет к росту общей жесткости композитного материала. Более того, при условии сдвига основную нагрузку принимает границы раздела фаз. Чем выше плотность упаковки волокон, тем выше сопротивление материала деформации

сдвига. При этом, как и в случае  $D_m$ , по результатам  $G$  давление 0,7 МПа оказалось оптимальным.

При увлажнении для всех образцов с ростом влагосодержания наблюдается закономерное снижение модуля сдвига. В наших ранних работах была продемонстрирована перспективность применения аналогов моделей (1) и (2) для изменения модуля сдвига:

$$\begin{aligned} \Delta G^f(t) &= \Delta G_0^f (1 - 8SUM_n) \\ SUM_n &= \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\exp[-n^2 dt]}{n^2}; \\ d &= D_G/R^2; n = \pi(2i + 1); i = [0..N - 1] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^l(t) &= \frac{\beta}{\gamma + \beta} \Delta G^f(t) + \Delta G_0^l \left( 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \exp[-\beta t] - \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right) \\ \Delta G^f(t) &= \Delta G_0^f (1 - 8SUM_n) \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta G_0$  – предельное значение  $\Delta G$ ,  $D_G$  – аналог коэффициента диффузии (скорость изменения модуля сдвига), верхний индекс  $f$  соответствует модели Фика.

Однако в случае результатов, полученных для данных образцов, вместо гладких зависимостей модуля сдвига от времени увлажнения, были получены ломанные зависимости, на которых чередуются этапы роста и падения  $\Delta G$  (рис. 2-3). Такое сложное поведение модуля сдвига снижает применимость моделей (3) и (4), которые хорошо описывают процесс постепенной пластификации. Среднее значение  $R^2$  для моделей (3) и (4) составило всего 0,23 и 0,61.

На данных зависимостях (рис. 2-3) можно отчетливо выделить 3 основные стадии:

1. 0-16 сут. – резкое падение  $\Delta G$ , вызванное пластификацией материала;
2. 16-57 сут. – постепенный рост  $\Delta G$  за счет роста внутренних напряжений при набухании и доотверждении;
3. 57-120 сут. – постепенное снижение  $\Delta G$ , вызванное гидролитическим разрушением материала.

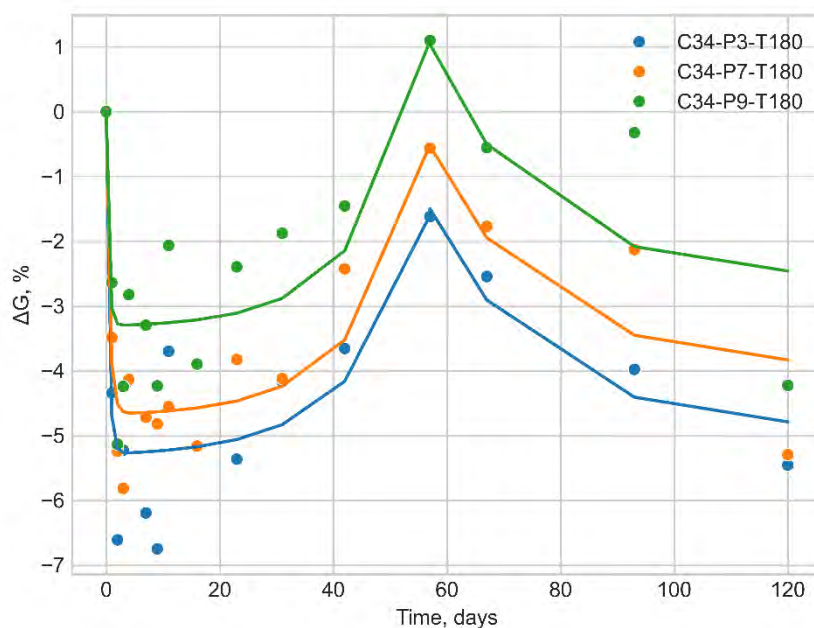


Рис. 2 Кинетика изменения модуля сдвига в ходе увлажнения образцов УП, изготовленных при разном давлении отверждения, аппроксимация моделью (5).

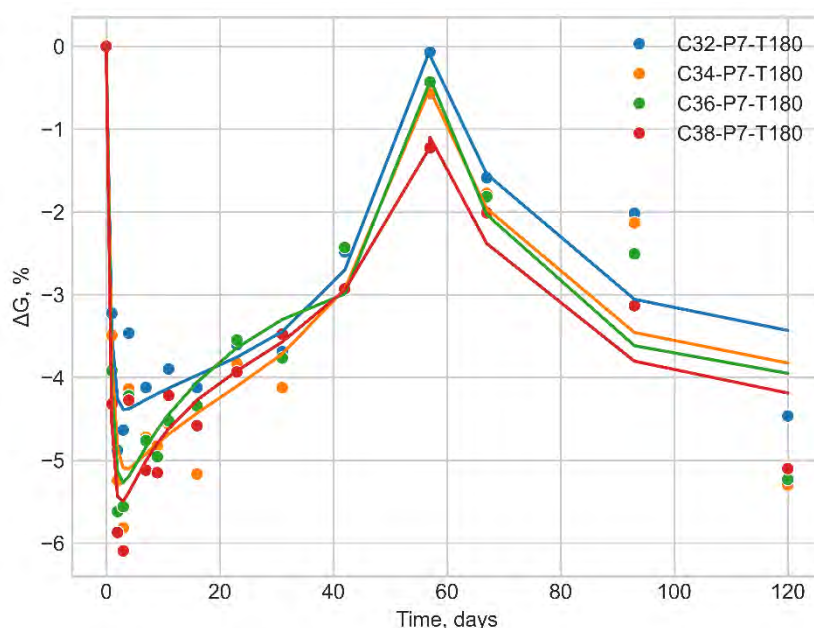


Рис. 3 Кинетика изменения модуля сдвига в ходе увлажнения образцов УП с разным содержанием связующего, аппроксимация моделью (6).

В связи с предложенным объяснением наблюдаемых явлений было решено провести аппроксимацию с применением моделей (3) и (4), усложненных дополнительными двумя экспоненциальными функциями:

$$\Delta G^{f+e}(t) = \Delta G^f(t) + \begin{cases} \exp(k^{f1}(t - t^{f1})), & t < 57 \\ \exp(-k^{f2}(t - t^{f1})), & t \geq 57 \end{cases} \quad (5)$$

$$\Delta G^{l+e}(t) = \Delta G^l(t) + \begin{cases} \exp(k^{l1}(t - t^{l1})), & t < 57 \\ \exp(-k^{l2}(t - t^{l1})), & t \geq 57 \end{cases} \quad (6)$$

Коэффициенты  $k^l$ ,  $t^l$  характеризуют склонность материала к процессу доотверждения, а также к росту внутренних напряжений за счет набухания, а коэффициенты  $k^2$ ,  $t^2$  – его склонность к гидролизу. В данной работе ввиду небольшого количества точек в области пика (57 сут.) влияние технологических параметров изготовления УП на значения данных коэффициентов установить не удалось.

Результаты применения моделей (5) и (6) представлены на рис. 2-3 и в таблице 4.

Таблица 4

**Результаты применения моделей (5) и (6) для данных изменения модуля сдвига образцов ПКМ в исходном состоянии и после экспозиции**

Материал	Усложненный налог модели Фика (5)			Усложненный аналог модели Ленгмюра (6)		
	$R^2$	$\Delta G_0^{f+e}, \%$	$D_G^{f+e}, 1/\text{сут.}^2$	$R^2$	$\Delta G_0^{l+e}, \%$	$D_G^{l+e}, 1/\text{сут.}^2$
<b>С38Р7</b>	0,86	-4,87	7,56	0,92	-3,92	0,27
<b>С36Р7</b>	0,87	-4,67	6,36	0,91	-2,44	0,12
<b>С34Р7</b>	0,85	-4,82	4,04	0,88	-3,86	0,13
<b>С32Р7</b>	0,84	-4,06	4,76	0,91	-3,76	0,13
<b>С34Р9</b>	0,74	-3,40	3,49	0,79	-2,66	1,92
<b>С34Р3</b>	0,81	-5,43	3,06	0,83	-4,75	0,08

Из полученных результатов (таблица 4) видно, что данные модели гораздо более точно описывают экспериментальные данные. Значение  $R^2$  выросло до 0,83 для модели (5) и до 0,87 для модели (6). Исходя из значений коэффициентов  $D_G$  и  $\Delta G_0$ , в соответствии с обеими моделями (5) и (6) среди образцов с различным содержанием связующего при увлажнении наиболее склонен к деградации свойств углепластик с наибольшим содержанием связующего, 38 %. А для образцов, изготовленных при разных давлениях отверждения наибольшее снижение  $\Delta G$  характерно для образцов, изготовленных при 0,3 МПа.

Полученные коэффициенты дают информацию о кинетике изменения жесткости материалов в ходе увлажнения и об их связи с изменением влагосодержания. Результаты данных испытаний позволяют не только изучить многостадийность изменения свойств ПКМ, но и демонстрируют вклад отдельных технологических параметров в стабильность готовых материалов под действием внешних факторов.

### Выводы

В данной работе представлены результаты исследования УП, изготовленного с разным содержанием связующего и при разном давлении отверждения. Результаты испытаний показали, что в то время как  $T_g$  для исходных образцов имеет схожее значение, значение  $G$  варьируется в зависимости от технологических параметров изготовления УП. Это явление свидетельствует о разном состоянии межфазного пространства материалов при стабильности химической структуры.

Установлено, что кинетика изменения массы в ходе увлажнения для всех образцов хорошо описывается классическими моделями Фика и Ленгмюра, средние значения  $R^2$  составили 0,996 и 0,999. В тоже время изменение  $G$  в ходе увлажнения имеет более сложную природу. Введение дополнительных коэффициентов, описывающих осложняющие процессы,

предположительно, доотверждение, набухание и гидролиз, позволяет лучше описать кинетику изменения модуля сдвига и приводит к увеличению  $R^2$  до 0,83 и 0,87 для усложненных аналогов Фика и Ленгмюра.

Было показано, что с увеличением содержания связующего увеличивается скорость и предельное значения изменения, как влагосодержания, так и модуля сдвига. Что касается давления отверждения, по результатам испытаний установлено, что оптимальное значение данного технологического параметра составило 0,7 МПа.

### **Финансирование работы**

Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.

### **Список литературы**

1. Гуляев И. Н., Павловский К. А. Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. – 2023. – №. 3 (121). – Ст. 9. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.02.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.
2. Gong J. et al. Influences of fiber volume content on the mechanical properties of 2D plain carbon-fiber woven composite materials // Polymers. – 2023. – Vol. 16. – No. 1. – P. 108.
3. Aramide F. O., Oladele I. O., Folorunso D. O. Evaluation of the effect of fiber volume fraction on the mechanical properties of a polymer matrix composite // Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. – 2009. – Vol. 14. – P. 134-141.
4. Yang K., Yue Y. M., Zhao W. P., et al. Influence of resin content on mechanical properties of composite laminates // Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 770. – No. 1. – P. 012009.

5. Gong J., Saeed N., Huang X., et al. Influences of fiber volume content on the mechanical properties of 2D plain carbon-fiber woven composite materials // *Polymers*. – 2023. – Vol. 16. – P. 108.
6. Zaini M. et al. Post-Curing Effects on the Tensile Properties of Hybrid Fiber-Reinforced Polymers: Experimental and Numerical Insights // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – No. 9. – P. 1261.
7. Lai J., Zhang X., Zhang X. Measuring the mechanical properties of glass fiber reinforcement polymer composite laminates obtained by different fabrication processes // *Journal of Visualized Experiments (JoVE)*. – 2023. – No. 196. – P. e65376.
8. Rajak D. K., Wagh P. H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 21. – P. 3721.
9. 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.
10. Bone J.E., Sims G.D., Maxwell A.S., et al. On the relationship between moisture uptake and mechanical property changes in a carbon fibre/epoxy composite // *Journal of Composite Materials*. – 2022. – Vol. 56. – P. 2189-2199.
11. Airale A. G. et al. Moisture effect on mechanical properties of polymeric composite materials // *AIP conference proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2016. – Vol. 1736. – No. 1. – P. 020020.
12. Yang Z, Meng X, Zeng G. Effect of Resin Content on the Structure, Water Resistance and Mechanical Properties of High-Density Bamboo Scrimbers // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 797.

13. Rajaram A. N., Boay C. G., Srikanth N. Effect of curing on the hygrothermal behaviour of epoxy and its carbon composite material // *Composites Communications*. – 2020. – Vol. 22. – P. 100507.

14. Korkees F. Moisture absorption behavior and diffusion characteristics of continuous carbon fiber reinforced epoxy composites: A review // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. – 2023. – Vol. 62. – P. 1789-1822.

15. Гуняева А. Г. и др. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind.. И Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. – 2018. – № 3 (52). – С. 18-26. <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 09.02.2026). DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.

16. Lebedev V.P., Startsev O.V., Kornienko G.V. Diffusion Model of Elastic Properties of Fiber Reinforced Plastic in Humidification Conditions // *Doklady Rossijskoj akademii nauk. Himiâ, nauki o materialah*. – Vol. 519. – P. 25-31.

УДК 544.774.2, 543.57

## **ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАЛОПЛОТНОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПОЛЫХ МИКРОСФЕР**

*Малышева О.В., Васильева Н.С., Дрожжин В.С., Коршунова Т.В., Куваев М.Д., Куликов С.А., Морозова Т.А., Романова О.Н., Самсонов Г. Ю.*

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»*

*Саров, Россия*

*OVMalysheva@vniief.ru*

***Аннотация.** Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих при термообработке композита на основе аэрогеля SiO<sub>2</sub> и полых микросфер из вулканического стекла. Также проведено определение потери массы, объемной усадки и плотности материала при его термообработке при температурах 200–1000 °С. Полученные результаты указывают на необходимость отжига материала при 600 °С перед использованием для удаления остатков растворителя.*

***Ключевые слова:** теплоизоляционный материал, аэрогель, полые микросферы, термоанализ.*

## **THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF LOW-DENSITY THERMAL INSULATION MATERIAL BASED ON SILICA AEROGEL AND HOLLOW MICROSPHERES**

*Malysheva O.V. Vasilyeva N.S., Drozhzhin V.S., Korshunova T.V., Kuvaev M.D., Kulikov S. A., Morozova T. A., Romanova O. N., Samsonov G. Y.*

*FSUE «RFNC-VNIIEF»*

*Sarov, Russia*

*OVMalysheva@vniief.ru*

***Abstract.** This work is devoted to the study of processes occurring during the heat treatment of a composite based on SiO<sub>2</sub> and hollow microspheres made of volcanic glass. The study also determined the mass loss, volumetric shrinkage, and density of the material during its heat treatment at temperatures ranging from 200–1000 °C. The results obtained indicate the need to anneal the material at 600 °C before use to remove solvent residues.*

***Keywords:** thermal insulation material, aerogel, hollow microspheres, thermoanalysis.*

### Введение

В последние годы увеличился интерес к созданию эффективных теплоизоляционных материалов с низкой плотностью для установок и аппаратов, работающих в экстремальных условиях.

Существует потребность в теплоизоляционных материалах для радиоизотопных термоэлектрических генераторов космического назначения (РИТЭГ), для электронных приборов небольшого объема, в которых важна высокая однородность материала. Требуемый материал должен обладать плотностью менее 0,1 г/см<sup>3</sup> и теплопроводностью ниже 0,1 Вт/(м·К), сохранять работоспособность до 600 °С, быть структурно однородным, химически инертным, гидрофобным, с минимальным газовыделением при нагреве.

Аэрогель диоксида кремния известен высокой теплоизоляционной эффективностью и малой плотностью. Он представляет собой аморфный пористый материал с трехмерной сетчатой структурой, образованной связанными наночастицами диоксида кремния.

Легкая и эффективная теплоизоляция на основе кремниевого аэрогеля может использоваться в авиакосмической и оборонной промышленности. К примеру, аэрогели из диоксида кремния применялись как теплоизоляционный материал батарейного отсека марсоходов «Mars Pathfinder» и «Spirit», а также как ловушки космической пыли [1].

Однако практическое применение чистых аэрогелей  $\text{SiO}_2$  ограничено их низкой механической прочностью. Для расширения области применения аэрогелей необходимо повышение механической прочности с сохранением важных параметров (плотность, пористость, теплопроводность и т.д.). Одним из таких методов является введение в аэрогель наполнителя, позволяющего материалу сохранять свою форму и размеры. Известны материалы, полученные введением в аэрогель различных волокон [2], мы предлагаем композиционный материал на основе кремниевого аэрогеля и полых микросфер.

В процессе функционирования РИТЭГ происходит нагревание его внутренних деталей, поэтому важным требованием к теплоизоляционному материалу является химическая и структурная стойкость при повышении температуры. Кроме того, газовыделение при нагреве не должно нарушать инертность среды внутри устройства.

С целью изучения поведения разработанного композиционного материала при нагревании был проведен синхронный термический анализ образцов до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , который позволил оценить потерю массы и возникновение тепловых эффектов. Методом газовой хроматографии определено газовыделение при нагреве материала до температур  $600$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Также выполнены эксперименты с отжигом композита в печи при температурах  $200$ ,  $400$ ,  $600$ ,  $800$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , позволившие оценить структурные изменения в образцах.

### **Материалы и методы исследования**

Материал на основе аэрогеля диоксида кремния и микросфер из вулканического стекла является в данный момент наиболее перспективным для использования в качестве среднетемпературного контура теплоизоляции РИТЭГ до  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Микросферы из вулканического стекла, разработанные и изготовленные на высокотемпературных стендах во ФГУП «РФЯЦ-

ВНИИЭФ» [3], имеют размер 40–400 мкм, развитую удельную поверхность (0,5–3,92 м<sup>2</sup>/г), низкую плотность (0,03–0,06 г/см<sup>3</sup>), высокую прочность, термостойкость (температура размягчения 800 °С), химическую инертность и низкий коэффициент теплопроводности (0,05 Вт/(м·К)) [4].

На рисунке 1 схематично представлено получение композиционного материала из аэрогеля диоксида кремния и полых микросфер. Сначала происходит образование золя диоксида кремния при гидролизе тетраэтоксисилана в кислой среде, затем в золь вводят полые микросферы и переводят раствор в гель в щелочной среде, путем конденсации. Время гелеобразования составляет 10-30 минут, что позволяет переместить состав в форму, удаляя излишки раствора. Далее следует гидрофобизация и отмывка образцов в изопропиловом спирте от непрореагировавших веществ, главным образом воды. После отмывки необходимо удалить жидкость из пор образца, сохранив его структуру. Для этого используется сушка в сверхкритических условиях диоксида углерода [5].



Рисунок 1 – Схема получения композита из аэрогеля SiO<sub>2</sub> и полых микросфер

Полученные таким образом образцы теплоизоляционного материала на основе аэрогеля диоксида кремния и микросфер из вулканического стекла имеют плотность 0,06–0,08 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность 0,02-

0,04 Вт/(м · К) однородный состав. На рисунке 2 приведен внешний вид цилиндрических образцов.



Рисунок 2 - Теплоизоляционный материал на основе аэрогеля SiO<sub>2</sub> и микросфер из вулканического стекла

Исследование термического поведения образцов на основе аэрогеля SiO<sub>2</sub> и микросфер из вулканического стекла осуществлялось методом синхронного термического анализа, то есть, посредством одновременного анализа пробы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термоаналитические опыты с пробами композита проводились на термоанализаторе, оснащённом измерительной ячейкой.

Взвешенная проба нагревалась до 800 °С в непрерывно обновляемой атмосфере воздуха с линейной скоростью подъёма температуры 2 °С/мин. В процессе нагрева пробы производилась непрерывная регистрация термоаналитических кривых ТГ, ДТГ и ДСК.

Отжиг образцов материала на основе аэрогеля диоксида кремния и микросфер из вулканического стекла проводился в печи в атмосфере воздуха со скоростью 2 °С/мин до 200, 400, 600, 800, 1000 °С. Оценивалась потеря массы, усадка и изменение плотности.

Исследование газовой выделенной из образцов композита при температурах 600 и 800 °С проводилось методом газохроматографического анализа. Для исключения влияния кислорода на процесс терморазложения исследования проводились в атмосфере среднего вакуума (давление менее  $10^{-3}$  бар).

Реакционную камеру с пробой нагревали в печи до требуемой температуры, затем охлаждали до комнатной температуры и исследовали выделившуюся газовую фазу на хроматографе «Цвет-800».

По результатам анализа были рассчитаны удельные объемы выделившихся газов, определен их качественный и количественный состав.

### **Результаты и обсуждения**

Термограмма, полученная в результате ТГ-ДСК анализа пробы композиционного материала на основе аэрогеля  $\text{SiO}_2$  и микросфер из вулканического стекла, приведена на рисунке 3.

ТГ-кривая (1) показывает, что нагревание образца до 800 °С сопровождается потерей массы, которая составляет 9,6 %. Монотонно спадающий профиль ТГ-кривой не позволяет выделить отдельных стадий потери массы материала.

Лишенная пиков линейная форма ДТГ-кривой (2), проходящая близко к нулевому значению скорости изменения массы практически параллельно оси температуры, указывает на то, что потеря массы при нагревании протекает с очень низкой скоростью. Максимальная скорость потери массы составляет 0,02 %/мин.

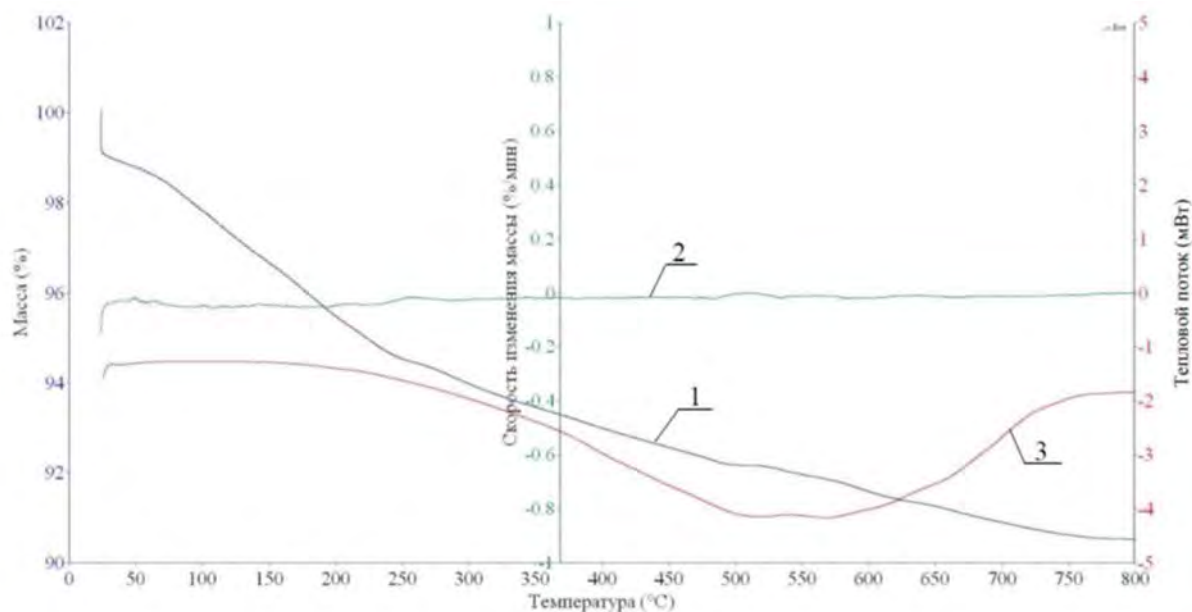


Рисунок 3 – Термограмма образца аэрогеля SiO<sub>2</sub> с микросферами из вулканического стекла  
1 – ТГ- кривая; 2- ДТГ- кривая; 3 – ДСК - кривая

На ДСК-кривой (3) зарегистрирован слабо выраженный эндотермический пик, располагающийся в достаточно широком температурном диапазоне 165–765 °C и не имеющий четко очерченных границ, что не позволяет точно определить величину наблюдаемого теплового эффекта. По приблизительным оценкам величина зарегистрированного поглощения тепла составляет 3200 Дж/г. Максимум поглощения тепла приходится на температуры 500–575 °C. Рассмотренные особенности ДСК-кривой в виде слабо выраженного поглощения тепла, осуществляющегося с заметно низкой скоростью в широком интервале температур нагревания, как правило, характерны для удаления низкомолекулярных веществ, в нашем случае предположительно влаги и изопропанола, из термически инертных минеральных материалов посредством прокаливания [6].

В таблице 1 приведены данные по потере массы, усадке и изменению плотности, на рисунке 4 - графики зависимости потери массы и усадки от температуры.

Таблица 1 – Характеристики композита на основе аэрогеля SiO<sub>2</sub> и микросфер из вулканического стекла до и после термообработки

Номер образца	Температура отжига, °С	Потеря массы, %	Объемная усадка, %	Плотность до отжига, г/см <sup>3</sup>	Плотность после отжига, г/см <sup>3</sup>
1	200	3,2	1,8	0,068	0,067
2	400	3,3	3,0	0,059	0,059
3	600	6,0	3,8	0,056	0,052
4	800	9,0	20,0	0,053	0,053
5	1000	10,0	62,0	0,08	0,25

Представленные в таблице 1 результаты показывают, что при нагреве до 800 °С плотность образцов меняется незначительно, ее уменьшение можно связать с испарением молекул изопропилового спирта, не удаленных при СК-сушке. Но при нагреве до 1000 °С значение плотности значительно возрастает. Это связано с тем, что при температурах выше 800 °С частицы аэрогеля начинают вязко течь под действием высокого поверхностного натяжения, что приводит к сплавлению частиц аэрогеля, росту их размера, поры при этом уменьшаются, схлопываются, площадь удельной поверхности снижается, возникает макроскопическая усадка и деформация материала, структура аэрогелей уплотняется [7].

Потеря массы при нагреве до 400 °С невелика (3%), она растет с увеличением температуры и достигает максимального значения 10% при 1000°С. Потеря массы связана с десорбцией молекул растворителя.

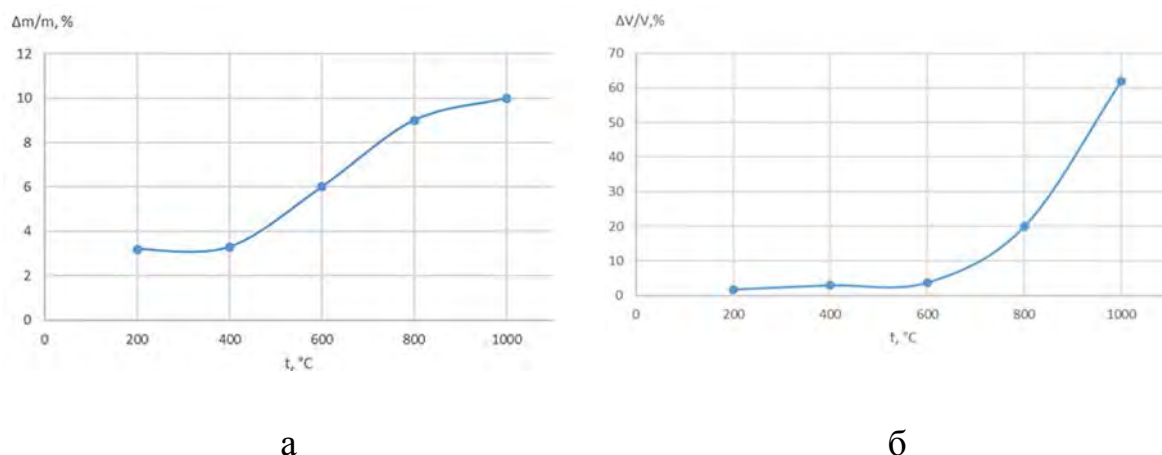


Рисунок 4 – Потеря массы (а) и усадка (б) композиционного материала на основе аэрогеля  $\text{SiO}_2$  с микросферами из вулканического стекла

Объёмная усадка образцов композиционного материала на основе аэрогеля  $\text{SiO}_2$  с микросферами из вулканического стекла увеличивается с ростом температуры отжига. Вплоть до 600 °С потеря объема сравнительно невелика (3,8 %), с дальнейшим увеличением температуры объёмная усадка становится значительной (62 % при 1000 °С).

В соответствии с [8], композиционный материал на основе аэрогеля  $\text{SiO}_2$  и микросфер из вулканического стекла в сверхкритических условиях достаточно сушить до остаточного содержания изопропанола 10 масс.%. После сушки материал содержит молекулы изопропилового спирта, а также гидрофобизирующего агента – гексаметилдисилазана. Таким образом, газовыделение из материала при нагревании обусловлено окислением и разложением этих соединений, и последующими взаимодействиями между продуктами разложения. Состав выделяющейся при нагревании газовой фазы приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Основные компоненты газовой фазы, образующиеся при различных режимах термостатирования композита в вакууме

Образец	Т, °С	Объёмная доля компонента, %								
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O
Без отжига	600	2,3	1,1	50,6	6,9	2,2	22,0	2,4	12,5	н/о
Без отжига	800	10,3	0,7	32,4	6,5	2,0	40,9	4,8	2,4	н/о
После отжига	600	н/о	2,0	5,9	н/о	1,8	42,2	н/о	29,8	18,3
После отжига	800	10,1	2,3	7,1	н/о	4,8	49,3	19,5	н/о	6,9
Примечание: н/о – не обнаружено										

Удельный объем газовой выделенной из композиционного материала при нагревании до 600 °С составил 33,8 см<sup>3</sup>/г. В составе газовой фазы преобладают азот (50,6 %) и метан (22 %), их выделение связано с разложением гексаметилдисилазана. Температура 600 °С является достаточной для разрыва Si-N и Si-H связей. Значительное количество пропилена (12,5 %) связано с дегидратацией остатков изопропилового спирта. Часть выделившегося пропилен распадается на этан, этилен и водород, что объясняет присутствие небольших их количеств (~2%). Изопропиловый спирт при повышенных температурах окисляется до ацетона, который мгновенно окисляется с образованием CO, этана, этилена, метана.

При нагревании материала до 800 °С удельный объем выделившихся газов составил 45,7 см<sup>3</sup>/г. Состав газовой фазы, образовавшейся при 800 °С, по составу идентичен тому, что выделяется при 600 °С, меняются объёмные соотношения компонентов. Увеличивается содержание водорода (10,1 %) как продукта дегидратации углеводородов. Содержание пропилена значительно снижается, при 800 °С происходит разрушение углеродного скелета с образованием более легких углеводородов – этилена, этана, метана.

Для сравнения проведено изучение газовой выделенной из предварительно термообработанного при 600 °С композита. Объем выделившихся при этом газов значительно меньше, по сравнению с неотожженным материалом: 11,3 см<sup>3</sup>/г при 600 °С и 6,9 см<sup>3</sup>/г при 800 °С. В составе газовой смеси преобладают легкие углеводороды и пары воды, при 800 °С появляется Н<sub>2</sub>. Угарный газ в смеси выделившихся газов не обнаружен. На рисунке 5 приведена хроматограмма газовой среды, выделяющейся из предварительно отожженного композита при нагреве до 600 °С.

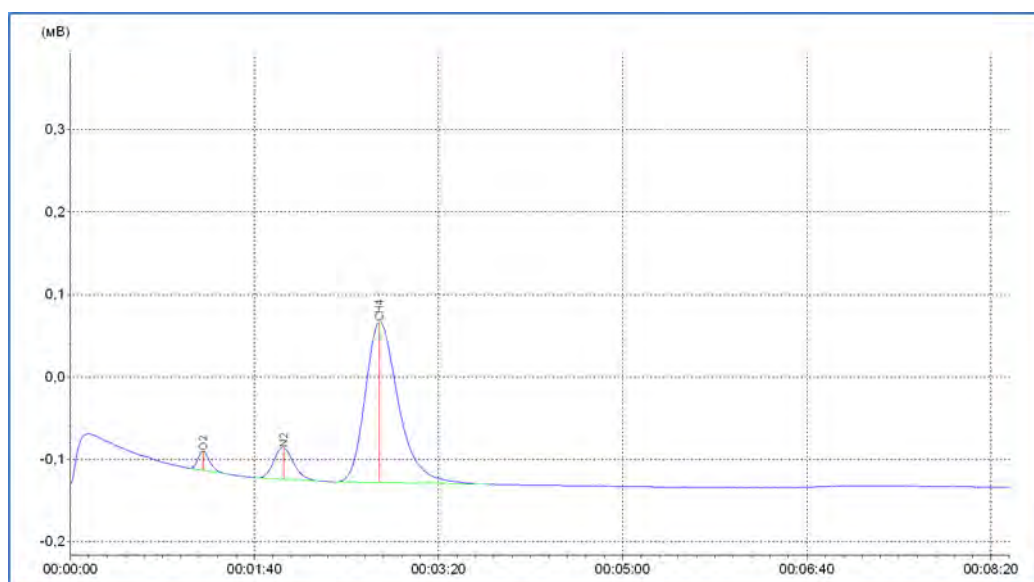


Рисунок 5 - Хроматограмма газовой среды, образующейся при термостатировании отожженного композита на основе аэрогеля и микросфер из вулканического стекла в вакууме при 600°С, адсорбент – цеолит СаА

Таким образом, подтверждаются данные термоанализа об испарении оставшихся в порах аэрогеля растворителей и реагентов. Температура 600 °С является температурой, при которой происходит наибольший объем газовой выделенной, к тому же при данной температуре не происходит значительных структурных изменений материала.

### **Выводы**

Проведено всестороннее изучение изменения свойств теплоизоляционного материала при воздействии на него высоких температур. Воздействие температур до 600 °С не вызывает значительной потери массы, усадки и уплотнения материала.

Материал содержит сорбированные молекулы растворителя, испарение которых при нагреве вызывает газовыделение. Отжиг материала при 600 °С, как дополнительная стадия в технологии изготовления, обеспечит удаление остатков растворителя и не окажет отрицательного влияния на характеристики. Также, непосредственно перед установкой в устройство необходимо удалить сорбированную материалом из атмосферы влагу, отжигом при 100 °С.

Разработанный малоплотный теплоизоляционный материал на основе кремниевого аэрогеля и микросфер из вулканического стекла сохраняет структурные характеристики и обладает небольшим газовыделением при нагреве до температуры 600 °С.

### **Список литературы**

1. S.M. Jones, Aerogel: space exploration applications, J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 (2006) 351–357.
2. Патент № 2696638 РФ. Способ получения теплоизоляционного материала на основе аэрогеля. Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В., Белоглазов А.П., Нестеров Д.Г. № 2019101172. Заявлено 17.01.2019. Опубликовано 05.08.2019 Бюл. № 22.
3. Патент № 2664990 РФ. Способ получения полых микросфер из вспучивающихся порошковых материалов. Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Самсонов Г.Ю. № 2017129401. Заявлено 17.08.2017. Опубликовано 27.08.2018. Бюл. № 24.

4. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии №1 (50), 2018.

5. Патент № 2845743 РФ. Способ получения малоплотного неорганического материала на основе аэрогеля диоксида кремния и полых микросфер. Дрожжин В.С., Куликов С.А., Малышева О.В., Романова О.Н. № 2025102293. Заявлено 04.02.2025. Опубликовано 28.08.2025.

6. Потемкин Г.А. Термический анализ материалов: теория, методики, практические приложения. Научная монография. – Москва: Lambert Academic Publishing, 2020. – 287 с.

7. R.A. Strom, Y. Masmoudi, A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, B. Chevalier, M.-A. Einarsrud, Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation, J. Sol-Gel Sci. Technol. 41 (2007) 291–298.

8. Худеев И.И., Лебедев А.Е., Смирнова О.А., Меньшутина Н.В. Интенсификация процесса сверхкритической сушки. // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. XXXII - №11. – С.90-93.

УДК 621.785.5:620.178

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛЗУЧЕСТИ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ АДДИТИВНОГО ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВЖС1**

*Неруш С. В., Сухов Д. И., Капланский Ю. Ю., Чубов Д. Г.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** Показано, что синтезированный жаропрочный никелевый сплав марки ВЖС1, разработанный на основе промышленного сплава IN939 с повышенной технологичностью и механическими свойствами, после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, демонстрирует высокий уровень длительной прочности при 900 °С. По результатам испытаний и расчёта по параметру Ларсона–Миллера установлено, что для ресурса 100 ч допускаемое напряжение составляет порядка 182 МПа.*

***Ключевые слова:** жаропрочный никелевый сплав, селективное лазерное сплавление, ползучесть, длительная прочность, параметр Ларсона–Миллера.*

## **CREEP AND STRESS-RUPTURE KINETICS REGULARITIES OF ADDITIVELY MANUFACTURED NICKEL-BASED SUPERALLOY VZhS1**

*Nerush S.V., Suhov D I., Kaplanskiy Y.Y., Chubov D. G.*

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

**Abstract.** *The paper analyzes creep and stress-rupture behavior of the additively manufactured nickel-based superalloy VZhS1 developed as an SLM-oriented modification of the IN939 system. Experimental data obtained at 850–950 °C and stresses of 209–497 MPa show that the minimum creep rate is adequately described by the Norton–Bailey equation, while the activation energy of creep is about 613 kJ/mol. For stress-rupture testing at 800 and 900 °C, power-law and generalized temperature-stress relationships, including the Larson–Miller parameter, were established. The XZ orientation after heat treatment including recrystallization annealing was found to be the most representative structural state for engineering life prediction due to the best combination of strength, ductility, and statistical reproducibility of rupture life. At 900 °C and a required life of 100 h, the allowable stress is about 182 MPa; in comparison with published data for additively manufactured IN939, this indicates a higher level of stress-rupture strength for VZhS1.*

**Keywords:** *nickel-based superalloy, selective laser melting, creep, stress rupture, Larson–Miller parameter.*

## Введение

Получение жаропрочных никелевых сплавов методом селективного лазерного сплавления остаётся одной из наиболее сложных задач современного материаловедения. Для  $\gamma'$ -упрочняемых систем, предназначенных для работы в горячей зоне газотурбинных двигателей, ключевым ограничением является не только склонность к горячему растрескиванию при селективном лазерном сплавлении, но и недостаточность данных по временнозависимым механическим свойствам – прежде всего по ползучести и длительной прочности [1, 4–7].

В настоящей статье новый сплав марки ВЖС1 рассматривается как оптимизированный состав промышленного сплава IN939 с повышенной технологичностью и механическими свойствами для получения его

технологией селективного лазерного сплавления. Согласно результатам термодинамического анализа и моделирования индекса горячего растрескивания HSI, для ВЖС1 обеспечивается снижение склонности к трещинообразованию при сохранении  $\gamma'$ -упрочнения и фазовой стабильности, достаточных для работы при температурах до 950 °С. Для последующих исследований ползучести и длительной прочности в качестве базового состояния выбраны образцы, синтезированные в ориентации XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, которые обеспечивают наиболее благоприятный баланс прочности и пластичности. Важно, что для синтезированного IN939 в литературе показано снижение длительной прочности относительно литого состояния и сильная зависимость ресурса от варианта термической обработки; поэтому сопоставление с ВЖС1 представляет самостоятельный интерес именно в области временнозависимых свойств [10, 11].

Цель работы — на основе экспериментального массива данных установить закономерности кинетики ползучести и длительной прочности сплава марки ВЖС1, определить параметры расчётных моделей и показать их пригодность для инженерного прогнозирования ресурса.

### **Материалы и методика исследования**

Исследования выполнены на аддитивном никелевом жаропрочном сплаве марки ВЖС1, полученном методом селективного лазерного сплавления. Сплав разработан как модификация сплава IN939 с повышенной технологичностью и механическими свойствами для получения его методом селективного лазерного сплавления. При выборе условий испытаний учитывали анизотропию структуры, обусловленную направленной кристаллизацией и развитием столбчатых зёрен в процессе послойного синтеза.

Для оценки влияния структурного состояния сопоставляли образцы, выращенные в направлениях XZ и XY, после двух вариантов термической обработки: без рекристаллизационного отжига и с рекристаллизационным отжигом. Температурные зависимости кратковременных механических свойств показали, что именно состояние XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, обеспечивает наиболее устойчивое сочетание прочности и пластичности в интервале 20–950 °С; поэтому оно принято в статье в качестве основного при анализе ползучести.

Испытания на ползучесть проводили при одноосном растяжении при постоянной нагрузке в диапазоне температур 850, 900 и 950 °С и напряжений 209–497 МПа. Для каждого режима определяли минимальную скорость ползучести  $\dot{\epsilon}_{\min}$  по участку установившейся стадии деформации. Испытания на длительную прочность выполняли до разрушения образцов при 800 и 900 °С. Для направления XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, дополнительно определяли относительное удлинение  $\delta$  и относительное сужение  $\psi$  при разрушении.

Для описания кинетики ползучести использовали закон Нортона–Бейли [3] (1),

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $n$  — показатель степени по напряжению,  $Q$  — энергия активации ползучести,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

### Результаты и обсуждение

Анализ экспериментальных кривых показал, что в исследованном диапазоне температур и напряжений сплав марки ВЖС1 деформация проходит по схеме, характерной для жаропрочных никелевых сплавов:

наблюдаются первичная и вторичная стадии ползучести, а минимальная скорость деформации может быть выделена достаточно надёжно для построения обобщающих зависимостей. Линеаризация в координатах  $\ln \dot{\epsilon}_{\min} - \ln \sigma$  дала показатель степени  $n \approx 6,24$ . Такое значение характерно для дислокационно управляемой ползучести, когда движение дислокаций существенно затруднено взаимодействием с выделениями  $\gamma'$ -фазы и другими барьерами структуры.

Энергия активации процесса, определённая как интерполяцией к эквивалентным уровням напряжения, так и глобальной аппроксимацией массива  $\dot{\epsilon}_{\min}(\sigma, T)$ , составила  $Q \approx 6,13 \times 10^5$  Дж/моль, или около 613 кДж/моль. Высокое значение  $Q$  указывает на термически активируемый барьерный механизм деформации и согласуется с представлениями о роли взаимодействия дислокаций с упрочняющей  $\gamma'$ -фазой в синтезированных никелевых сплавах [1, 4, 6-9].

$$\dot{\epsilon} = 4,6 \times 10^6 \cdot \sigma^{6,24} \cdot \exp\left(-\frac{613\,000}{RT}\right) \quad (2)$$

Полученное уравнение (2) удовлетворительно описывает поведение материала в интервале 850–950 °С и 209–497 МПа; среднее отклонение расчётных значений от экспериментальных не превышает 10–15 %. После нормирования минимальной скорости ползучести по коэффициенту самодиффузии никеля (таблица 1) температурный фактор практически исключается, а все экспериментальные точки ложатся на единую степенную зависимость  $\frac{\dot{\epsilon}}{D} = 2,4 \cdot 10^6 \sigma^{6,24}$ . Это подтверждает единый механизм деформации в рассматриваемом интервале температур.

Таблица 1 – Параметры модели ползучести сплава марки ВЖС1

Параметр	Значение
Диапазон температур испытаний на ползучесть, °С	850–950
Диапазон напряжений, МПа	209–497
Показатель степени по напряжению n	6,24
Энергия активации Q, кДж/моль	613
Уравнение ползучести	$\dot{\varepsilon} = 4,6 \times 10^6 \cdot \sigma^{6,24} \cdot \exp\left(-\frac{613\,000}{RT}\right)$
Нормированная зависимость	$\frac{\dot{\varepsilon}}{D} = 2,4 \cdot 10^6 \sigma^{6,24}$

Результаты испытаний на длительную прочность показали степенной характер влияния напряжения на время до разрушения. Для базового состояния XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, при 800 °С при снижении напряжения от 500 до 410 МПа среднее время до разрушения увеличивается от 13,5 до 148 ч; при 900 °С уменьшение напряжения от 250 до 180 МПа приводит к росту времени до разрушения от 10,25 до 110,75 ч. Наряду с ростом ресурса при снижении напряжения наблюдается и увеличение пластической составляющей разрушения, что особенно заметно по относительному сужению  $\psi$  (таблица 2).

Таблица 2 — Характеристики длительной прочности и пластичности при разрушении для состояния XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг

T, °C	$\sigma$ , МПа	$\tau$ , ч	$\delta$ , %	$\psi$ , %
800	500	13,5	3,63	5,25
800	450	39,0	4,78	5,50
800	410	148,0	3,05	5,00
900	250	10,25	3,55	4,50
900	200	57,0	6,63	8,50
900	180	110,75	4,95	12,50

Сопоставление состояний по направлению построения и режиму термической обработки показывает, что анизотропия длительной прочности носит не абсолютный, а зависимый характер. Например, при 800 °C и 410 МПа отношение времени до разрушения для состояний XZ и XY после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, составляет около 2,4, тогда как при 900 °C и 200 МПа оно снижается до 0,83, то есть преимущества направления XZ при переходе к более высокой температуре и меньшему напряжению частично нивелируются. Тем не менее именно состояние XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, остаётся наиболее предпочтительным, поскольку сочетает достаточный ресурс с более высоким запасом пластичности.

Для обобщения результатов длительной прочности использовали выражение (3), а также его логарифмическую форму.

$$\tau = A_0 \sigma^{-n} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

Для разных структурных состояний получены собственные наборы параметров, отражающие влияние направления построения и режима термической обработки на долговечность (таблица 3).

Таблица 3 — Параметры модели длительной прочности для различных состояний сплава ВЖС1

Ориентация на плите построения и состояние	Логарифмическая зависимость	n	Q, кДж/моль
XZ, с рекристаллизационным отжигом	$\lg \tau = -9,709 - 8,54 \lg \sigma$	8,54	699
XZ, без рекристаллизационного отжига	$\lg \tau = -11,173 - 10,43 \lg \sigma$	10,43	824
XY, с рекристаллизационным отжигом	$\lg \tau = -9,318 - 9,28 \lg \sigma$	9,28	727

Полученные значения эффективной энергии активации разрушения для длительной прочности (699–824 кДж/моль) выше энергии активации, определённой по минимальной скорости ползучести. Поскольку время до разрушения контролируется не только кинетикой установившейся деформации, но и накоплением дефектов — зарождением пор, развитием микротрещин и их коалесценцией. Именно поэтому связь Монкмана–Гранта полезна для физической интерпретации, но для инженерного

описания массива времени до разрушения необходимо выделять собственные параметры модели длительной прочности.

Сведение результатов к параметру Ларсона–Миллера [2] показало, что массив точек при 800 и 900 °С может быть описан единой кривой. Для образцов с ориентацией построения вдоль плоскости XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, при  $T = 900$  °С и требуемом ресурсе 100 ч расчёт по параметру Ларсона–Миллера даёт допускаемое напряжение порядка 182 МПа, что согласуется с экспериментом: при 180 МПа среднее время до разрушения составило около 110,75 ч, а при 200 МПа — около 57 ч. Этот уровень представляет собой важный результат в сравнительном отношении. В работе [10] для синтезированного сплава IN939 испытания проводили при 816 °С и 250 МПа, даже после более высокой термической обработки, устраняющей  $\eta$ -фазу и вызывающей рекристаллизацию, длительная прочность синтезированного IN939 оставалась ниже литого аналога, а повышение ресурса по сравнению с более простой термической обработкой составляло 2,7 раза. В позднем сравнительном исследовании для оптимизированного для процесса селективного лазерного сплавления IN939 показано, что на при условиях 900 °С и 100 МПа именно выигрыш по длительной прочности относительно ранее опубликованного синтезированного IN939 материала соответствует примерно 25 %-ному повышению допускаемого напряжения при фиксированном ресурсе [11]. На этом фоне значение 182 МПа для ВЖС1 при 900 °С и 100 ч позволяет аргументированно позиционировать данный сплав как превосходящий все опубликованные результаты синтезированных вариантов сплава IN939 по уровню длительной прочности в области 900 °С.

### Заключение

1. На основе экспериментальных данных по сплаву марки ВЖС1 установлено, что минимальная скорость ползучести в диапазоне 850–950 °С и 209–497 МПа описывается уравнением Нортона–Бейли с параметрами  $n \approx 6,24$  и  $Q \approx 613$  кДж/моль.
2. Значения  $n > 6$  и высокая энергия активации свидетельствуют о дислокационно управляемом механизме ползучести, ограниченном взаимодействием дислокаций с упрочняющей  $\gamma'$ -фазой и структурными барьерами синтезированного материала.
3. Для образцов с ориентацией построения вдоль плоскости XZ после термической обработки, включающей рекристаллизационный отжиг, получены характеристики длительной прочности: при 800 °С среднее время до разрушения возрастает от 13,5 до 148 ч при снижении напряжения от 500 до 410 МПа, а при 900 °С — от 10,25 до 110,75 ч при снижении напряжения от 250 до 180 МПа. Расчёт по параметру Ларсона–Миллера даёт для режима 900 °С и ресурса 100 ч допустимое напряжение порядка 182 МПа.
4. В сопоставлении с опубликованными данными по синтезированному IN939, для которых характерны более низкая длительная прочность и высокая чувствительность к варианту термической обработки, сплав ВЖС1 демонстрирует более высокий уровень длительной прочности при 900 °С. Это позволяет рассматривать ВЖС1 как более перспективный материал для ответственных деталей газотурбинных двигателей, работающих в условиях длительного высокотемпературного нагружения.

### Список литературы

1. Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
2. Larson F.R., Miller J. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses // Transactions of ASME. 1952. Vol. 74. P. 765–771.
3. Monkman F.C., Grant N.J. An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate in creep-rupture tests // Proc. ASTM. 1956. Vol. 56. P. 593–620.
4. Xu J., Gruber H., Deng D., Peng R.L., Moverare J.J. Short-term creep behavior of an additive manufactured non-weldable nickel-base superalloy evaluated by slow strain rate testing // Acta Materialia. 2019. Vol. 175. P. 513–527.
5. Rickenbacher L., Etter T., Hövel S., Wegener K. High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting technology // Rapid Prototyping Journal. 2013. Vol. 19. No. 4. P. 282–290.
6. Kuo Y.-L., Horikawa S., Kakehi K. Effects of build direction and heat treatment on creep properties of Ni-base superalloy built up by additive manufacturing // Scripta Materialia. 2017. Vol. 129. P. 74–78.
7. Pröbstle M., Neumeier S., Hopfenmüller J., Freund L.P., Niendorf T., Schwarze D., Göken M. Superior creep strength of a nickel-based superalloy produced by selective laser melting // Materials Science and Engineering: A. 2016. Vol. 674. P. 299–307.
8. Li Q., Tian S., Yu H., Tian N., Su Y., Li Y. Effects of carbides and its evolution on creep properties of a directionally solidified nickel-based superalloy // Materials Science and Engineering: A. 2015. Vol. 633. P. 71–77.
9. Furillo F.T., Davidson J.M., Tien J.K., Jackman L.A. The effects of grain boundary carbides on the creep and back stress of a nickel-base superalloy // Materials Science and Engineering. 1979. Vol. 39. No. 2. P. 267–276.

10. Banoth S., Li C.-W., Hiratsuka Y., Takehi K. The effect of recrystallization on creep properties of alloy IN939 fabricated by selective laser melting process // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 8. Art. 1016.

11. Bridges A., Shingledecker J., Clark J., Crudden D. Options for improving performance of additively manufactured nickel-base superalloys for gas turbine applications // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2024. Vol. 146. No. 3. Art. 031017.

**Системные требования:** Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru