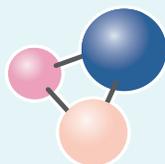


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2025

Том 19 № 1
Vol. 19 No. 1

powder.misis.ru

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 6 раз в год

2025

Том 19 № 1
Vol. 19 No. 1

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
<https://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В 2007 Г.
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

<http://powder.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ
для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал включен в базы данных: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ.

Редакционная коллегия

- М. И. Алымов** – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,
г. Екатеринбург
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петржиж – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАЕН, проф., СПбГПУ,
г. Санкт-Петербург
С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
А. А. Ремпель – д.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,
г. Екатеринбург
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
H. Danningер – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,
Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China

Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС

Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № **ФС77-27955** от 12.04.2007 г.
Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № **ФС77-79230**



© НИТУ МИСИС, Москва, 2025



Статьи доступны под лицензией Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Ведущий редактор: А.А. Кудинова
Выпускающий редактор: О.В. Соснина
Дизайн и верстка: В.В. Расенец

Подписано в печать 21.02.2025. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25
Заказ 21563. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>



Founder: National University of Science
and Technology "MISIS"

Address: 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation
<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russian Federation

Journal is included into the List of peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations. Abstracting/Indexing: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

Editorial Board

- M. I. Alymov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. P. Amosov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia
G. A. Bagliuk – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
I. V. Blinkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
M. V. Chukin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
H. Danningner – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulinich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.) Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia
A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA
S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Panteleev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia
A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
S. E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
A. A. Rempel – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
F. Rustichelli – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy
S. D. Shlyapin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
D. V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
A. N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, Russia
P. A. Vityaz' – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
A. A. Zaitsev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Zheng YongTing – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
F. Zhengyi – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

Editorial Staff

Address: NUST MISIS,
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

Phone: +7 (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2025



Articles are available under Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Leading Editor: A.A. Kudinova

Executive Editor: O.V. Sosnina

Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 21.02.2025. Format 60x90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.25

Order 21563. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation
Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание



Contents

Процессы получения и свойства порошков

- Аборкин А.В., Елкин А.И., Рябкова В.В.,
Бугаёв А.П., Бобожанов А.Р., Алымов М.И.**
Влияние передаточного отношения
на энергосиловые условия столкновения
размольных тел в планетарной мельнице 5

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

- Егоров М.С., Егорова Р.В., Мозговой А.В.,
Гантимуров К.В., Ковтун М.В.**
Влияние режимов закалки и отпуска на структуру
и свойства горячедеформированных порошковых
сталей с ультрадисперсными частицами 15

- Джафарова А.А.**
Оценка напряженного состояния
холоднопрессованного брикета уплотнителя
для газокompрессорной установки 23

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Клеусов Б.С., Самойлов В.М.,
Ельчанинова В.А., Будущин Д.А.,
Литовченко Е.М., Поплавская А.С.,
Воронцов В.А.**
Кристаллическая структура углеродных
волокон на основе полиакрилонитрила и вискозы
после высокотемпературной обработки
в интервале температур 1500–2800 °С 30

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Ртищева А.С.**
Исследование характеристик жаростойкого
стеклокерамического покрытия в скоростном
потоке воздушной плазмы 40

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Юдин П.Е.**
Функциональные покрытия погружного
нефтепромыслового оборудования для защиты
от коррозии, асфальтосмолопарафиновых
и солевых отложений: Обзор 58

Production Processes and Properties of Powders

- Aborkin A.V., Elkin A.I., Ryabkova V.V.,
Bugayov A.P., Bobozhanov A.R., Alymov M.I.**
Influence of gear ratio on the energy-force conditions
of grinding body collisions in a planetary mill 5

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Egorov M.S., Egorova R.V., Mozgovoy A.V.,
Gantimurov K.V., Kovtun M.V.**
Effect of quenching and tempering on the structure
and properties of hot-deformed powder steels
with ultrafine particles 15

- Jafarova A.A.**
Evaluation of the stress state in a cold-pressed
seal briquette for a gas compressor unit 23

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

- Kleusov B.S., Samoilov V.M.,
Elchaninova V.A., Budushin D.A.,
Litovchenko E.M., Poplavskaya A.S.,
Vorontsov V.A.**
Crystalline structure of polyacrylonitrile-
and viscose-based carbon fibers following high-temperature
treatment in the range of 1500–2800 °С 30

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Astapov A.N., Zhestkov B.E., Rtishcheva A.S.**
Research of heat-resistant glass-ceramic coating
characteristics in high-speed air plasma flow 40

Application of Powder Materials and Functional Coatings

- Yudin P.E.**
Functional coatings of submersible oilfield
equipment for protection against corrosion,
asphalt, resin, paraffin and salt deposits: Review 58



УДК 004.942

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-5-14>

Влияние передаточного отношения на энергосиловые условия столкновения размольных тел в планетарной мельнице

А. В. Аборкин¹✉, А. И. Елкин¹, В. В. Рябкова¹,
А. П. Бугаёв¹, А. Р. Бобожанов², М. И. Алымов²

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых
Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ aborkin@vlsu.ru

Аннотация. Высокоэнергетическая обработка в планетарных мельницах нашла широкое применение для решения задач механического легирования/активации, синтеза композиционных порошковых смесей и переработки стружечных отходов. При этом передача механической энергии в обрабатываемое вещество зависит, в том числе, и от технологических параметров механической обработки, определяющих механику движения размольных тел, а следовательно, и энергосиловые характеристики процесса. Для изучения влияния передаточного отношения на энергосиловые условия механической обработки разработана, численно реализована и валидирована дискретно-элементная модель движения размольных тел в планетарной мельнице. Определены параметры модели, обеспечивающие разумное согласование экспериментальной и расчетной структур мгновенных изображений размольных тел на установившемся режиме работы мельницы. С помощью модели проведены серии численных экспериментов с варьированием передаточного отношения K от 1 до 2. Показано, что увеличение K в указанном диапазоне ведет к изменению характера движения размольных тел с режима перекатывания на перекатывание и свободный полет. Это снижает число столкновений и одновременно обеспечивает рост их силовых характеристик. Проведен анализ изменения суммарной потери энергии при столкновениях «тело–тело» и «тело–камера». Установлено, что при изменении K от 1 до 2 повышение суммарной потери энергии при столкновениях в основном происходит за счет увеличения потери энергии при столкновениях пар «тело–тело». Разработанные модели и полученные расчетные оценки влияния передаточного отношения на энергосиловые характеристики столкновений могут быть использованы при разработке рациональной технологии механической обработки в планетарной мельнице.

Ключевые слова: высокоэнергетический размол, метод дискретных элементов, энергосиловые характеристики, столкновения, характер движения размольных тел

Благодарности: Авторы выражают благодарность проф. А.С. Рогачеву за помощь в организации и проведении экспериментального исследования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00889, <https://rscf.ru/project/23-29-00889/>.

Для цитирования: Аборкин А.В., Елкин А.И., Рябкова В.В., Бугаёв А.П., Бобожанов А.Р., Алымов М.И. Влияние передаточного отношения на энергосиловые условия столкновения размольных тел в планетарной мельнице. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(1):5–14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-5-14>

Influence of gear ratio on the energy-force conditions of grinding body collisions in a planetary mill

A. V. Aborkin¹✉, A. I. Elkin¹, V. V. Ryabkova¹,

A. P. Bugayov¹, A. R. Bobozhanov², M. I. Alymov²

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs
87 Gorky Str., Vladimir 600000, Russia

²Merzhanov Institute of Structural MacrokINETICS and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademika Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ aborkin@vlsu.ru

Abstract. High-energy milling in planetary mills has found widespread application for tasks such as mechanical alloying/activation, synthesis of composite powder mixtures, and recycling of chip waste. The transfer of mechanical energy to the processed material depends, among other factors, on the technological parameters of mechanical processing, which determine the motion of the grinding bodies and, consequently, the energy-force characteristics of the process. To study the effect of the gear ratio on the energy-force conditions of mechanical processing, a discrete element model of grinding body motion in a planetary mill was developed, numerically implemented, and validated. Model parameters were determined to ensure reasonable agreement between the experimental and calculated structures of instantaneous images of grinding body motion in the steady-state operation of the mill. Using the model, a series of numerical experiments were conducted, varying the gear ratio K from 1 to 2. It was shown that increasing K within this range changes the motion pattern of the grinding bodies from a rolling mode to a combination of rolling and free flight. This transition reduces the number of collisions while simultaneously increasing their force characteristics. An analysis of the changes in total energy loss during “body–body” and “body–chamber” collisions was performed. It was established that as K increases from 1 to 2, the total energy loss during collisions primarily increases due to greater energy loss in “body–body” collision pairs. The developed models and the obtained numerical estimates of the effect of the gear ratio on the energy-force characteristics of collisions can be utilized to design optimized mechanical processing technology in planetary mills.

Keywords: high-energy milling, discrete element method, energy-force characteristics, collisions, motion pattern of grinding bodies

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Prof. A.S. Rogachev for his assistance in organizing and conducting the experimental study. This research was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23-29-00889, <https://rscf.ru/project/23-29-00889/>).

For citation: Aborkin A.V., Elkin A.I., Ryabkova V.V., Bugayov A.P., Bobozhanov A.R., Alymov M.I. Influence of gear ratio on the energy-force conditions of grinding body collisions in a planetary mill. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1): 5–14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-5-14>

Введение

Механическая обработка (МО) твердых веществ используется для инициации изменения скорости химических и физико-химических процессов, необходимых для механохимического синтеза, механического легирования, механической активации и т.д. [1]. Обычно МО проводят в атриторах, планетарных, вибрационных и шаровых мельницах. Принцип действия этих устройств основан на многократном импульсном механическом воздействии размольных тел на вещество, которое обеспечивает передачу в него механической энергии [2]. При всем разнообразии видов механического воздействия на вещество в основе лежат удар, сдвиг и их комбинации в разных соотношениях, которые зависят от типа устройства и режима его работы [3]. При этом вид механического воздействия, способствующего меха-

нохимическим превращениям, оказывает явное влияние на их характер [4].

Обработка в планетарных мельницах нашла широкое применение для решения различных технологических задач, состоящих, например, в механическом легировании/активации, синтезе композиционных порошковых смесей, переработке стружечных отходов и т.д. [5–7]. Принимая во внимание различие данных технологических задач, их эффективная реализация хотя и возможна с помощью одного и того же оборудования, в данном случае планетарной мельницы, но очевидно требует использования различных технологических параметров МО. К ним следует отнести форму и размер размольных тел, коэффициент заполнения ими рабочей камеры, отношение массы обрабатываемого вещества к массе размольных тел, передаточное отношение и частоту вращения солнечного колеса. Подбор этих параметров в большинстве

случаев осуществляется эмпирически, методом проб и ошибок, что является весьма трудоемким, а иногда и нереализуемым процессом. Для научно обоснованного их назначения необходимо установление связи между данными параметрами, количеством передаваемой механической энергии и характеристиками обработанного вещества. К последним, в зависимости от задачи, можно отнести гранулометрический и фазовый составы, размер структурных составляющих и т.п. Численное определение передаваемой механической энергии, с учетом перечисленных факторов, влияющих на механику процесса, возможно на основе математического моделирования движения размольных тел, например, с использованием метода дискретных элементов [8–11].

Другим немаловажным направлением исследований является экспериментальное изучение кинематики движения размольных тел в планетарной мельнице в зависимости от параметров МО, которое проводят, например, с помощью высокоскоростной видеосъемки [10; 12]. При этом комплексные расчетно-экспериментальные исследования позволяют дополнить данные о кинематике движения энергосиловыми характеристиками столкновений размольных тел между собой и со стенками рабочей камеры. Это обеспечивает более полное понимание процессов, протекающих при МО, позволяет прогнозировать характеристики получаемого вещества в зависимости от условий обработки и будет способствовать разработке рациональной технологии, обеспечивающей повторяемость получаемых свойств с учетом использования различного оборудования и его масштабируемости.

Цель данной работы состоит в разработке, численной реализации и валидации модели движения размольных тел в планетарной мельнице, а также в исследовании влияния передаточного отношения на характер движения и энергосиловые характеристики столкновения размольных тел.

Описание методик экспериментального и теоретического исследований

При проведении экспериментальной части исследования использовали лабораторную планетарную мельницу «Activator-2S» (машиностроительный завод «Активатор», г. Новосибирск) и высокоскоростную видеокамеру «Phantom Miro M310» (Vision Research Inc., США). Планетарная мельница имеет две цилиндрические рабочие камеры, расположенные вертикально на солнечном колесе. В одну из рабочих камер помещали 12 стальных размольных тел в форме шара диаметром 9 мм. Для ограничения возможности вер-

тикального перемещения размольных тел в рабочей камере высота последней составляла 1,2 диаметра шара. Особенностью конструкции данной мельницы является наличие двух независимых электродвигателей, которые приводят в движение со скоростями W и w солнечное колесо и рабочую камеру соответственно. Управление скоростями разнонаправленного вращения осуществляется с помощью частотных преобразователей. Видеокамера была размещена над мельницей коаксиально вертикальной оси солнечного колеса (см. рис. 1).

Для видеосъемки стальные крышки рабочих камер были заменены на прозрачные. Скорость записи во всех экспериментах была 2000 кадров в секунду. Высокоскоростную съемку проводили для 4-х значений отношения скоростей вращения рабочей камеры и солнечного колеса ($K = w/W$), равных 1,0; 1,2; 1,5; 2,0. При этом варьировали только скорость вращения рабочей камеры, а скорость вращения солнечного колеса во всех опытах была постоянной и составляла 694 об/мин.

В дополнение к экспериментальным исследованиям движения размольных тел выполняли моделирование процесса с использованием метода дискретных элементов. В данном методе динамика поступательного и вращательного движений размольных тел

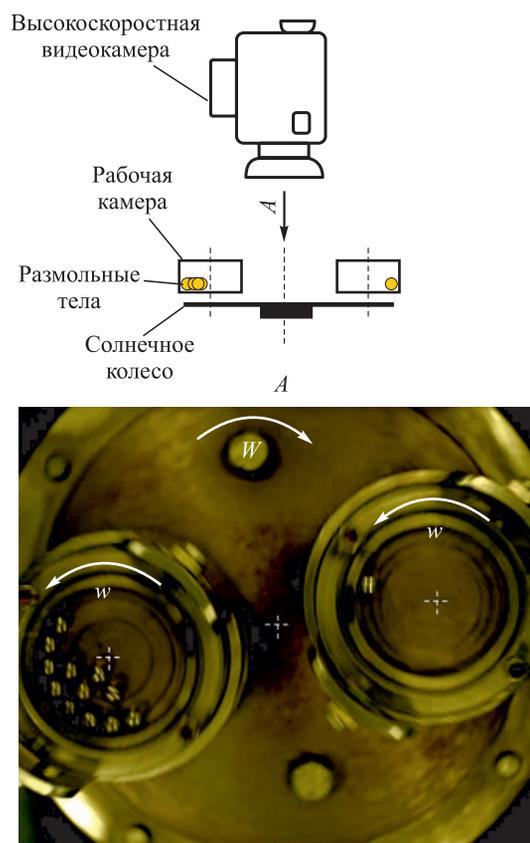


Рис. 1. Схема проведения высокоскоростной видеосъемки

Fig. 1. Schematic of high-speed videography setup

в рабочей камере планетарной мельницы описывается с помощью пошагового алгоритма с постоянным обновлением положения тел и стенок. При этом для каждого i -го размоленного тела решается система из двух уравнений поступательного и вращательного движения, имеющих следующий вид:

$$\begin{aligned} m_i \frac{dv_i}{dt} &= m_i g + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_i^b, \\ I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} &= \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}_{ij} + \mathbf{T}_i^b + \mathbf{M}_i. \end{aligned} \quad (1)$$

Первое уравнение описывает поступательное движение центра масс размоленных тел. Величины m_i и v_i – масса и скорость i -го тела, t – время, g – ускорение свободного падения. Первое слагаемое в правой части равенства учитывает действие на данное размоленное тело сил гравитации, второе – взаимодействие между телами, а последнее – взаимодействие размоленного тела со стенками рабочей камеры. Начальные скорости поступательного и вращательного движений считаются заданными. Поскольку масса рабочей камеры существенно превышает совокупную массу размоленных тел, можно пренебречь влиянием взаимодействия стенок с телами на движение камеры и считать, что закон движения стенок известен.

Учет вращательного движения размоленных тел в планетарной мельнице обеспечивается вторым уравнением системы (1). Скалярная переменная I_i используется для обозначения момента инерции, а векторные переменные $\boldsymbol{\omega}_i$, \mathbf{T}_{ij} и \mathbf{T}_i^b обозначают угловую скорость и моменты сил, возникающие при взаимодействии данного размоленного тела с другим телом с индексом j либо со стенкой рабочей камеры. Слагаемое \mathbf{M}_i введено для учета сил трения качения, действующих на размоленные тела.

Для учета взаимодействия между i -м и j -м телами введены силы \mathbf{F}_{ij} и моменты сил \mathbf{T}_{ij} , входящие в уравнение (1) под знаком суммы. Суммирование по всем возможным значениям $j \neq i$ позволяет исключить самодействие. При этом учитывается только взаимодействие контактирующих размоленных тел. Для тел, расположенных друг от друга на большем расстоянии, сила взаимодействия полагается равной нулю.

При расчете сил взаимодействия между размоленными телами и их моментов в настоящей работе применялась теория Г. Герца, дополненная теорией сдвига Р. Миндлина (модель Герца–Миндлина) [13]. Характер взаимодействия не может считаться абсолютно упругим, поэтому для учета потерь энергии при столкновении размоленных тел вводится, кроме силы контакта, дополнительная диссипативная сила. Расчет столкновения размоленных тел со стен-

кой рабочей камеры выполняется по аналогичной модели, однако, поскольку радиус рабочей камеры существенно превышает радиус каждого из тел, кривизна поверхности стенки не учитывается.

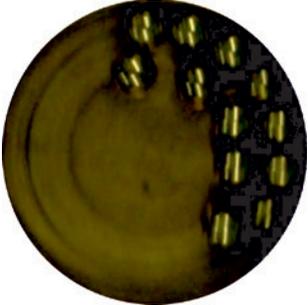
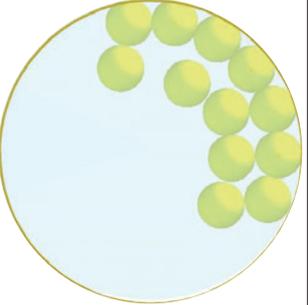
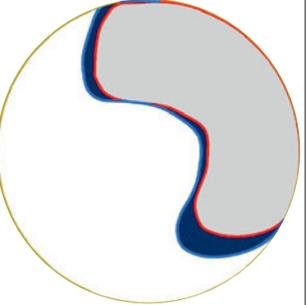
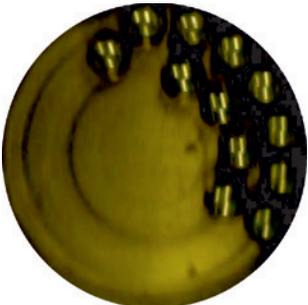
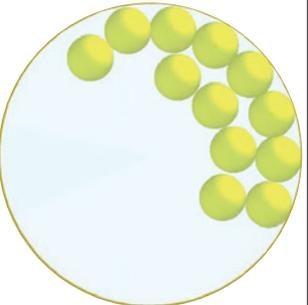
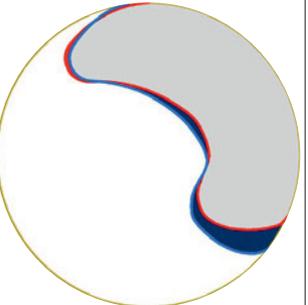
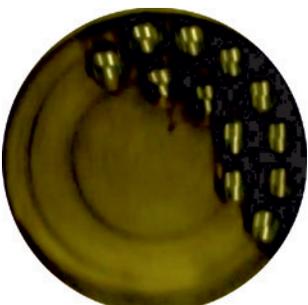
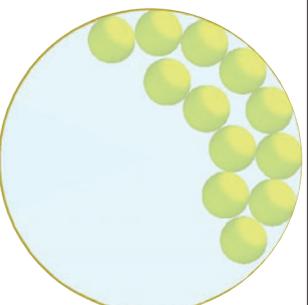
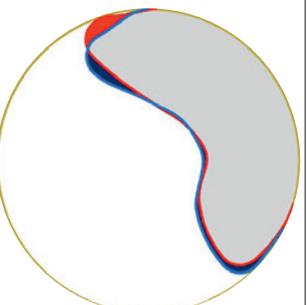
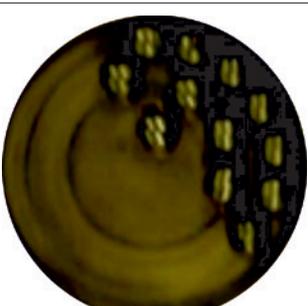
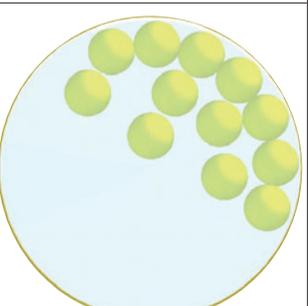
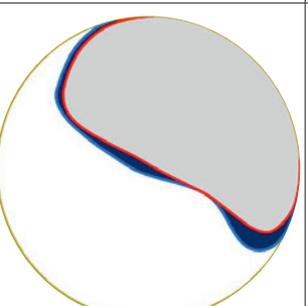
Параметрами модели являются физико-механические характеристики материала размоленных тел и рабочей камеры, а также коэффициенты, характеризующие их контактное взаимодействие. К последним относятся коэффициенты реституции (e_R), статического трения (μ_S) и трения качения (μ_R). Если физико-механические характеристики для большинства конструкционных материалов являются справочными данными, то определение коэффициентов, характеризующих их контактное взаимодействие, представляет собой самостоятельную экспериментальную задачу, которую, например, решали в работах [14–16]. Следует учесть, что данные коэффициенты могут зависеть, в том числе, от размера и правильности формы (отклонения от формы шара) размоленных тел, шероховатости поверхности размоленных тел и рабочей камеры и т.д., а поэтому требуют уточнения, которое в настоящей работе проводили методом подгонки модели под данные эксперимента.

В качестве начального приближения, учитывая рекомендации работ [17; 18], принимали $e_R = 0,85$, $\mu_S = 0,45$ и $\mu_R = 0,02$. Для подгонки была проведена серия численных расчетов, имитирующих условия эксперимента, в которых изменяли значения коэффициентов, характеризующих контактное взаимодействие. В качестве критерия близости экспериментальных и расчетных результатов было принято соответствие картин положения (структуры мгновенных изображений) размоленных тел в рабочей камере. Валидацию модели выполняли путем соотнесения площадей экспериментальной и расчетной структур системы размоленных тел для 8 положений рабочей камеры на установившемся режиме работы планетарной мельницы. Результаты подгонки считали удовлетворительными, если расхождение экспериментальных и расчетных данных (Δ) не превышало 15 % для одних и тех же значений коэффициентов, характеризующих контактное взаимодействие.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены типичные мгновенные изображения размоленных тел, полученные экспериментально (столбец «Эксперимент») и путем моделирования (столбец «Модель») для различных вариантов отношения скоростей вращения рабочей камеры и солнечного колеса. Кроме того, в табл. 1 показаны изображения площадей экспериментальной и расчетной структур многочастичной системы (столбец «Сравнение»). И, наконец, в табл. 1 приведены усредненные для 8 положений рабочей камеры числовые

Таблица 1. Сопоставление результатов эксперимента и расчетных данных
 Table 1. Comparison of experimental and simulated results

$K = w/W$	Эксперимент	Модель	Сравнение	Δ , %
1,0				12,4
1,2				11,9
1,5				9,1
2,0				12,2

данные о несоответствии этих площадей (Δ), являющиеся погрешностью разработанной модели и характеризующие ее адекватность.

Анализ представленных в табл. 1 результатов эксперимента и расчетных данных позволяет сделать вывод об их разумном соответствии. Расхождение не превышает 13 %. При этом подгоночные параметры были едины для различных вариантов отношения скоростей вращения рабочей камеры и солнечного колеса. Значения коэффициентов (подгоночных параметров), характеризующих контактное взаимо-

действие, составили $e_R = 0,75$, $\mu_S = 0,21$ и $\mu_R = 0,023$. Необходимо отметить, что если значения e_R и μ_R достаточно близки или совпадали с используемыми при моделировании в работах [19; 20], то значение μ_S значительно отличалось (более чем в 3 раза). Вместе с тем параметр μ_S оказывает существенное влияние не только на характер движения размольных тел [10], но и на количественные значения энергосиловых характеристик столкновений, что в значительной мере определяет их достоверность. Таким образом, разработанная модель является адекватной и может

быть использована для изучения влияния передаточного отношения на характер движения размольных тел в ходе высокоэнергетического шарового размола и энергосиловые параметры процесса обработки.

Далее с помощью разработанной модели было изучено влияние передаточного отношения на характер движения размольных тел в рабочей камере. Анализ результатов моделирования показывает, что изменение величины K от 1,0 до 1,5 практически не влияет на кинематику движения размольных тел. Напротив, при увеличении K до 2,0 характер движения размольных тел изменяется значительно. В первом случае, при $K = 1,0 \div 1,5$, реализуется режим движения размольных тел, при котором происходит циклическое перекачивание тел с первого на второй ряд. При этом обработка материала может происходить как истиранием между стенкой рабочей камеры и размольными телами, так и соударениями размольных тел при перекачивании. Во втором случае, при $K = 2,0$, появляются размольные тела, которые свободно меняют свое положение относительно центра рабочей камеры. Поэтому можно наблюдать трехряд-

ное перекачивание, которое реализуется путем одновременного забрасывания на второй ряд двух и более размольных тел, что ведет к формированию третьего ряда (см. табл. 1). Т.е. кроме режима перекачивания частично реализуется и режим свободного полета размольных тел, при котором некоторые размольные тела отделяются от стенки и выбрасываются в свободное пространство рабочей камеры, осуществляя свободный полет до момента столкновения с другим размольным телом или стенкой рабочей камеры. Для такого режима движения характерны соударения наибольшей интенсивности. Однако количество соударений по сравнению с режимом перекачивания, по всей видимости, должно снижаться.

Также были получены оценки влияния передаточного отношения на изменение силовых характеристик контактного взаимодействия размольных тел друг с другом и со стенками рабочей камеры. На рис. 2 представлены нормированные расчетные данные о распределении количества столкновений по силе сжатия и усилию сдвига для различных передаточных отношений.

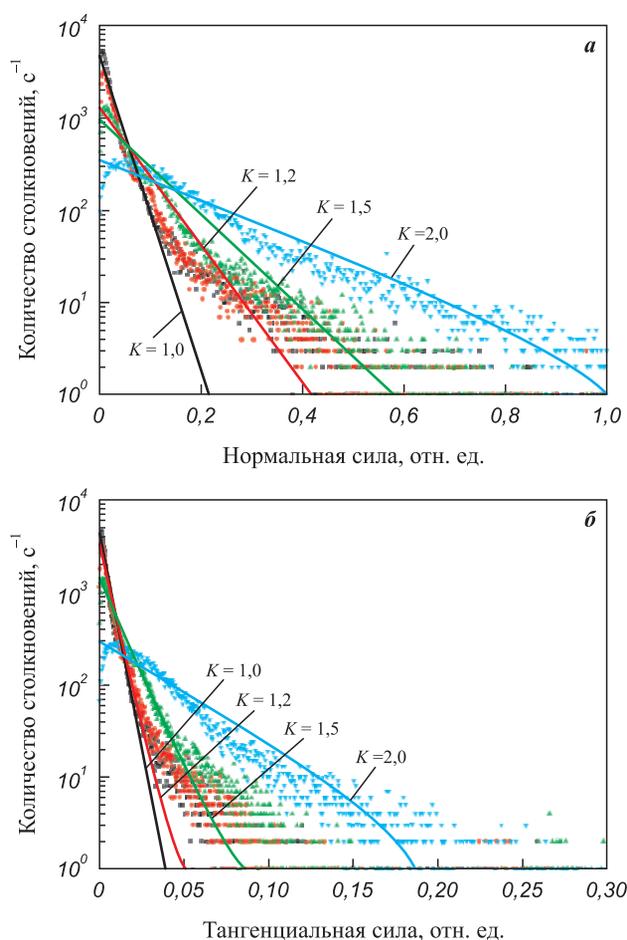


Рис. 2. Изменение нормальной (а) и тангенциальной (б) силы столкновений размольных тел при моделировании с различными передаточными отношениями

Fig. 2. Changes in normal (a) and tangential (b) collision forces of grinding bodies at different gear ratios

Таблица 2. Распределение столкновений (%) по силе столкновений
 Table 2. Distribution of collisions (%) by collision force

K	Нормальная сила			Тангенциальная сила		
	$F_n < 0,01$	$0,01 < F_n < 0,1$	$F_n > 0,1$	$F_t < 0,01$	$0,01 < F_t < 0,1$	$F_t > 0,1$
1,0	32,5	61,9	5,6	31,4	63,2	5,4
1,2	24,5	63,6	11,9	24,5	66,3	9,2
1,5	12,1	67,8	20,1	13,0	67,1	19,9
2,0	2,4	42,3	55,3	1,9	38,7	59,4

Можно видеть, что увеличение передаточного отношения способствует росту нормальной силы при столкновениях (см. рис. 2, а). Причем изменение K от 1 до 2 ведет к повышению максимальной нормальной силы при столкновениях в ~5 раз. При этом наблюдается значительная дифференциация столкновений по усилиям. Так, если принять условное деление общего числа столкновений, в зависимости от усилия, на низкоинтенсивные ($F < 0,01$), среднеинтенсивные ($0,01 < F < 0,1$) и высокоинтенсивные ($F > 0,1$) и провести их сопоставление для различных передаточных отношений (см. табл. 2), то можно заметить, что в случаях $K = 1,0 \div 1,5$ основная доля столкновений является среднеинтенсивной. Причем увеличение доли таких столкновений для данного интервала изменения K не превышает 6 %.

В то же время происходит перераспределение столкновений по интенсивности. Так, например, при $K = 1,0$ установлено, что 32,5 % столкновений являются низкоинтенсивными и только 5,6 % – высокоинтенсивными. При $K = 1,5$ доля низкоинтенсивных столкновений уже составляет 12,1 %, а высокоинтенсивных – 20,1 %. Однако с увеличением K до 2,0, т.е. с изменением типа движения размольных

тел, доля среднеинтенсивных столкновений уменьшается до 42,3 %. Напротив, доля высокоинтенсивных столкновений возрастает и составляет уже 55,3 %, а количество таких столкновений заметно снижается. Качественно схожую картину наблюдали и для усилия сдвига (см. рис. 2, б). Важным является то, что для $K = 1,0 \div 1,5$ основная масса столкновений является среднеинтенсивной. И если предположить, что этих усилий достаточно для создания необходимого поля механических напряжений, то активационная обработка частиц вещества может быть одинаково эффективной и при $K = 1,0$ и при $K = 1,5$, а обработка при $K = 2,0$, несмотря на превалирование столкновений с высокой интенсивностью и учитывая снижение их количества, может быть менее эффективной, чем при $K = 1,0 \div 1,5$. По всей видимости, режим $K = 2,0$ более целесообразно использовать при обработке крупно-размерных частиц вещества, требующей больших усилий для его деформирования и фрагментирования.

На рис. 3 представлены нормированные данные, характеризующие суммарную потерю энергии при столкновениях «тело–тело» и «тело–камера» для разных передаточных отношений и изменение количества столкновений.

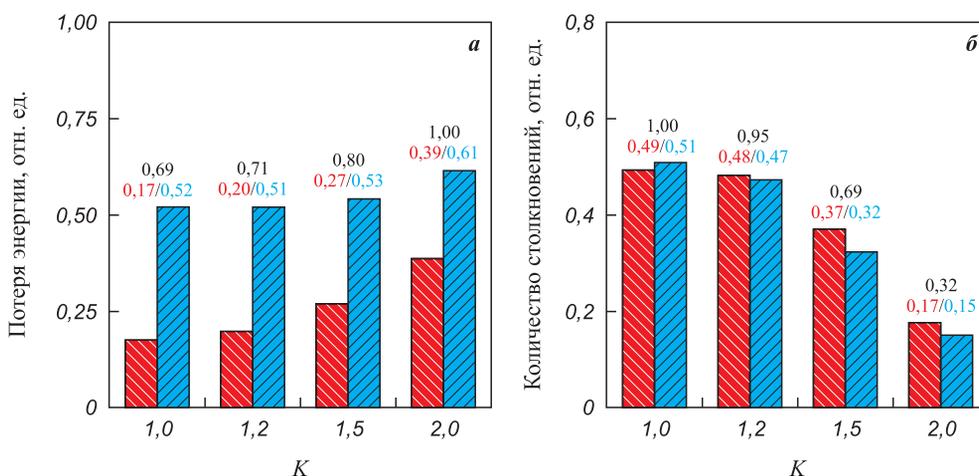


Рис. 3. Суммарная потеря энергии при столкновениях «тело–тело» (■) и «тело–камера» (■) (а) и изменение количества столкновений (б) для разных передаточных отношений

Fig. 3. Total energy loss during “body–body” (■) and “body–chamber” (■) collisions (a) and changes in collision count (b) for different gear ratios

Анализ представленных графических зависимостей показывает, что с ростом передаточного отношения K от 1,0 до 2,0 суммарная потеря энергии при столкновениях «тело–тело» увеличивается на ~30 % (см. рис. 3, а). Однако потеря энергии при столкновениях «тело–камера» для передаточных отношений K от 1,0 до 1,5 практически не изменяется, а для случая $K = 2,0$ увеличивается лишь на ~13 %. То есть рост суммарной потери энергии при столкновениях в основном происходит за счет изменения (увеличения) потери энергии при столкновениях пар «тело–тело».

Количество столкновений с ростом передаточного соотношения ожидаемо уменьшается (см. рис. 3, б). Причем если при $K = 1,0$ и 1,2 оно снижается незначительно, то при достижении $K = 1,5$ и, далее, $K = 2,0$ – в ~1,5 и ~3,1 раза соответственно. Такое сокращение количества столкновений может приводить к уменьшению вероятности возникновения контактов размольных тел с обрабатываемым веществом, тем самым снижая эффективность обработки. Таким образом, увеличение передаточного отношения ведет к значительному снижению количества столкновений размольных тел с одновременным ростом удельной потери энергии столкновения, который, несмотря на падение количества столкновений, обеспечивает повышение суммарной потери энергии столкновений. Интересным является то, что при обработке смесей микрометрических частиц, с высоким отношением массы размольных тел к массе обрабатываемого вещества, частицы вещества имеют тенденцию собираться у стенки из-за их способности проходить через пустоты между размольными телами [19]. Поэтому, несмотря на увеличение суммарной потери энергии при столкновениях, к которому ведет рост передаточного отношения, использование режимов обработки с $K = 2,0$ может являться менее эффективным, чем при низких K , так как столкновения «тело–тело» не вносят вклад в обработку, а количество столкновений «тело–камера», несмотря на рост их интенсивности, существенно снижается. По всей видимости, повышение эффективности обработки порошковых смесей за счет использования больших значений K может быть достигнуто в случае обработки с низким отношением массы размольных тел к массе вещества, когда частицы вещества располагаются не только у стенок рабочей камеры, но и вокруг ее центра, что обеспечит более эффективное использование столкновений «тело–тело». Другим вариантом рационального использования режима обработки при $K = 2,0$ является обработка крупноразмерных частиц вещества миллиметрового размера, когда необходимы высокие усилия для деформирования частиц, например при обработке гранульных или стружечных материалов.

Заключение

Разработана, численно реализована и валидирована модель движения размольных тел в планетарной мельнице «Activator-2S». Путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных определены параметры модели, обеспечивающие ее адекватность. Анализ модели позволил установить, что с ростом передаточного отношения K в диапазоне от 1,0 до 2,0 снижается доля малоподвижных размольных тел и происходит изменение характера их движения с режима перекачивания на режим перекачивания и свободного полета. Это ведет к увеличению силовых характеристик столкновений размольных тел с одновременным уменьшением их количества. При этом, несмотря на значительную дифференциацию столкновений по усилиям, доля среднеинтенсивных столкновений при K от 1,0 до 1,5 практически не изменяется, а при дальнейшем увеличении K до 2,0 – снижается, повышая долю высокоинтенсивных столкновений. Суммарные потери энергии при столкновениях при изменении K от 1,0 до 2,0 увеличиваются на ~30 %. Однако потери энергии столкновений пары «тело–камера» для K от 1,0 до 1,5 не изменяются, а рост суммарных потерь энергии при столкновениях происходит за счет повышения доли потери энергии при столкновениях пар «тело–тело». Учитывая данные о влиянии передаточного отношения на изменение характера столкновений и энергосиловые характеристики механической обработки, можно рекомендовать режим при K от 1,0 до 1,5 для механической обработки микронных частиц вещества с большим отношением массы размольных тел к массе вещества. Режим с $K = 2,0$, по всей видимости, будет более рационален в случае механической обработки крупных частиц вещества при решении задачи фрагментирования компонентов смеси. Модель может найти применение для оценки энергосиловых характеристик процесса обработки в планетарных мельницах на этапе разработки технологии.

Список литературы / References

1. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов. *Успехи химии*. 2008;77(2):107–137. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
Zyryanov V.V. Mechanochemical synthesis of complex oxides. *Russian Chemical Reviews*. 2008;77(2):105–135. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
2. Michalchuk A.A.L., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., Emmerling F., Boldyrev V.V. Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: What is in a name? *Frontiers in Chemistry*. 2021;9:685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
3. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. Роль смешения и диспергирования в механохимичес-

- ком синтезе (обзор). *Журнал неорганической химии*. 2021;66(3):402–424.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
- Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. Role of mixing and milling in mechanochemical synthesis (review). *Inorganic Materials and Nanomaterials*. 2021;66(3):433–453. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
4. Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Мызь С.А., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. Качественно различное влияние сдвиговой и ударной механической нагрузки на механохимическую сокристаллизацию пироксикама и янтарной кислоты. *Доклады Академии наук*. 2014;457(6):670–675. <https://doi.org/10.7868/S0869565214240141>
 Tumanov I.A., Achkasov A.F., Myz S.A., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. Different effect of impact and shear mechanical treatment on mechanochemical cocrystallization of piroxicam and succinic acid. *Doklady Chemistry*. 2014;457(2):154–159.
<https://doi.org/10.1134/S0012500814080059>
 5. Suryanarayana C. Mechanical alloying: A critical review. *Materials Research Letters*. 2022;10(10):619–647.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2075243>
 6. Рогачёв А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор). *Физика горения и взрыва*. 2010;(3):3–30.
 Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2010;46(3):243–266.
<https://doi.org/10.1007/s10573-010-0036-2>
 7. Wei L.K., Bin Abd. Rahim S.Z., Al Bakri Abdullah M.M., Yin A.T.M., Ghazali M.F., Omar M.F., Nemes O., Sandu A.V., Vizureanu P., Abdellah A.E.-h. Producing metal powder from machining chips using ball milling process: A Review. *Materials*. 2023;16(13):4635.
<https://doi.org/10.3390/ma16134635>
 8. Burmeister C., Titscher L., Breitung-Faes S., Kwade A. Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model. *Advanced Powder Technology*. 2018;29(1):191–201. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.001>
 9. Santhanam P.R., Dreizin E.L. Predicting conditions for scaled-up manufacturing of materials prepared by ball milling. *Powder Technology*. 2012;221:403–411.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.037>
 10. Rosenkranz S., Breitung-Faes S., Kwade A. Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. *Powder Technology*. 2011;212:224–230.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.05.021>
 11. Kozawa T., Fukuyama K., Kushimoto K., Ishihara S., Kano J., Kondo A., Naito M. Effect of ball collision direction on a wet mechanochemical reaction. *Scientific Reports*. 2021;11(1):210.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-80342-w>
 12. Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures. *Powder Technology*. 2015;274(2):44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.009>
 13. Mindlin R.D., Deresiewicz H. Elastic spheres in contact under varying oblique force. *Journal of Applied Mechanics*. 1953;20(3):327–344. <https://doi.org/10.1115/1.4010702>
 14. Aryaei A., Hashemnia K., Jafarpur K. Experimental and numerical study of ball size effect on restitution coefficient in low velocity impacts. *International Journal of Impact Engineering*. 2010;37(10):1037–1044.
<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2010.04.005>
 15. Hlosta J., Žurovec D., Rozbroj J., Ramírez-Gómez Á., Nečas J., Zegzulka J. Experimental determination of particle–particle restitution coefficient via double pendulum method. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;135:222–233.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.016>
 16. Hlosta J., Jezerská L., Rozbroj J., Žurovec D., Nečas J., Zegzulka J. DEM investigation of the influence of particulate properties and operating conditions on the mixing process in rotary drums: Part 1 – Determination of the DEM parameters and calibration process. *Processes*. 2020;8(2):222. <https://doi.org/10.3390/pr8020222>
 17. Gusev V.G., Sobol'kov A.V., Aborkin A.V. Determination of the coefficient of restitution upon contact of a steel ball with aluminum and steel surfaces. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2131(3):032087.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/3/032087>
 18. Гусев В.Г., Соболюков А.В., Аборкин А.В., Алымов М.И. Моделирование энергосиловых параметров обработки в планетарной мельнице и оценка их влияния на размер частиц композиционного порошка сплав АМг2/графит. *Металлы*. 2019;(1):27–34.
 Gusev V.G., Sobol'kov A.V., Aborkin A.V., Alymov M.I. Simulation of the energy–force parameters of planetary ball mill processing and estimation of their influence on the particle size in an AMg2 alloy/graphite composite powder. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019;(1):24–30.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519010063>
 19. Hirose F., Iwasaki T. Dependence of the dissipated energy of particles on the sizes and numbers of particles and balls in a planetary ball mill. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021;167:84–95.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.024>
 20. Capece M., Davé R.N., Bilgili E. On the origin of non-linear breakage kinetics in dry milling. *Powder Technology*. 2015;272:189–203.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.040>

Сведения об авторах



Артеми́й Вита́льевич Аборкин – к.т.н., доцент кафедры «Технология машиностроения» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ)

 **ORCID:** 0000-0003-4979-7164

 **E-mail:** aborkin@vlsu.ru

Алексе́й Ива́нович Елкин – к.т.н., директор Института машиностроения и автомобильного транспорта ВлГУ

 **ORCID:** 0000-0001-5842-9625

 **E-mail:** elkin@vlsu.ru

Варвара Викторовна Рябкова – мл. науч. сотрудник ВлГУ

 **ORCID:** 0009-0000-5757-6922

 **E-mail:** VVRyabkova@mail.ru

Александр Павлович Бугаёв – магистрант ВлГУ

 **ORCID:** 0009-0006-0441-5264

 **E-mail:** bugaev689@gmail.com

Анис Рахмонович Бобожанов – мл. науч. сотрудник, аспирант Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Михаил Иванович Альмов – д.т.н., член-корр. РАН, директор ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753

 **E-mail:** alymov@ism.ac.ru

Information about the Authors

Artemiy V. Aborkin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of mechanical engineering technology of Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (VISU)

 **ORCID:** 0000-0003-4979-7164

 **E-mail:** aborkin@vlsu.ru

Aleksey I. Elkin – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Mechanical Engineering and Automobile Transport of VISU

 **ORCID:** 0000-0001-5842-9625

 **E-mail:** elkin@vlsu.ru

Varvara V. Ryabkova – Junior Researcher at the VISU

 **ORCID:** 0009-0000-5757-6922

 **E-mail:** VVRyabkova@mail.ru

Aleksandr P. Bugayov – Postgraduate Student of VISU

 **ORCID:** 0009-0006-0441-5264

 **E-mail:** bugaev689@gmail.com

Anis R. Bobozhanov – Junior Researcher, Graduate Student at the A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Director of the ISMAN

 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753

 **E-mail:** alymov@ism.ac.ru

Вклад авторов



А. В. Аборкин – определение цели работы, разработка методологии исследования, участие в обсуждении результатов, рецензирование и редактирование.

А. И. Елкин – определение цели работы, разработка и валидация дискретно-элементной модели, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

В. В. Рябкова – участие в разработке дискретно-элементной модели, обработка данных численного эксперимента, участие в обсуждении результатов.

А. П. Бугаёв – проведение численных экспериментов.

А. Р. Бобожанов – проведение экспериментального исследования.

М. И. Альмов – участие в обсуждении результатов, рецензирование и редактирование.

Contribution of the Authors

A. V. Aborkin – defined the research objectives, developed the research methodology, participated in result discussions, and reviewed and edited the manuscript

A. I. Elkin – defined the research objectives, developed and validated the discrete element model, drafted the manuscript, and participated in result discussions.

V. V. Ryabkova – developed the discrete element model, conducted numerical experiments, participated in result discussions.

A. P. Bugayov – conducting numerical experiments.

A. R. Bobozhanov – performed the experimental study.

M. I. Alymov – participated in result discussions and reviewed and edited the manuscript.

Статья поступила 15.10.2024 г.
Доработана 26.11.2024 г.
Принята к публикации 29.11.2024 г.

Received 15.10.2024
Revised 26.11.2024
Accepted 29.11.2024



УДК 621.762.1

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-15-22>Научная статья
Research article

Влияние режимов закалки и отпуска на структуру и свойства горячедеформированных порошковых сталей с ультрадисперсными частицами

М. С. Егоров , Р. В. Егорова, А. В. Мозговой,
К. В. Гантимуров, М. В. Ковтун

Донской государственный технический университет
Россия, 344003 г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

 aquavdonsk@mail.ru

Аннотация. Рассматривается влияние режимов закалки и отпуска на структуру и механические свойства горячедеформированных порошковых сталей, содержащих ультрадисперсные частицы. Исследование основано на анализе термических и механических процессов, протекающих при закалке и отпуске, а также их связи с характером структурных изменений, происходящих в материале. Эксперименты включали вариации температуры закалки и времени отпуска, что позволило выявить оптимальные режимы для достижения наилучших механических характеристик – таких, как прочность и пластичность. Полученные результаты указывают на возможность достижения высокой прочности, что делает эти материалы перспективными для применения в условиях высокой нагрузки. Подчеркивается значимость выбора режимов термообработки для управления микро- и макроструктурой порошковых сталей, что открывает новые возможности для их использования в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: термическая обработка, порошковые стали, ультрадисперсные частицы, механические свойства

Для цитирования: Егоров М.С., Егорова Р.В., Мозговой А.В., Гантимуров К.В., Ковтун М.В. Влияние режимов закалки и отпуска на структуру и свойства горячедеформированных порошковых сталей с ультрадисперсными частицами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(1):15–22.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-15-22>

Effect of quenching and tempering on the structure and properties of hot-deformed powder steels with ultrafine particles

M. S. Egorov , R. V. Egorova, A. V. Mozgovoy,
K. V. Gantimurov, M. V. Kovtun

Don State Technical University
1 Gagarina Sq., Rostov-on-Don, 344003 Russia

 aquavdonsk@mail.ru

Abstract. This study examines the effect of quenching and tempering on the structure and mechanical properties of hot-deformed powder steels containing ultrafine particles. The research analyzes the structural transformations and mechanical responses during quenching and tempering, focusing on the relationship between heat treatment conditions and the resulting material properties. The experiments involved variations in quenching temperature and tempering time, allowing the identification of optimal conditions for achieving a favorable combination of strength and ductility. The findings highlight the potential to achieve a homogeneous microstructure and

high mechanical performance, making these materials suitable for high-load applications. This study underscores the significance of tailoring heat treatment parameters to control both microstructural and mechanical characteristics, thereby broadening the industrial applicability of powder steels.

Keywords: heat treatment, powder steels, ultrafine particles, mechanical properties

For citation: Egorov M.S., Egorova R.V., Mozgovoy A.V., Gantimurov K.V., Kovtun M.V. Effect of quenching and tempering on the structure and properties of hot-deformed powder steels with ultrafine particles. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):15–22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-15-22>

Введение

Повышения свойств порошковых сталей можно добиться путем усложнения их состава, а также применением термической и химико-термической обработки. Однако такие способы повышения свойств этих сталей имеют ряд особенностей, обусловленных, прежде всего, остаточной пористостью, а также химической и структурной неоднородностью [1].

Влияние структуры порошковых сталей на термодинамику образования зародышей новой фазы и кинетику превращения можно регулировать технологией изготовления изделий. Формирование горячедеформированных порошковых сталей (ГДПС) с минимальной остаточной пористостью приближает их критические точки к соответствующим критическим точкам компактных материалов. Температура нагрева под закалку порошковых сталей определяется в первую очередь положением критических точек A_{c1} (температурой начала превращения аустенита в перлит (или другую фазу) при охлаждении, а также начала превращения аустенита в феррит при нагревании) и A_{c3} (температурой, при которой начинается превращение феррита в аустенит при нагревании – важный процесс для получения необходимых свойств стали) и содержанием в них углерода. ГДПС являются наследственно мелкозернистыми. Легирование некарбидообразующими элементами не влияет на склонность зерен аустенита к росту в пределах температуры нагрева до 1100 °С. Данное обстоятельство позволяет расширить температурный интервал нагрева под закалку; для ГДПС с содержанием углерода 0,5 % он составляет 825–845 °С [2–5].

Целью настоящей работы является исследование режимов закалки и отпуска с определением оптимальных механических свойств горячедеформированных порошковых сталей, содержащих ультрадисперсные частицы.

Материалы и методы исследований

В работе использовали отечественные порошки марок ПЖРВ 2.200.26 (ТУ 14–1–5365–98, порошок железный, распыленный водой, восстановленный)

и Н4Д2М (ТУ 14–5402–2002, порошок легированный) производства ПАО «Северсталь» (г. Череповец) [4; 5]. В шихту добавляли ультрадисперсные добавки нитрида кремния (Si_3N_4) и оксида никеля (NiO) производства компании «Плазмотерм» (г. Москва) [6].

Перед применением порошки проходили контроль на универсальном лазерном приборе измерения размера частиц «Analysette 22 MicroTecplus» (Fritsch, Германия) и анализаторе субмикронных частиц от компании «Beckman Coulter AU480» (США). Для приготовления шихты использовали двухконусный смеситель марки RT-NM05S (Тайвань) и ультразвуковую станцию для просеивания и смешивания порошков с ультрадисперсными частицами «Assonic SPC» (Китай). Статическое холодное прессование проводили на гидравлическом прессе модели TS0500-6 (Китай) с максимальным усилием в 50 т в лабораторных пресс-формах. Гомогенизирующее спекание осуществляли в лаборатории термической обработки кафедры «Материаловедение и технологии металлов» ДГТУ в муфельной электропечи модели SNOL 6,7/1300 (АВ «UMEGA», Литва) в диапазоне температур 900–1150 °С в среде защитного газа – диссоциированного аммиака. Время спекания составляло 15–180 мин. В таких же печах производили и последующую термическую обработку горячедеформированных порошковых сталей.

Динамическое горячее прессование (ДГП) заготовок осуществляли на кривошипном прессе простого действия модели K2232 (Россия). Перед операцией ДГП порошковые заготовки нагревали в муфельной электрической печи сопротивления ($t = 950 \div 1150$ °С) в среде диссоциированного аммиака; температуру в печи контролировали платинопалладиевой термопарой [7].

Испытания на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 18227–85 с использованием сервогидравлической напольной разрывной машины МГС-В15 в автоматическом режиме с помощью персонального компьютера. На рис. 1 представлен чертеж образца, подвергнутого испытанию.

Твердость образцов измеряли на твердомере Роквелла ТК-2М (Точмашприбор, г. Иваново) с помощью индентирования алмазным конусом при общей нагрузке 1471 Н.

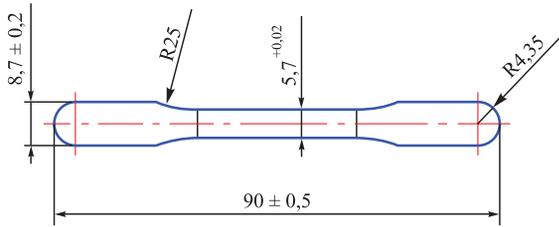


Рис. 1. Чертеж образца для испытания на растяжение
 Fig. 1. Technical drawing of the sample for tensile testing

Закалке с последующим отпуском подвергались образцы ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С и Н4Д2М + 0,5 % С после горячей допрессовки при $t = 1150\text{ °C}$ с добавлением в каждый материал ультрадисперсных частиц (2 % NiO, 0,1 % Si₃N₄). Охлаждение проводили в воде и в масле. Скорость охлаждения составляла при температуре минимальной устойчивости аустенита соответственно 600÷500 °C/с (в воде) и 150÷100 °C/с (в масле). Химический состав исследуемых порошков, характеристики ультрадисперсных частиц, а также технология получения спеченных образцов подробно описаны в работе [2].

Результаты и их обсуждение

Закалка ГДПС дает возможность получить однородную структуру мартенсита с высокой твердостью

($HV = 7,5\text{ ГПа}$). Это объясняется незначительной пористостью и благоприятной структурой, образующейся в процессе горячей штамповки.

На рис. 2 показана микроструктура ГДПС, полученной на основе порошка ПЖРВ 2.200.26 с содержанием 0,5 % С + 2 % NiO. Структура мартенсита четко выделяется, также присутствуют малочисленные поры с размерами до 3 мкм. Данная структура закаленной стали не содержит феррита и остаточного аустенита, что позволяет заключить о корректном проведении закалки [8; 9]. Твердость закаленных ГДПС при температуре закалки 835 °C представлена в табл. 1.

Модифицирование сталей нитридом кремния повышает твердость после закалки. Окончательное формирование структуры и свойств ГДПС происходит при отпуске. Влияние температуры отпуска на механические свойства ГДПС представлено в табл. 2.

Для всех исследуемых материалов наблюдается похожий характер изменения свойств: с повышением температуры отпуска предел прочности (σ_B) и твердость (HRC) сталей снижаются, а показатель пластичности (ψ) увеличивается, достигая максимальных значений при $t = 550\text{ °C}$. При этой температуре весь комплекс механических свойств выше, чем у исходных и отожженных сталей [7–9].

Микроструктуры закаленной и отпущенной ГДПС Н4Д2М + 0,5 % С + 2 % NiO показаны на рис. 3.

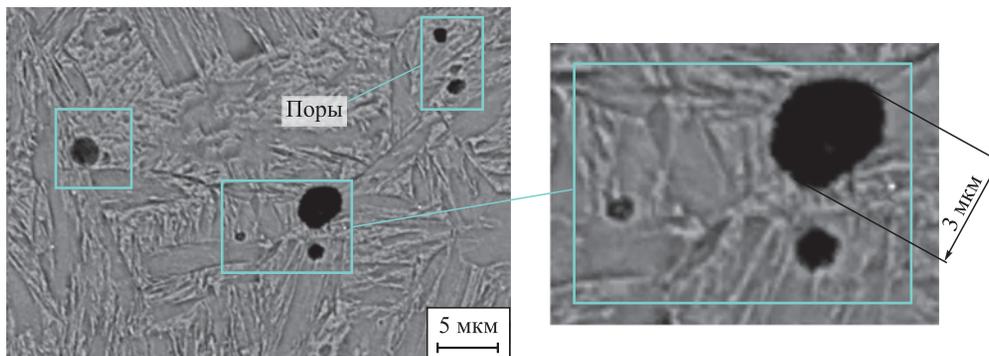


Рис. 2. Мартенсит горячедеформированной порошковой стали марки ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 2 % NiO
 Размер пор: 1–3 мкм

Fig. 2. Martensite of hot-deformed powder steel of PZhRV grade 2.200.26 + 0.5 % C + 2 % NiO
 Pore size: 1–3 μm

Таблица 1. Твердость (HRC) закаленных ГДПС
 Table 1. Hardness (HRC) of quenched HDPS

Порошковая сталь					
ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С	ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 2 % NiO	ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 0,1 % Si ₃ N ₄	Н4Д2М + 0,5 % С	Н4Д2М + 0,5 % С + 2 % NiO	Н4Д2М + 0,5 % С + 0,1 % Si ₃ N ₄
Охлаждающая среда					
Вода			Масло		
50–52	50–52	54	49–51	49–51	55

Таблица 2. Зависимость механических свойств ГДПС от температуры отпуска
Table 2. Dependence of mechanical properties of HDPS on tempering temperature

Состав ГДПС	Температура отпуска, °С	σ_b , МПа	ψ , %	HRC
ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С	250	1180	18	45
	350	920	22	42
	450	825	30	38
	550	760	35	33
ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 0,1 % Si ₃ N ₄	250	1230	18	47
	350	950	22	45
	450	860	30	40
	550	780	35	35
ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 2 % NiO	250	1190	19	45
	350	935	23	42
	450	840	29	38
	550	765	35	33
Н4Д2М + 0,5 % С	250	1420	16	46
	350	1260	20	43
	450	1090	28	39
	550	1070	32	34
Н4Д2М + 0,5 % С + 0,1 % Si ₃ N ₄	250	1450	17	48
	350	1290	24	46
	450	1130	30	41
	550	1090	34	35
Н4Д2М + 0,5 % С + 2 % NiO	250	1430	16	46
	350	1270	20	43
	450	1100	28	39
	550	1080	32	32

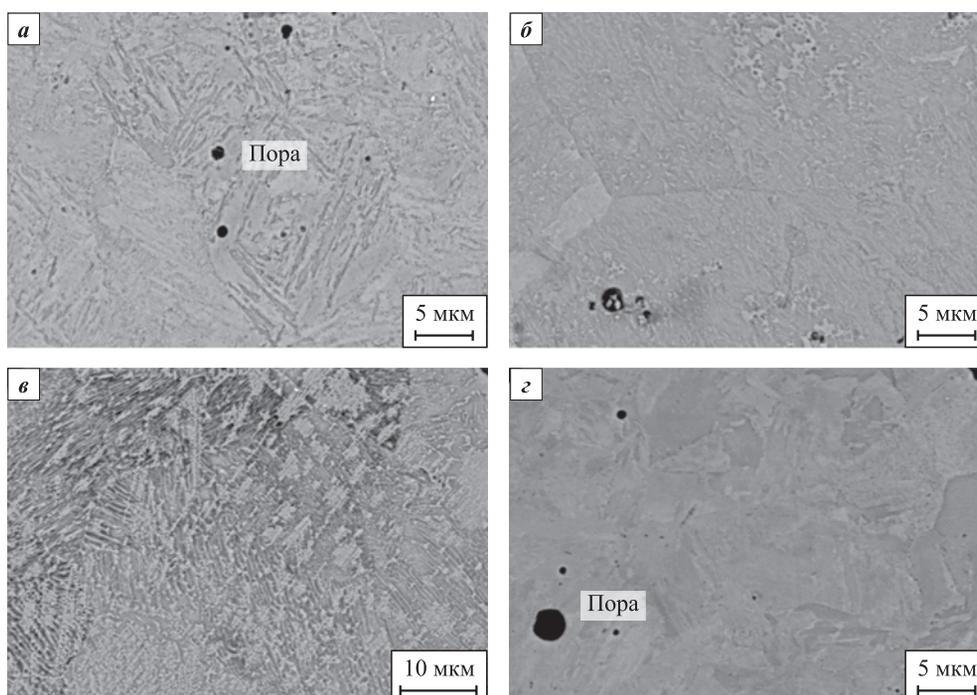


Рис. 3. Микроструктура Н4Д2М + 0,5 % С + 2 % NiO после закалки и отпуска при различной температуре t , °С: 250 (а); 350 (б); 450 (в); 550 (г)

Fig. 3. Microstructure of H4D2M + 0.5 % C + 2 % NiO after quenching and tempering at different temperatures t , °С: 250 (a); 350 (б); 450 (в); 550 (г)

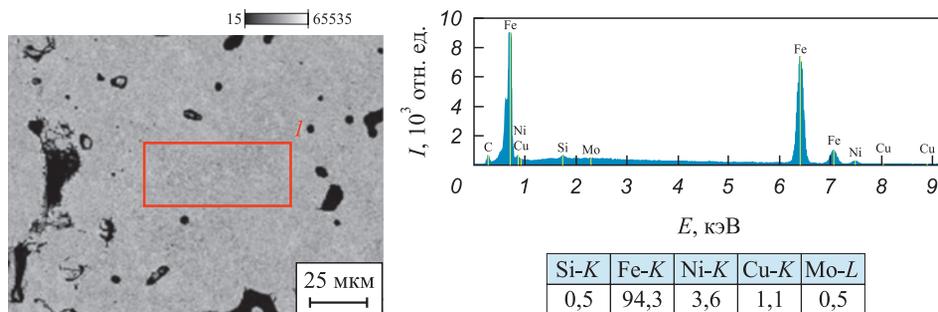


Рис. 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа порошковой стали H4D2M + 0,5 % C + 2 % NiO после проведения термической обработки (закалка и отпуск)

Fig. 4. Results of micro-X-ray spectral analysis of powder steel H4D2M + 0.5 % C + 2 % NiO after heat treatment (quenching and tempering)

Таким образом, в результате закалки и отпуска можно получить заданную структуру ГДПС [9–11]. Уровень механических свойств ГДПС зависит от качества межчастичного сращивания, которое сформировалось на стадии спекания и горячей допрессовки. В случае его незавершенности повысить механические свойства упрочняющей термической обработкой не удастся [11; 12].

Для контроля химического состава полученных после термической обработки (закалка и отпуск) порошковых сталей был проведен микрорентгено-спектральный анализ на сканирующем электронном

микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) [12; 13] – его результаты представлены на рис. 4.

Наличие всех легирующих элементов, находящихся в порошковой стали после термической обработки, определили рентгеноспектральным анализом [7; 10; 12].

Фрактографическое исследование изломов на сканирующем электронном микроскопе S-3400N позволило выявить особенности разрушения ГДПС после проведения термической обработки (закалка и отпуск). Изломы образцов закаленных и отпущенных ГДПС представлены на рис. 5.

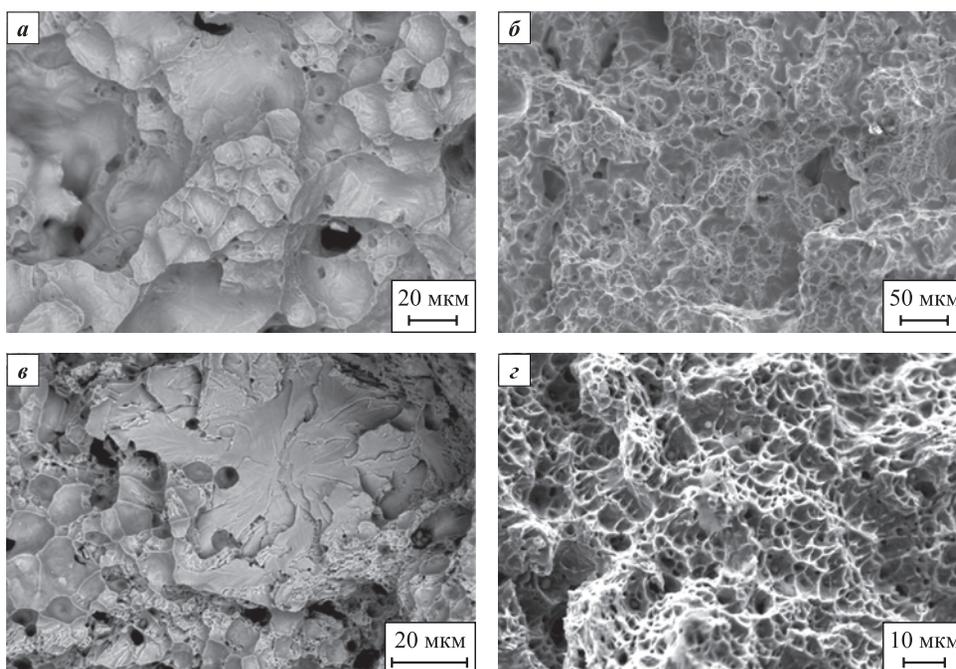


Рис. 5. Фрактограммы изломов порошковых сталей с ультрадисперсными частицами после отпуска $t, ^\circ\text{C}$: 250 (а, в); 550 (б, з)

а, б – H4D2M + 0,5 % C + 2 % NiO; в, з – ПЗРВ 2.200.26 + 0,5 % C + 2 % NiO

Fig. 5. Fractographs of powder steels with ultrafine particles after tempering

$t, ^\circ\text{C}$: 250 (а, в); 550 (б, з)

а, б – H4D2M + 0.5 % C + 2 % NiO; в, з – PZHRV 2.200.26 + 0.5 % C + 2 % NiO

Анализ фрактограмм показал, что преобладающими элементами поверхностей разрушения ГДПС, отпущенных при $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, являются интеркристаллитный и транскристаллитный сколы, расположенные на различных уровнях и отличающиеся размером областей развития трещины [14–16]. На рис. 5, а, в отчетливо выделяются ступеньки на крупных элементах скола, придающие структуре вид ручьистых узоров, что является морфологическим признаком интеркристаллитного разрушения. На более мелких фасетках наблюдается гладкая поверхность, образованная в результате распространения трещины вдоль кристаллографической плоскости. Такой вид поверхности излома характерен для транскристаллитного скола [17–20]. Наличие несплошностей в областях как интеркристаллитного, так и транскристаллитного сколов не позволяет однозначно определить предпочтительную область зарождения трещины. Это обстоятельство косвенно свидетельствует о соответствии сил межзатомного взаимодействия внутри зерна и на межзеренной поверхности, что может являться признаком достижения внутрикристаллитного сращивания при формировании ГДПС [2; 12].

Заключение

Было рассмотрено влияние режимов закалки и отпуска на структуру и свойства ГДПС с ультрадисперсными частицами. Максимальная твердость при температуре закалки $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается у сталей составов ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4 ($HRC = 54$) и Н4Д2М + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4 ($HRC = 55$). Модифицирование сталей нитридом кремния повышает твердость после закалки. Для сталей указанных составов отмечены и максимальные значения предела прочности при температуре отпуска $250\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\sigma_b = 1230\text{ МПа}$ (ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4) и $\sigma_b = 1450\text{ МПа}$ (Н4Д2М + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4). При температуре отпуска $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ у этих сталей наблюдаются максимальные показатели пластичности: $\psi = 35\%$ (ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4) и $\psi = 34\%$ (Н4Д2М + 0,5 % С + 0,1 % Si_3N_4). Добавление 0,1 % Si_3N_4 способствует росту предела прочности при температуре отпуска $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – на 50 МПа для стали ПЖРВ 2.200.26 + 0,5 % С и на 30 МПа для стали Н4Д2М + 0,5 % С. При введении в состав обоих материалов ультрадисперсной добавки 2 % NiO незначительно повышаются прочностные показатели (до 10–15 МПа).

Для ГДПС, отпущенных при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, на поверхности разрушения преобладающим элементом является чашечный излом, представляющий собой совокупность отдельных ямок, диаметр которых колеблется в диапазоне 8–20 мкм. Четкое

разрешение глубины ямок и высоты перемычек свидетельствует о высокой способности материала к микропластической деформации в очаге распространения трещины [19; 20].

Таким образом, можно заключить, что упрочняющая термическая обработка является ключевым инструментом для изменения механических свойств горячедеформированных порошковых сталей. В процессе термообработки, за счет регулирования температурных режимов закалки и отпуска, можно достичь улучшения прочности, пластичности и твердости материала. Управление уровнем механических свойств порошковых сталей возможно при условии окончательного формирования внутрикристаллитного сращивания частиц. Этот процесс способствует оптимизации микроструктуры, что, в свою очередь, позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики конечного изделия. Эффективное сочетание термической обработки и контроля процессов сращивания представляется перспективным направлением для повышения качества и функциональности порошковых сталей. Это открывает новые возможности для создания материалов с требуемыми свойствами, что имеет важное значение в современном машиностроении и других высокотехнологичных областях [10; 12].

Список литературы / References

1. Kuhn H.A., Ferguson B.L. Powder forging. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990. 270 p.
2. Егоров М.С., Егорова Р.В., Лопатин В.Ю. Фазовые превращения в порошковых спеченных сталях при охлаждении. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2024;8(3):67–77.
<https://doi.org/10.23947/2541-9129-2024-8-3-67-77>
Egorov M.S., Egorova R.V., Lopatin V.Yu. Phase transformations in powder sintered steels during cooling. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2024;8(3):67–77. (In Russ.).
<https://doi.org/10.23947/2541-9129-2024-8-3-67-77>
3. Bernshtein M.L., Kaputkina L.M., Konyukova E.V., Nikishov N.A., Shakhkerimov R.N. Changes in the structure of thermomechanically hardened austenite under the effect of temperature and deformation. *Russ. Metallurgy. Metallurgy*. 1985;(1):80–88.
4. Chen N., Luo R., Xiong H., Li Z. Dense M2 high speed steel containing core-shell MC carbonitrides using high-energy ball milled M2/VN composite powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;771:138628.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138628>
5. Чаус А.С. Структурные и фазовые изменения в карбидах при термической обработке быстрорежущей стали. *Физика металлов и металловедение*. 2016;117(7):706–714.
Chaus A.S. Structural and phase changes in carbides of the high-speed steel upon heat treatment. *The Physics of*

- Metals and Metallography*. 2016;117(7):684–692.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X16070048>
6. Компания ООО «Плазмотерм». Нанопорошки металлов. URL: http://plasmotherm.ru/catalog/metal/item_4.html (дата обращения: 18.05.2024).
 7. Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Кочкарова Х.С. Особенности распределения микролегирующих элементов в горячедеформированных порошковых материалах на основе железа и их влияния на качество межчастичного сращивания. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013;(8):35–39.
<https://doi.org/10.1007/s11041-013-9650-4>
 Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu., Kochkarova H.S. Features of the distribution of microalloying elements in hotly deformed iron-based powder materials and their effect on the quality of interparticle splicing. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013;(8):35–39. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1007/s11041-013-9650-4>
 8. Pelletiers T.W., Daye W.K. Copper-infiltrated steels. *Powder Metallurgy*. 1998;(7):326–330.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006076>
 9. Hendrickson A.A., Machmeier P.M., Smith D.W. Impact forging of sintered steel performs. *Powder Metallurgy*. 2000; 43(4):327–344.
 10. Панов В.С., Скориков Р.А. Влияние наноразмерных легирующих добавок на структуру и свойства порошковых углеродистых сталей. *Нанотехнологии: наука и производство*. 2015;35(3):40–45.
 Panov V.S., Skorikov R.A. The influence of nanosized dopants on the structure and properties of powder carbon steels. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo*. 2015; 35(3):40–45. (In Russ.).
 11. Егоров М.С., Егорова Р.В., Ковтун М.В. Влияние содержания углерода на формирование контактной межчастичной поверхности при горячей допрессовке. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2023;7(2):90–101.
<https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-90-101>
 Egorov M.S., Egorova R.V., Kovtun M.V. Influence of carbon content on the formation of a contact interparticle surface during hot post-pressing. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2023;7(2):90–101. (In Russ.).
<https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-90-101>
 12. Егоров М.С. Научно-технологические принципы межчастичного сращивания спеченных и горячедеформированных порошковых сталей, модифицированных ультрадисперсными частицами. В сб.: *Материалы 16-й Междунар. науч.-техн. конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»* (Минск, 22–24 мая 2024 г.). Минск: Изд. дом «Белорусская наука», 2024. С. 63–67.
 13. Дьячкова Л.Н., Дечко М.М. Влияние нанодисперсных добавок на структуру и свойства порошковой углеродистой и высокохромистой стали. *Нанотехнологии: наука и производство*. 2015;3(35):5–14.
 Dyachkova L.N., Dechko M.M. The effect of nanodisperse additives on the structure and properties of powdered carbon and high-chromium steel. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo*. 2015;35(3):5–14. (In Russ.).
 14. Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Самойлов В.А. Формирование структуры и свойств горячедеформированных порошковых сталей, микролегированных натрием и кальцием, при термической и термомеханической обработках. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(3):22–33.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-22-33>
 Dorofeyev V.Y., Sviridova A.N., Samoilov V.A. Formation of structure and properties of hot-deformed powder steels microalloyed with sodium and calcium in the process of thermal and thermomechanical treatment. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(6):723–731.
<https://doi.org/10.3103/S1067821221060080>
 15. Nasibulin A.G., Queipo P., Shandakov S.D., Brown D.P., Jiang H., Pikhista P.V., Kauppinen E.I. Studies of mechanism of single-walled carbon nanotube formation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2006;6(5): 1233–1246. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.340>
 16. Dorofeyev V.Y., Sviridova A.N., Berezhnoy Y.M., Bessarabov E.N., Kochkarova K.S., Pustovoi V.N., Sviridova S.V. Structure and properties of hot-deformed powder steels microalloyed by aluminium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020; 862(2):022045.
<http://doi.org/10.1088/1757-899X/862/2/022045>
 17. Gilardi R., Alzati L., Oro R., Hryha E., Nyborg L., Berg S. Reactivity of carbon based materials for powder metallurgy parts and hard metal powders manufacturing. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2016;63(7):548–554.
<https://doi.org/10.2497/jjspm.63.548>
 18. Rojek J., Nosewicz S., Mazdziarz M., Kowalczyk P., Wawrzyk K., Lumelskyj D. Modeling of a sintering process at various scales. *Procedia Engineering*. 2017;177:263–270.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.210>
 19. Гостев А.С., Гостева Е.Г., Гулевский В.А. Роль нанопорошков в модифицировании сплавов. *Молодой ученый*. 2010;22(11):53–55.
 Gostev A.S., Gosteva E.G., Gulevsky V.A. The role of nanopowders in alloy modification. *Young Scientist*. 2010;22(11):53–55. (In Russ.).
 20. Еремеева Ж.В., Ниткин Н.М., Шарипзянова Г.Х. Особенности применения наноразмерных порошков углерода и хрома на процессы подготовки шихты и прессования порошковых сталей. *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2011;12(2):123–127.
 Eremeeva Zh.V., Nitkin N.M., Sharipzyanova G.H. Features of the application of nanoscale carbon and chromium powders to the processes of charge preparation and pressing of powder steels. *Izvestiya MGTU «MAMI»*. 2011;12(2):123–127. (In Russ.).

Сведения об авторах

Максим Сергеевич Егоров – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Материаловедение и технологии металлов» Донского государственного технического университета (ДГТУ)

 **ORCID:** 0000-0002-4289-1601

 **E-mail:** aquavdonsk@mail.ru

Римма Викторовна Егорова – к.т.н., доцент кафедры «Кибербезопасность информационных систем» ДГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-1082-3970

 **E-mail:** rimmaruminskaya@gmail.com

Андрей Владимирович Мозговой – к.т.н., доцент, проректор по стратегическому и цифровому развитию ДГТУ

 **E-mail:** amozgovoy@donstu.ru

Кирилл Викторович Гантимуров – аспирант ДГТУ

 **ORCID:** 0009-0000-6913-6510

 **E-mail:** gantimkir@ya.ru

Марк Валерьевич Ковтун – начальник кафедры «Дорожные войска» Военного учебного центра ДГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-1082-2730

 **E-mail:** Mk222200@yandex.ru

Information about the Authors

Maxim S. Egorov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Materials Science and Metal Technology, Don State Technical University (DSTU)

 **ORCID:** 0000-0002-4289-1601

 **E-mail:** aquavdonsk@mail.ru

Rimma V. Egorova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Cybersecurity of Information Systems of DSTU

 **ORCID:** 0000-0002-1082-3970

 **E-mail:** rimmaruminskaya@gmail.com

Andrey V. Mozgovoy – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Vice-Rector of Strategic and Digital Development of DSTU

 **E-mail:** amozgovoy@donstu.ru

Kirill V. Gantimurov – Graduate Student of DSTU

 **ORCID:** 0009-0000-6913-6510

 **E-mail:** gantimkir@ya.ru

Mark V. Kovtun – Head of the Department of Road Troops of the Military Training Center of DSTU

 **ORCID:** 0000-0002-1082-2730

 **E-mail:** Mk222200@yandex.ru

Вклад авторов

М. С. Егоров – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Р. В. Егорова – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

А. В. Мозговой – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

К. В. Гантимуров – приготовление исходных образцов, проведение экспериментов.

М. В. Ковтун – приготовление исходных образцов, проведение экспериментов.

Contribution of the Authors

M. S. Egorov – defined the research objectives, participated in the discussion of results, and wrote the article.

R. V. Egorova – conducted the experiments and participated in the discussion of results.

A. V. Mozgovoy – participated in the discussion of results and contributed to writing the article.

K. V. Gantimurov – prepared the initial samples and conducted the experiments.

M. V. Kovtun – prepared the initial samples and conducted the experiments.

Статья поступила 13.11.2024 г.
Доработана 03.12.2024 г.
Принята к публикации 05.12.2024 г.

Received 13.11.2024
Revised 03.12.2024
Accepted 05.12.2024



УДК 621.762 : 669.701

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-23-29>Научная статья
Research article

Оценка напряженного состояния холоднопрессованного брикета уплотнителя для газокompрессорной установки

А. А. Джафарова

Азербайджанский технический университет
Азербайджан, AZ 1073, г. Баку, пр. Г. Джавида, 25 afetceferova8@gmail.com

Аннотация. Методом конечных элементов анализируется распределение остаточных напряжений в осесимметричных заготовках уплотнителя газокompрессорной установки к концу прессования. Представлена схема расчета, основанная на полученной информации по изолиниям эквивалентных напряжений. Дается зависимость напряженно-деформированного состояния от контактных условий прессовки с матрицей. На основании полученной информации показаны изолинии эквивалентных напряжений (МПа) по критерию Миролнобова. Установлено, что на разных участках напряженное состояние близко к предельному и может привести к видимому разрушению брикета и расслоению его боковой поверхности. Это подтверждает результаты работ по получению высокоплотных порошковых прессовок путем однократного холодного прессования. При решении задачи получения высокоплотной порошковой детали вводной информацией являлось известное распределение напряжений в уплотненном брикете. Такие данные возможно получить из некоторых широко представленных методик, особенно для состояния холодного прессования в твердых матрицах деталей сложной конфигурации. Произведен расчет напряженно-деформированного состояния порошкового брикета на контактной поверхности прессовки с твердой матрицей для высокого и безграничного трений. На некоторых участках значительное напряженное состояние способно спровоцировать скрытое или видимое разрушение, например разрыв «конечного слоя» или же расслоение боковой поверхности. Результаты численных исследований приемлемы и для низко модульных порошковых материалов, спрессованных в массивных матрицах. Описанная методика расчета остаточных напряжений была разработана специальной программой в IBM и была использована при проведении исследований напряженного состояния прессуемых заготовок в условиях упругой разгрузки.

Ключевые слова: холодное прессование, остаточное напряжение, напряженно-деформированное состояние, метод конечных элементов, схема расчета, уплотнитель, матрица, порошковый материал

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда науки Азербайджана – грант № AEF-MGC-2024-2(50)-16/01/1-M-01.

Для цитирования: Джафарова А.А. Оценка напряженного состояния холоднопрессованного брикета уплотнителя для газокompрессорной установки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(1):23–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-23-29>

Evaluation of the stress state in a cold-pressed seal briquette for a gas compressor unit

A. A. Jafarova 

Azerbaijan Technical University
25 H. Javid Prosp., Baku, AZ 1073, Azerbaijan

 afetceferova8@gmail.com

Abstract. The finite element method is employed to analyze the distribution of residual stresses in axisymmetric preforms of a gas compressor seal at the final stage of compaction. A computational scheme is presented, based on the obtained data on equivalent stress isolines. The dependence of the stress-strain state on the contact conditions between the compact and the die during pressing is examined. The obtained data illustrate equivalent stress isolines (MPa) according to the Mirolyubov criterion. It was established that in various sections, the stress state approaches the critical limit, which may lead to visible fracture of the briquette and delamination of its lateral surface. This finding confirms the results of previous studies on obtaining high-density powder compacts via single-step cold pressing. When solving the problem of producing a high-density powder component, the initial input data included a previously known stress distribution in the compacted briquette. Such data can be obtained from widely established methodologies, particularly for cold pressing in rigid dies for components with complex geometries. The stress-strain state of the powder briquette was computed at the contact surface between the compact and the rigid die under high and infinite friction conditions. In certain regions, significant stress levels can provoke hidden or visible failure, such as rupture of the “terminal layer” or delamination of the lateral surface. The results of numerical investigations are also applicable to low-modulus powder materials compacted in massive dies. The described method for calculating residual stresses was developed using a specialized IBM software program and was utilized for stress state analysis of compacted preforms under elastic unloading conditions.

Keywords: cold pressing, residual stress, stress-strain state, finite element method, computational scheme, seal, die, powder material

Acknowledgements: This work was supported by the Azerbaijan Science Foundation–Grant № AEF-MCG-2024-2(50)-16/01-M-01.

For citation: Jafarova A.A. Evaluation of the stress state in a cold-pressed seal briquette for a gas compressor unit. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):23–29. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-23-29>

Введение

Изготовление деталей и полуфабрикатов из металлических и других порошков в закрытой пресс-форме путем холодного прессования неспеченных брикетов сопровождается образованием значительных технологических напряжений. После удаления верхнего прессующего пуансона в матрице еще наблюдается упругое «расширение» брикета, которое в основном происходит при внезапном изменении напряженно-деформированного состояния «сырой» прессовки. Как известно, такие растягивающие напряжения могут привести к разрушению целой зоны или же верхнего слоя прессовки [1; 2]. Основываясь на литературных данных, можно отметить, что в прессованных деталях состояние упругого последующего действия мало изучено [1–3]. В связи с этим, учитывая указанное явление, с целью прогнозирования прочности спрессованных изделий разработка методики расчета их напряженно-деформированного состояния является актуальной проблемой. Именно в «сырой» прессовке закладывается качество ее спекания при различных температурных режимах холодного прессования и условиях нагрева. В работах [4–6]

показано, что в процессе прессования смесей на основе железа при высоких давлениях прессования затрудняется эвакуация газа (воздуха) из спрессованного брикета.

Основной целью работы являлся анализ распределения остаточных напряжений к концу холодного прессования в осесимметричных порошковых заготовках уплотнителя газокomppressorной установки.

Оценка остаточных напряжений

Анализировалось распределение остаточных напряжений методом конечных элементов в осесимметричных прессовках уплотнителя после удаления пуансона. Аналитический подход значительно усложняется физической нелинейностью данной проблемы. Предложенный нами алгоритм учитывает напряженное состояние прессовки в последний момент уплотнения, упругую релаксацию контактного (сила и кинематика) и других условий в спрессованных брикетах. Создаются высокие растягивающие давления, которые в процессе освобождения прессовки из матрицы приводят к значительному разуплотнению и даже разрушению брикета. Поэтому в работе [7] предложены

устройство и методика интенсификации дренажирования воздуха из зоны прессования при прессовании порошковой смеси под высокими давлениями. Соответственно, при получении высокоплотных порошковых изделий требуется знание уровня остаточных напряжений в разных зонах прессовки. Именно на основе этой информации может быть построена дальнейшая технологическая цепь изготовления высокоплотных порошковых изделий сложной конфигурации.

В процессе упругой релаксации определение напряженного состояния прессовки осуществлялось постановкой конечно-элементной задачи с использованием метода конечных элементов, включающего в себя:

– варьирующее уравнение Лагранжа [8–10]:

$$\int_V \delta \{ \varepsilon \}^T \{ \sigma \} dv - \int_{S_f} \delta \{ u \}_{S_f}^T \{ F \}_f dS_f = 0; \quad (1)$$

– уравнение материала при наличии начальных напряжений:

$$\left\{ \begin{matrix} \sigma_\varphi \\ \sigma_T \\ \sigma_z \\ \tau_{rz} \end{matrix} \right\} = [B] \{ \varepsilon \} + \{ \sigma^0 \}, \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon_\varphi \\ \varepsilon_r \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{rz} \end{matrix} \right\} = [L] \{ u \}, \quad (3)$$

где $[L] = \begin{pmatrix} \frac{1}{r} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial r} \end{pmatrix}$ – дифференциальный оператор;

– уравнение, аппроксимирующее перемещение внутри элемента его узлов:

$$\{ u \} = \begin{Bmatrix} u_r \\ u_z \end{Bmatrix} = [N] \{ x \} = [N] \begin{Bmatrix} x_i \\ x_j \\ x_R \end{Bmatrix}; \quad (4)$$

– контактные условия в системе «прессовка–матрица» с учетом силы трения на контактной поверхности:

$$\{ F \}_f = f \{ \sigma_n \} S_f. \quad (5)$$

Кинематическая задача (контактируемость), под которой понимаются необходимые предельные условия (односторонние), учитывается при анализе и построении модели [11]. Для жесткой матрицы эти условия могут быть записаны как условия «непроницаемости»:

$$\{ u_r \}_{r=R} = 0 \dots \{ \sigma_r \}_{r=R} < 0, \quad (6)$$

$$\{ u_z \}_{z=0} = 0 \dots \{ \sigma_z \}_{z=0} < 0;$$

$$\{ u_r \}_{r=R} < 0 \dots \{ \sigma_r \}_{r=R} > 0, \quad (7)$$

$$\{ u_z \}_{z=0} > 0 \dots \{ \sigma_z \}_{z=0} > 0.$$

В формулах (1)–(7) величины $\{ \sigma \}$, $\{ \varepsilon \}$ – соответственно тензоры остаточных напряжений и деформаций; $\{ \sigma^0 \}$ – тензор напряжений в прессовке в конечный момент уплотнения; $\{ u \}_{S_f}$ – вектор перемещения узлов элементов на поверхности трения (между прессовкой и матрицей в начальный и конечный моменты); $[B]$, $[N]$ – матрица упругой константы материала прессовки и функция «формы» конечного элемента, определяемая на основе [12]; $\{ F \}_f$ – сила трения, воздействующая на равномерную поверхность контакта; $\{ x \}$ – вектор перемещения узлов конечных элементов; f – коэффициент трения; $\{ \sigma_n \} S_f$ – нормальные напряжения на поверхности контакта «прессовка–матрица»; x , T , δ – символы операторов умножения, транспортирования и вариации.

С учетом (2)–(4) уравнение (1) для метода конечных элементов возможно записать в традиционной форме:

$$[K] \{ x \} = \{ R \}_{\sigma^0} + \{ R \}_f, \quad (8)$$

где $[K]$ – общая матрица жесткости [11]; $\{ R \}_{\sigma^0} = \int [B]^T \{ \sigma^0 \} dv$ – вектор силы узлов, обусловленных присутствием напряжений $\{ \sigma^0 \}$ в прессовке; $[B] = [L][N]$; $\{ R \}_f = \int_{S_f} [N]^T \{ F \}_f dS_f$ – вектор силы узлов, зависящих от силы трения.

Таким образом задача, сформулированная в (1)–(7), сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений (8) с учетом смещения узлов конечных элементов [13].

Однако в целом, из-за неопределенности вектора $\{ R \}_f$, задача является нелинейной. Поэтому расчеты предлагается вести поэтапным методом, основанным на последовательности решения обычной теории упругости с коррекцией силы трения и проверкой условий (6), (7) на определенном этапе.

На первом этапе к узлам элементов прикладываем вектор $\{ R \}_{\sigma^0}$ и силу трения $\{ R \}_f$, для их решения используем эпюру нормальных напряжений в зоне $\{ \sigma^0 \}$, затем, решая уравнение (8), находим компо-

ненты $\{x\}$, $\{\sigma\}$, $\{g\}$ напряженно-деформированного состояния прессовки. Они соответствуют удалению верхнего торца от прессующих сил в условиях сил трения, первоначально действующих на поверхность брикета [14]. Корректируя вектор сил трения из системы $\{\sigma\}_1$ на «новые» нормальные напряжения, повторяем процедуру решения до необходимой точности результата. Далее, как показывает числовой эксперимент, целесообразно проверить условия связности, а условия «непроницаемости» (6), (7) выполняются во всех процессах решения задачи. В результате, после удаления прессуемых внешних сил в состоянии начальных напряжений $\{\sigma^0\}$, получаем остаточные напряжения и распределение деформаций в прессовке [15].

При решении поставленной задачи вводной информацией является известное ранее распределение напряжений в уплотненном брикете. Такие данные возможно получить из некоторых широко представленных методик, особенно для состояния холодного прессования в твердых матрицах [16; 17]. С нашей стороны, было использовано аналогичное решение.

Например, для $H_0/D = 1,5$, где H_0 – высота сжатого цилиндра, D – его диаметр (рис. 1), исследовалось напряженно-деформированное состояние пропорционально-цилиндрического уплотнителя для газокomppressorной установки [18]. Полуфабрикат был получен прессованием композита на основе порошка железа, содержащего 2 мас. % порошка графита, под максимальным давлением $P = 1000$ МПа на пуансон.

При этом коэффициент трения определялся из зависимости

$$f = A + B\sigma_0^k, \quad (9)$$

где A , B – константы материала; σ_0^k – среднее давление в элементах контактного слоя.

В расчетах были использованы средние значения упругих констант материала по объему прессовки: модуль Юнга – $E = 4$ ГПа и коэффициент Пуассона – $\nu = 0,4$.

Дискредитация осесимметричной заготовки осуществляется окружными элементами треугольного сечения. Сборка сетки конечных элементов дается в местах самых больших концентраций напряжений, т.е. на боковой поверхности и свободном торце прессовки [19].

Выполнен расчет напряженно-деформированного состояния для вариантов силовых условий на контактной поверхности «прессовка – твердая матрица» (рис. 2, а, б): для высокого трения, когда осевое смещение точек контактной поверхности брикета запрещено, т.е. $\{u_x\}_{S_f} = 0$; для трения, определенного зависимостью (5), когда $\{u_x\}_{S_f}$ – безгранично.

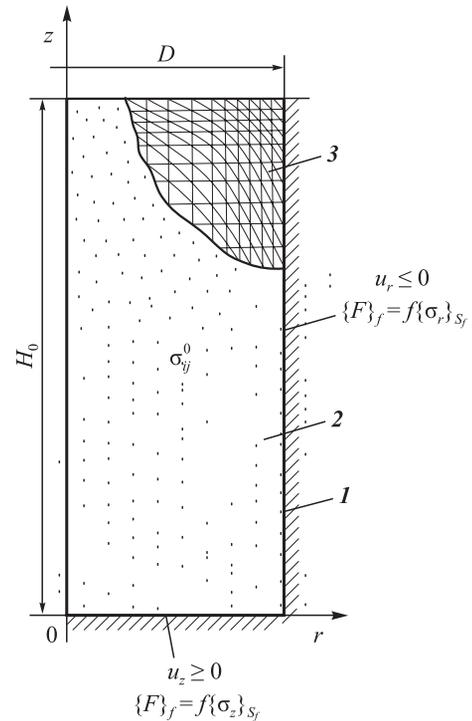


Рис. 1. Схема расчета

1 – жесткая матрица, 2 – прессовка, 3 – сетка

Fig. 1. Calculation scheme

1 – rigid die, 2 – compact, 3 – mesh

На рис. 2 показана «натуральная» форма заготовки после разгрузки. Штрихом обозначены некоторые сечения брикета до разгрузки, а точками – состояние узлов конечных элементов тех самых сечений после удаления пуансона.

Расчеты показывают, что повторное распределение напряжений, во многих случаях, сопровождается появлением внутренних растягивающих напряжений [20]. Например, в элементах зоны I имеем $\sigma_1 > 0$, а в заштрихованной зоне II – $\sigma_1 > 0$, $\sigma_0 > 0$, (см. рис. 2, а), где σ_1 – самое высокое напряжение на плоскости rz , σ_0 – среднее нормальное напряжение (I – ячейка сжатия).

Здесь в элементах поверхностного слоя и радиальное (σ_r), и окружное (σ_ϕ) напряжения были положительными. Кривые 1, 2 на рис. 2 отражают изменение этих напряжений на поверхности свободного торца уплотнителя. Напряженно-деформированное состояние брикета характеризуется развитой зоной $\sigma_1 > 0$ в условиях реально близких разгрузок, в закрытых «углах» прессовки – концентрацией зон $\sigma_1 > 0$, $\sigma_0 > 0$, возникновением растягивающих напряжений σ_ϕ в боковом слое открытого торца (рис. 2, в).

Для оценки прочности прессовки после упругой разгрузки используется критерий Миролубова в следующем виде [21]:

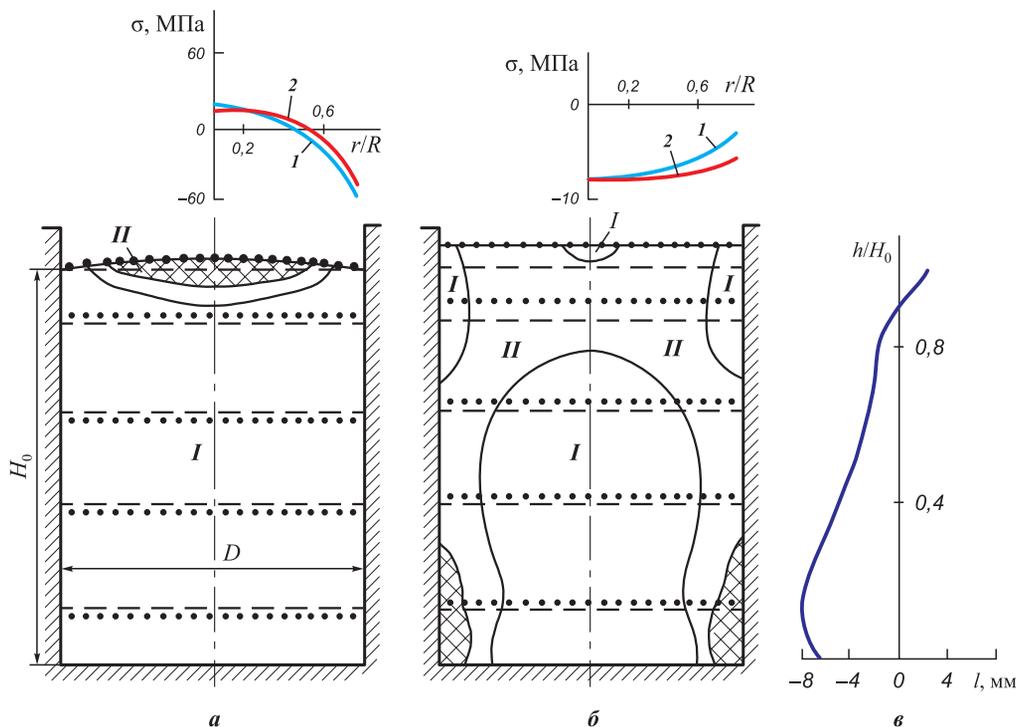


Рис. 2. Зависимость напряженно-деформированного состояния прессовки с матрицей от контактных условий
a – натуральная форма заготовки после разгрузки; *б* – изменение напряжений на поверхности свободного торца заготовки;
в – растягивающие напряжения в боковом слое свободного торца
I – зона сжатия, *II* – зона, свободная от напряжений
1, 2 – изменение радиального и окружного напряжений
h/H₀ – отношение конечной высоты брикета к первоначальной

Fig. 2. Dependence of the stress-strain state of the compact on contact conditions with the die
a – natural shape of the preform after unloading; *б* – stress variation on the surface of the free end of the preform;
в – tensile stresses in the lateral layer of the free end
I – compression zone, *II* – stress-free zone
1, 2 – variation of radial and circumferential stresses
h/H₀ – ratio of the final briquette height to its initial height

$$\sigma_e = \frac{3(1-\lambda)}{2} \sigma_0 + \frac{1+\lambda}{2} \sigma_i, \quad (10)$$

где σ_i – интенсивность напряжений; $\lambda = \sigma_d^p / \sigma_d^s$, σ_d^s – граничные напряжения в условиях простого растяжения и сжатия.

На рис. 3 показано распределение остаточных эквивалентных напряжений σ_e в условиях разгрузки при $\lambda = 0,15$ [22]. Состояние наибольшей нагрузки в прессовке образуется в объеме дна после удаления пуансона: при растяжении – в слоях стен, при сжатии – в центральной части.

На указанных участках напряженное состояние близко к предельному и может привести к скрытому или же видимому разрушению – например, разрыву «конечного слоя» или расслоению боковой поверхности [23].

Следует отметить, что результаты численных исследований приемлемы и для низкомолекулярных порошковых материалов, спрессованных в массивных матрицах.

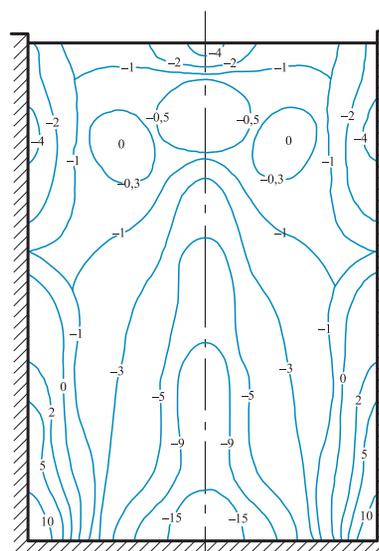


Рис. 3. Изолинии эквивалентных напряжений по критерию Миролубова

Fig. 3. Isolines of equivalent stresses according to the Mirolyubov criterion

Заключение

Постановкой конечно-элементной задачи установлено напряженно-деформированное состояние прессовки к концу холодного прессования. Эта задача сводится к решению системы линейно-алгебраических уравнений с учетом смещения узлов конечных элементов. Выявлено, что наибольшая нагрузка в прессовке образуется в объеме дна после удаления пуансона: при растяжении – в слоях стен, при сжатии – в центральной части прессовки.

Список литературы / References

- Griqoriev S.N., Dmitriev A.M., Korobova N.V., Fedorov S.V. A cold-pressing method combining axial and shear flow of powder compaction to produce high-density iron parts. *Technologies*. 2019;7(4):70. <https://doi.org/10.3390/technologies7040070>
- Дмитриев А.М., Коробова Н.В., Бадалян А.Ж. Разработка и исследование технологии формования на специализированных прессах с последующим спеканием высокоплотных деталей из порошков на железной основе. *Записки Горного института*. 2019;236:216–228. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.2.216>
Dmitriev A.M., Korobova N.V., Badalyan A.Z. Development and research of formation technologies on specialized presses with subsequent sintering of high-density details from iron-based powders. *Journal of Mining Institute*. 2019;236:216–228. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.2.216>
- Ferreira S.C., Conde A., Arenas M.A., Rocha L.A., Velinho A. Anodization mechanism on SiC nanoparticle reinforced Al matrix composites produced by powder metallurgy. *Materials*. 2014;7(12):8151–8167. <https://doi.org/10.3390/ma7128151>
- Chauhan S., Verma V., Prakash U., Tewari P.C., Khan-duja D. Studies on induction hardening of powder-metallurgy-processed Fe–Cr/Mo alloys. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*. 2017;24(8):918–925. <https://doi.org/10.1007/s12613-017-1478-2>
- Mamedov A.T., Mamedov V.A. Phenomenological approach to the plastic deformation of metallic powders in confined cavity. *News of ANAS: Science and Innovation Series*. 2012;1(9):67–72.
- Дмитриев А.М., Коробова Н.В. Исследование перспективных технологий для крупносерийного производства деталей из порошковых сталей. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018; (7(757)):46–53.
Dmitriev A.M., Korobova N.V. A study of advanced processes for large-scale production of parts from powder steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018; 60(7):457–463. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0301-7>
- Jafarova A.A. Compaction of elastoplastic iron batch in pressing. *Russian Engineering Research*. 2023;43(9): 1095–1100. <https://doi.org/10.3103/S1068798X23090101>
- Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J., Torres Y. Powder compaction law for cold die pressing. *Journal Granular Matter*. 2010;12(6):617–627. <https://doi.org/10.1007/s10035-010-0203-x>
- Xu C., Liu F., Huang L., Jiang L. Dependence of creep performance and microstructure evolution on solution cooling rate in a polycrystalline superalloy. *Metals*. 2018;8(1):4. <https://doi.org/10.3390/met8010004>
- Mammadov A., Mammadov V. Comparative analysis of diffusion metallization coatings applied on steel parts. *Metallurgical and Materials Engineering*. 2023; 29(4):43–54. <https://doi.org/10.56801/MME1020>
- Justino J.G., Alves M.K., Klein A.N., Al-Qureshi H.A. Constitutive model for the elastic-plastic analysis of porous sintered materials. *International Journal of Machine Tools Manufacture*. 2004;44(14):1471–1479. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2004.05.006>
- Al-Qureshi H.A., Galiotto A., Klein A.N. On the mechanics of cold die compaction for powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005;166(1): 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.08.009>
- Мамедов А.Т., Рустамова С.М. Влияние температуры промежуточного спекания на свойства порошковых материалов. *Вестник машиностроения*. 2018;(2):48–51.
Mamedov A.T., Rustamova S.M. Influence of intermediate sintering temperature on the properties of powder materials. *Vestnik mashinostroeniya*. 2018;(2):48–51. (In Russ.).
- Богатов А.А. Остаточные напряжения и разрушение металла. В сб.: *Инновационные технологии в металлургии и машиностроении: Материалы 6-й Международной молодежной науч.-практ. конференции* (г. Екатеринбург, 29 октября – 1 ноября 2012 г.). Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 95–101. <https://elar.urfu.ru/handle/10995/33248>
- Гнучий Ю.Б. К решению контактных задач теории упругости и пластичности. *Проблемы прочности*. 2012;(12):99–104.
Gnuchii Yu.B. To the solution of contact problems of the theory of elasticity and plasticity. *Problemy prochnosti*. 2012;(12):99–104. (In Russ.).
- Генералов М.Б., Степанова А.Р. Исследование процесса уплотнения порошковых материалов в глухой матрице. *Известия вузов. Машиностроение*. 1988; (11):110–114.
Generalov M.B., Stepanova A.R. Study of the compaction process of powder materials in a blind matrix. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering*. 1988;(11):110–114. (In Russ.).
- Радомысльский И.Д., Печентковский Е.Л. Влияние прессующего инструмента на распределение плотности в металлокерамических материалах типа втулок. *Порошковая металлургия*. 1970;(4):13–19.
Radomyselsky I.D., Pechentkovsky E.L. Influence of the pressing tool on the density distribution in metal-ceramic materials such as bushings. *Powder Metallurgy*. 1970;(4):13–19. (In Russ.).

18. Двилис Э.С., Чартпук П., Хасанов О.Л., Соколов В.М., Ешетов Б.А. Аналитическая и модельная оптимизация кинематических схем равномерноплотного прессования порошковых материалов. *Известия Томского политехнического университета*. 2013;323(2):49–55.
 Dvilis E.S., Chartpuk P., Khasanov O.L., Sokolov V.M., Eshetov B.A. Analytical and model optimization of kinematic schemes of uniformly dense pressing of powder materials. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2013;323(2):49–55. (In Russ.).
19. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970, 710 с.
20. Зенкевич О.К. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, 1975. С. 426–428.
21. Позднев А.А., Няшин Ю.И., Трусов В.П. Остаточные напряжения: теория и приложения. М.: Наука, 1982. С. 94–97.
22. Москвитин В.В. Сопротивление вязкоупругих материалов. М.: Наука, 2002. С. 76–79.
23. Калинин А.Е., Вахрушев А.В., Кургузкин М.Г. Долговечность и ползучесть разносопротивляющегося композита в условиях плоского напряженного состояния. В сб.: *Тезисы докладов V Всесоюз. конференции по механике полимерных и композитных материалов*. Рига: Зинатне, 2003. С. 77–80.

Сведения об авторе



Information about the Author

Афет Ариф кызы Джафарова – к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология, переработка и экология» Азербайджанского технического университета

 **ORCID:** 0000-0003-4842-8906

 **E-mail:** afetceferova8@gmail.com

Afet Arif Jafarova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department “Chemical technology, processing and ecology” of the Azerbaijan Technical University

 **ORCID:** 0000-0003-4842-8906

 **E-mail:** afetceferova8@gmail.com

Статья поступила 15.08.2024 г.
 Доработана 06.01.2025 г.
 Принята к публикации 09.01.2025 г.

Received 15.08.2024
 Revised 06.01.2025
 Accepted 09.01.2025



УДК 661.66

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-30-39>

Научная статья
Research article



Кристаллическая структура углеродных волокон на основе полиакрилонитрила и вискозы после высокотемпературной обработки в интервале температур 1500–2800 °С

Б. С. Клеусов¹✉, В. М. Самойлов¹, В. А. Ельчанинова¹,
Д. А. Будушин¹, Е. М. Литовченко², А. С. Поплавская¹, В. А. Воронцов¹

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита» им. С.Е. Вяткина

Россия, 111524, г. Москва, ул. Электродная, 2, стр. 1

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Россия, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, корп. 1, стр. 2

✉ BSKleusov@rosatom.ru

Аннотация. Методами рентгеновского дифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния проведено исследование кристаллической структуры углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы, обработанных в диапазоне температур от 1500 до 2800 °С. Целью исследования было получение данных о структуре низкомолекулярных волокон на основе вискозы, имеющих широкое применение в качестве наполнителей композиционных материалов, а также сравнение характеристик УВ на основе разных прекурсоров. Получена эмпирическая зависимость отношения интенсивностей линий D и G (I_D/I_G) спектров комбинационного рассеяния от температуры обработки для углеродных волокон на основе вискозы и ПАН. Проведена оценка размеров кристаллитов (L_a и L_c) обоих типов УВ, полученных при различных температурах обработки. Выявлено, что с ростом температуры обработки волокон происходит увеличение размеров кристаллитов L_a и L_c , а межслоевое расстояние (d_{002}) уменьшается, что указывает на повышение степени графитации. Установлено, что углеродные волокна на основе вискозы имеют менее совершенную кристаллическую структуру по сравнению с ПАН-волокнами, обработанными в тех же условиях. Также были исследованы истинная плотность и модуль упругости УВ на основе вискозы, у которых оказались более низкие значения, чем у ПАН-волокон с той же температурой обработки. Данные различия в свойствах и структуре УВ обусловлены микротекстурированностью вискозного волокна. Однако в процессе обработки при температуре 2800 °С УВ претерпевают частичную графитацию, что в значительной степени нивелирует структурные различия между волокнами обоих видов. Тем не менее, несмотря на сходство кристаллической структуры, УВ на основе вискозы даже после высокотемпературной обработки не становятся аналогом ПАН-волокна.

Ключевые слова: углеродные волокна, рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия

Для цитирования: Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ельчанинова В.А., Будушин Д.А., Литовченко Е.М., Поплавская А.С., Воронцов В.А. Кристаллическая структура углеродных волокон на основе полиакрилонитрила и вискозы после высокотемпературной обработки в интервале температур 1500–2800 °С. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(1):30–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-30-39>

Crystalline structure of polyacrylonitrile- and viscose-based carbon fibers following high-temperature treatment in the range of 1500–2800 °C

B. S. Kleusov¹ , V. M. Samoilov¹, V. A. Elchaninova¹, D. A. Budushin¹,
E. M. Litovchenko², A. S. Poplavskaya¹, V. A. Vorontsov¹

¹ JSC “Scientific Research Institute of Structural Materials
based on graphite named after S.E. Vyatkin”

1 Bld, 2 Electrodnaya Str., Moscow 111524, Russia

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

1 Bld, 20 Geroev Panfilovtsev Str., Moscow 125480, Russia

 BSKleusov@rosatom.ru

Abstract. The crystalline structure of carbon fibers (CF) based on polyacrylonitrile (PAN) and viscose precursors, treated in the temperature range of 1500 to 2800 °C, was studied using X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. The objective of the study was to obtain data on the structure of low-modulus viscose-based fibers, which are widely used as fillers in composite materials, and to compare the characteristics of CF derived from different precursors. An empirical dependence of the intensity ratio of the *D* and *G* lines (I_D/I_G) of the Raman spectra on the treatment temperature was established for carbon fibers based on viscose and PAN. The crystallite sizes L_a and L_c of both types of CF obtained at different treatment temperatures were evaluated. It was revealed that as the treatment temperature increases, the crystallite sizes L_a and L_c grow, while the interlayer spacing d_{002} decreases, indicating an increase in the degree of graphitization. It was found that viscose-based carbon fibers exhibit a less ordered crystalline structure compared to PAN fibers processed under the same conditions. Additionally, the true density and elastic modulus of viscose-based CF were investigated, showing lower values than those of PAN fibers treated at the same temperature. These differences in the properties and structure of CF are attributed to the microtextured nature of viscose fibers. However, during treatment at 2800 °C, CF undergo partial graphitization, which significantly reduces structural differences between fibers of both types. Nevertheless, despite the similarity in crystalline structure, viscose-based CF, even after high-temperature treatment, does not become analogous to PAN-based fibers.

Keywords: carbon fibers, X-ray phase analysis, Raman spectroscopy

For citation: Kleusov B.S., Samoilov V.M., Elchaninova V.A., Budushin D.A., Litovchenko E.M., Poplavskaya A.S., Vorontsov V.A. Crystalline structure of polyacrylonitrile- and viscose-based carbon fibers following high-temperature treatment in the range of 1500–2800 °C. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):30–39.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-30-39>

Введение

Развитие производства углепластиков привело к получению широкой номенклатуры углеродных волокон (УВ) [1–6]. Существующая классификация предусматривает условное разделение всех УВ на несколько типов: низко модульные (30–100 ГПа), средне модульные высокопрочные (200–350 ГПа), высоко модульные (350–500 ГПа) и сверхвысоко модульные (500–1000 ГПа) [6–11]. Не менее важным фактором классификации волокон является тип прекурсора, который предопределяет кристаллическую структуру УВ, а следовательно, и их конечные свойства [6–11]. В настоящее время практически все серийно выпускаемые УВ производятся из трех прекурсоров: полиакрилонитрила (ПАН), изотропных и мезофазных пеков, а также вискозы [6–11].

Кристаллическая структура УВ на основе ПАН и мезофазных пеков в достаточной степени исследована методами рентгеноструктурного анализа, обычно в сочетании с рамановской спектроскопией и электронной микроскопией [12–17], а структура волокон на основе вискозы остается малоизученной. Имеющиеся в ранней литературе [18; 19] данные относятся к периоду существования разработанной более 50 лет назад в США технологии получения средне- и высоко модульных УВ на основе вискозы. Можно отметить лишь крайне ограниченное количество исследований кристаллической структуры низко модульных (30–100 ГПа) вискозных УВ [20–22], несмотря на достаточно широкое их применение в качестве наполнителей композиционных материалов различного назначения.

Целью данной работы было исследование кристаллической структуры углеродных волокон на

основе вискозы и ее изменений в ходе высокотемпературной обработки в сравнении с аналогичными данными для УВ на основе ПАН.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали полуфабрикаты серийно производимых в РФ углеродной ткани (УТ) марки ТГН на основе вискозы и УВ типа УКН на основе ПАН. Образцы получали путем дополнительной термообработки (ТО) жгутов УВ в лабораторной печи Таммана в атмосфере аргона в свободном состоянии (без натяжения). Скорость нагрева составляла 300 °С/ч, время выдержки при конечной температуре – 20 мин. Температуру обработки контролировали пирометром.

На полученных образцах УВ проводили измерения истинной плотности методом градиентной трубы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10119–2012, а также среднего диаметра филаментов, прочности при разрыве и динамического модуля упругости единичного филамента в соответствии с ASTM D4018-11. Физико-механические свойства УВ определяли как средние по 25 измерениям прочности и модуля упругости в соответствии с ГОСТ 6943.5–79 и ГОСТ 280008–88.

Рамановские спектры УВ при различных температурах ТО ($t_{\text{ТО}}$) снимали с боковой поверхности филаментов в широком спектральном диапазоне ($\nu = 700\div 3000 \text{ см}^{-1}$) с помощью конфокального рамановского микроспектрометра «Via Reflex» (Renishaw, Великобритания), снабженного оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD-детектором. Размеры пятна лазера при увеличении 100 крат составили 0,5 мкм. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм и мощность 1 мВт.

В спектре 1-го порядка ($1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило, показывают две характерные полосы [30; 31; 34]. Одна из них – это разрешенная комбинационным рассеянием полоса при $\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$, соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} , часто называемая G -модой [23–27]. Она определяется колебаниями атомов углерода в плоскости графеновых слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния при $\nu = 1360 \text{ см}^{-1}$ индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} и называется D -модой [23–27]. Она ассоциируется с атомами углерода в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации, локализующихся в области дефектов и периферии графеновых слоев [23–27].

Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите, и повышение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного или периферийного углерода [23–27]. Согласно результатам многочисленных работ, при размерах кристаллитов до 2 нм соотношение интегральных интенсивностей этих полос (I_D/I_G) зависит от концентрации дефектов и подчиняется уравнению Феррари [28; 30–32], а при размерах кристаллитов более 2 нм параметр I_D/I_G определяется средними расстояниями между дефектами и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры кристаллита (L_a) из соотношения Туинстры–Кенига [29–31]. Для исследуемых УВ они рассчитывались из следующего соотношения:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (1)$$

где $C(\lambda)$ – постоянная, зависящая от длины волны (λ) лазерного излучения. Так, $C(\lambda = 532 \text{ нм})$ примерно равна 4,4 нм [23; 24; 27].

Более сложной является интерпретация вторичной полосы $2D$ ($\nu = 2700 \text{ см}^{-1}$), появляющейся при достаточно высокой степени совершенства кристаллической структуры и состоящей, как правило, из нескольких компонентов [24; 27]. Однако для целей данного исследования фиксировалась только величина $t_{\text{ТО}}$ появления полосы $2D$.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения использовали медную рентгеновскую трубку с максимальной мощностью 2200 Вт и CuK_α -излучением ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$) в геометрии Брегга–Брентано (на отражение). Рентгеновскую съемку выполняли в диапазоне углов $2\theta = 10\div 90^\circ$. Скорость сканирования составляла $2^\circ/\text{мин}$ с шагом $0,02^\circ$. Волокна помещали на кремниевую кювету с низким фоном при равномерном распределении по ее площади. Перед каждым измерением проводили инициализацию трубки и детектора. Для расшифровки дифрактограмм использовали специализированную программу TOPAS. Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышала $\pm 0,026^\circ$ [33]. Межплоскостное расстояние (d_{002}) рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) по уравнению Вульфа–Брэгга:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; θ_{002} – угол дифракции, определяемый по центру тяжести рефлекса (002).

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{002}}, \quad (3)$$

где β – полуширина рефлекса (002); $k = 0,89$ [32; 33].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии филаментов УВ на основе ПАН и вискозы при температурах обработки $t_{\text{ТО}} = 1200$ и 2800 °С. Очевидно, что по микроструктуре поверхности разрушения и боко-

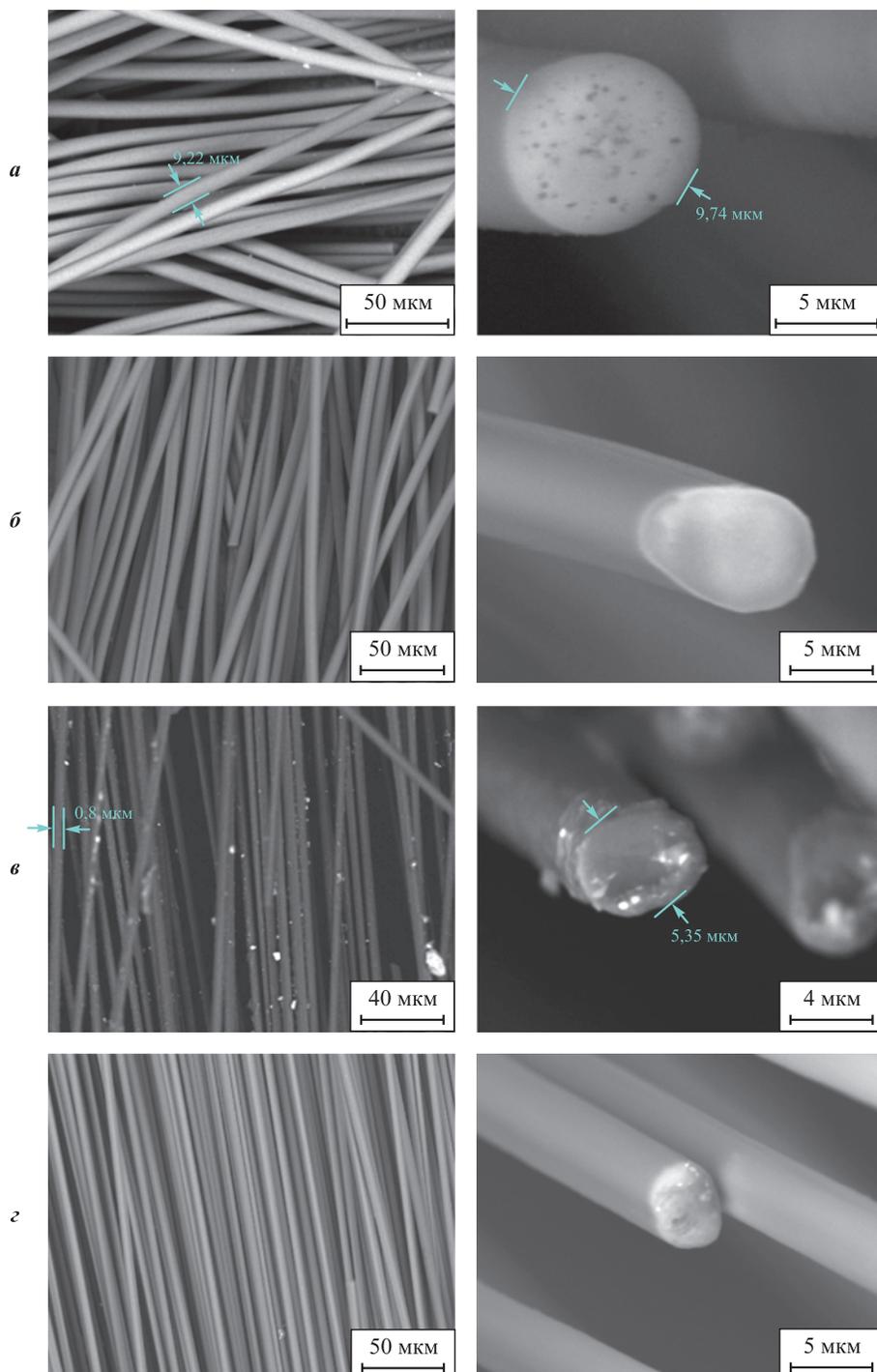


Рис. 1. Фотографии филаментов УВ на основе вискозы (а, б) и ПАН (в, з)

$t_{\text{ТО}} = 1200$ °С (а, в) и 2800 °С (б, з)

Fig. 1. Photographs of viscose-based CF (а, б) and PAN-based CF filaments (в, з) at

$t_{\text{HT}} = 1200$ °С (а, в) and 2800 °С (б, з)

вой поверхности филаментов исследуемые УВ при $t_{\text{ТО}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ мало отличаются друг от друга. Однако фотографии поверхности разрушения исследуемых УВ после термообработки при $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют выраженные различия.

Зависимости истинной плотности филаментов УВ (γ , $\text{г}/\text{см}^3$) и динамического модуля упругости (E , ГПа) от температуры обработки исследуемых волокон приведены на рис. 2. Видно, что вязкие волокна имеют меньшие значения γ и E по сравнению с УВ на основе ПАН во всем диапазоне $t_{\text{ТО}}$. При этом модуль упругости у них во всем температурном интервале в 4–5 раз ниже, чем у волокон на основе ПАН.

На рис. 3 приведены рентгенограммы и рамановские спектры исследуемых УВ с различной температурой обработки, а на рис. 4 – зависимость параметров их кристаллической структуры от $t_{\text{ТО}}$.

Очевидно, что рост интенсивности и сужение дифракционной линии (002) указывают на рост степени совершенства кристаллической структуры с ростом $t_{\text{ТО}}$ для УВ на основе как вискозы, так и ПАН (рис. 3, а, б). Асимметрия рефлекса может с успехом описываться несколькими структурными компонентами [34; 35], но в настоящей работе приводятся усредненные данные по одному из них.

На рамановских спектрах исследуемых УВ (рис. 3, в, г) с ростом $t_{\text{ТО}}$ сужаются линии D и G , при этом относительная интенсивность пика D снижается. После ТО при $t \sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется пик $2D$, интенсивность которого относительно пика G повышается с ростом температуры обработки.

Однако после ТО при $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ различия параметров кристаллической структуры УВ на основе вискозы и ПАН становятся незначительными или исчезают (см. рис. 3), за исключением размера кристаллитов L_a (см. рис. 4).

На рис. 5 приведены зависимости параметров рамановской спектроскопии для УВ на основе вискозы и ПАН от температуры ТО.

Очевидно, что положение линий и ширины полос D и G закономерно меняются с ростом $t_{\text{ТО}}$. В соответствии с результатами предшествующих исследований зависимость параметра I_D/I_G использовалась нами ранее для оценки эффективной температуры обработки УВ на основе ПАН [36].

Используя аналогичный подход, по полученным зависимостям параметра I_D/I_G от $t_{\text{ТО}}$ (см. рис. 5, а), были получены эмпирические выражения для определения эффективной температуры ($t_{\text{эфф}}$, $^{\circ}\text{C}$) обработки УВ на основе ПАН (4) и вискозы (5):

$$t_{\text{эфф}} = 2089 - \left(901 \ln \frac{I_D}{I_G} \right), \quad (4)$$

$$t_{\text{эфф}} = 1815 - \left(641 \ln \frac{I_D}{I_G} \right). \quad (5)$$

Заключение

На основании полученных результатов может быть сделан вывод о том, что углеродные волокна на основе вискозы практически во всем интервале температур термической обработки имеют существенно меньшую степень совершенства кристаллической структуры по сравнению с УВ на основе ПАН. Однако высокотемпературная обработка при $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в значительной степени нивелирует указанные различия, что указывает на частичную графитацию вязких УВ. Тем не менее, как следует из всего комплекса полученных данных, несмотря на сходство большинства параметров кристаллической

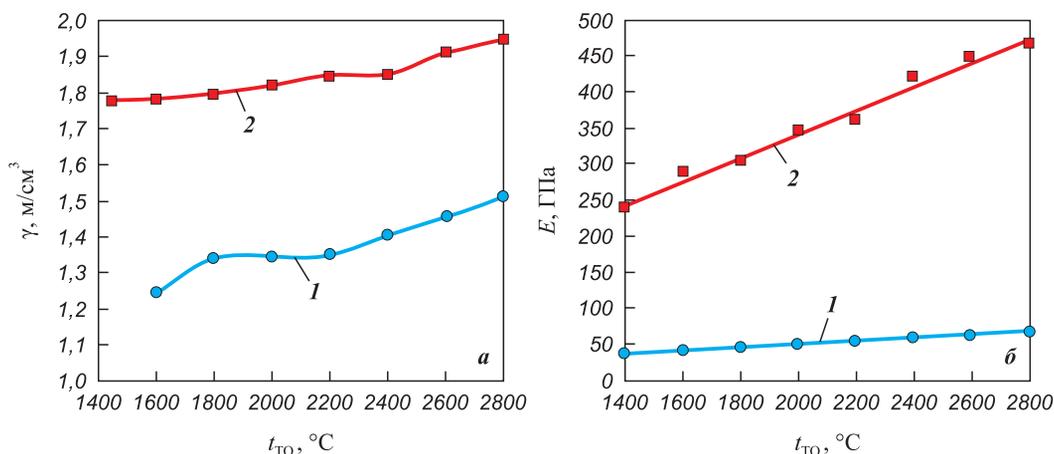


Рис. 2. Зависимость истинной плотности (а) и динамического модуля упругости (б) от температуры обработки УВ на основе вискозы (1) и ПАН (2)

Fig. 2. Dependence of true density (a) and dynamic elastic modulus (b) on the processing temperature for viscose-based (1) and PAN-based (2) carbon fibers

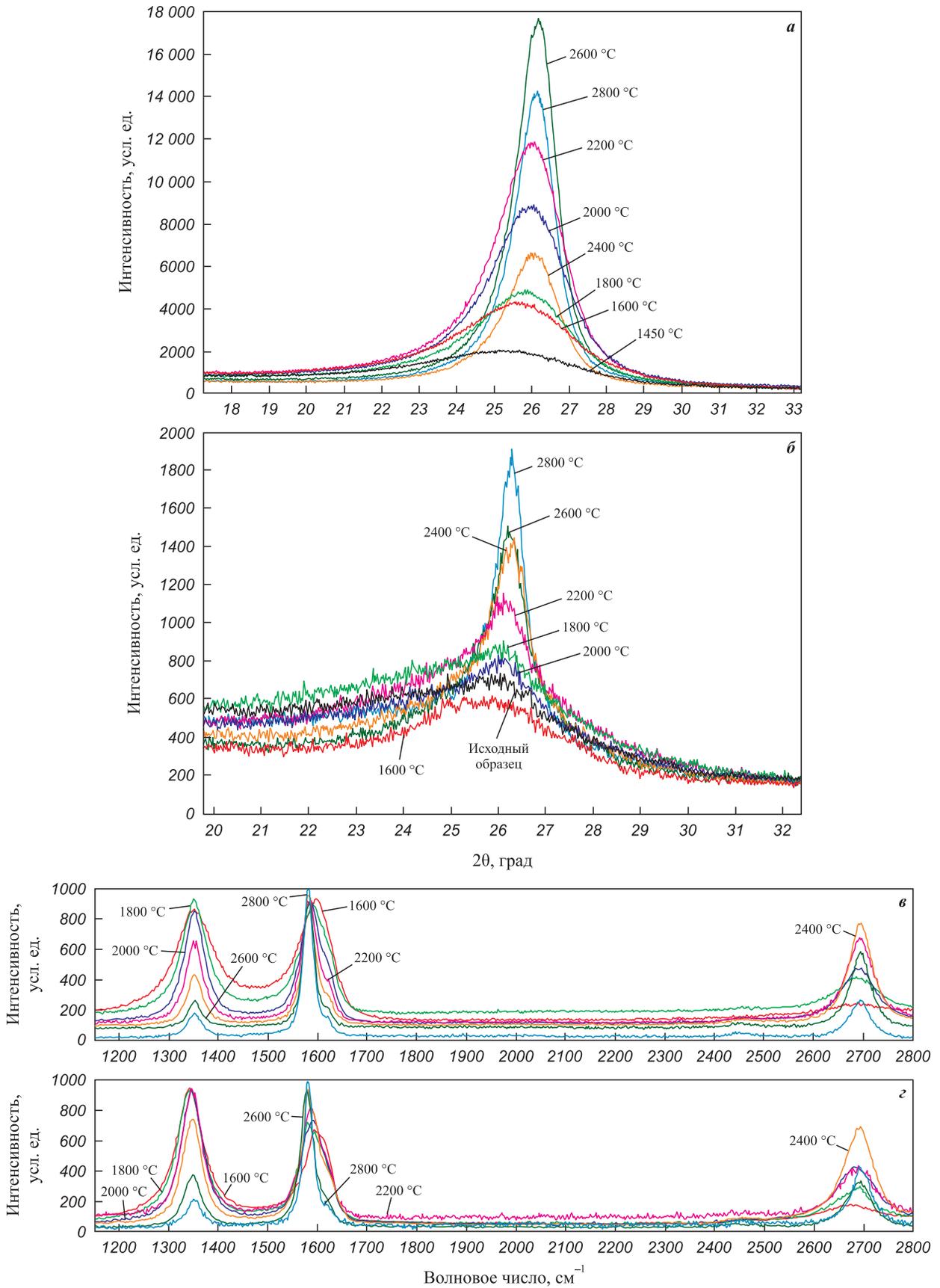


Рис. 3. Рентгенограммы (а, б) и спектры комбинационного рассеяния (в, з) УВ на основе ПАН (а, в) и вискозы (б, з)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CFs (a, б) based on PAN (a), and viscose (б), and Raman spectra of CFs (в, з) based on PAN (в), and viscose (з)

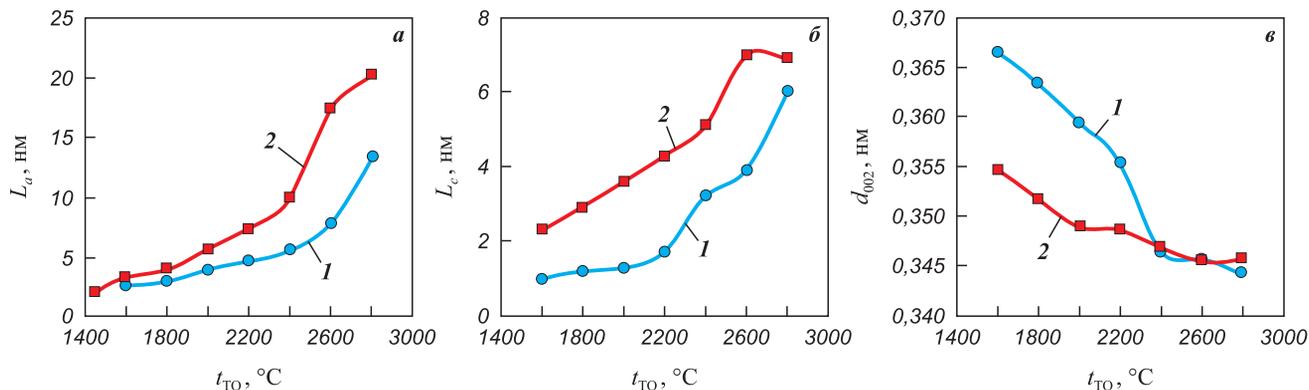


Рис. 4. Температурные зависимости параметров кристаллической структуры волокон на основе вискозы (1) и ПАН (2)
а – размеры кристаллитов L_a ; б – размеры кристаллитов L_c ; в – межслоевое расстояние d_{002}

Fig. 4. Dependence of crystalline structure parameters on the processing temperature of fibers based on viscose (1) and PAN (2)
а – crystallite size L_a ; б – crystallite sizes L_c ; в – interlayer spacing d_{002}

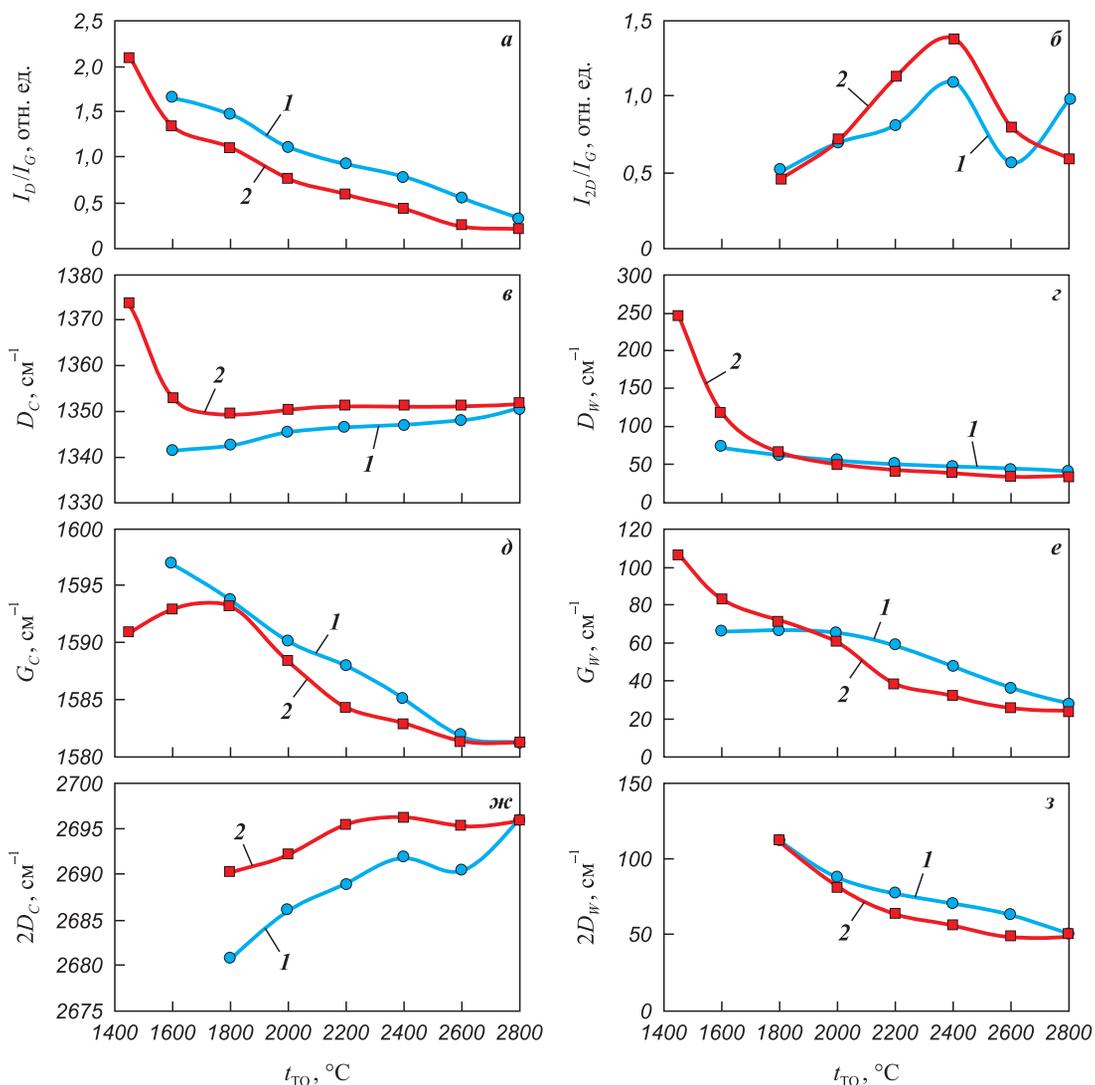


Рис. 5. Зависимости параметров рамановской спектроскопии для УВ на основе вискозы (1) и ПАН (2) от температуры термообработки

Fig. 5. Dependence of Raman spectroscopy parameters for viscose-based CFs (1) and PAN-based CFs (2) on the heat treatment temperature

структуры, УВ на основе вискозы даже после высокотемпературной обработки не становятся аналогом УВ на основе ПАН. Модуль упругости таких волокон не превышает 100 ГПа, что более чем в 4 раза меньше, чем для УВ на основе ПАН после ТО в тех же условиях. Истинная плотность вискозных УВ остается существенно более низкой по сравнению с УВ на основе ПАН (см. рис. 2, а), что указывает на специфический характер их пористости.

Подобные различия объясняются, на наш взгляд, низкой степенью микротекстурированности, присущей вискозным УВ, по сравнению с УВ на основе ПАН и, тем более, мезофазных пеков [19; 37]. Ближайшим аналогом низко модульных вискозных УВ являются волокна на основе изотропных пеков [10], также имеющих пониженные истинную плотность и степень микротекстурированности.

Принимая во внимание данные работ [7; 22] об отсутствии существенных различий в свойствах исходного вискозного волокна для производства УВ, следует констатировать, что низкие значения модуля упругости исследованных УВ на основе вискозы связаны только с отсутствием интенсивной ориентационной вытяжки в процессе графитации.

Список литературы / References

1. Gupta M.K., Singhal V., Rajput N.S. Applications and challenges of carbon-fibres reinforced composites: A review. *Evengreen Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategv.* 2022;9(3):682–693. <https://doi.org/10.5109/4843099>
2. Ince J.C., Peerzada M., Mathews L.D., Pai A.R., Alqatatsheh A., Abbasi S., Yin Y., Hameed N., Duffy A.R., Lau A.K., Salim N.V. Overview of emerging hybrid and composite materials for space applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials.* 2023;6(4):130. <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00678-5>
3. Zhao J. Carbon fiber applications in modern rockets. *Preprint.* June 2023. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12957.49126>
4. Olofin I., Liu R. The application of carbon fibre reinforced polymer (CFRP) cables in civil engineering structures. *International Journal of Civil Engineering.* 2015;2(7):1–5. <https://doi.org/10.14445/23488352/IJCE-V2I7P101>
5. Ozkan D., Gok M.S., Karaoglanli A.C. Carbon fiber reinforced polymer (CFRP) composite materials, their characteristic properties, industrial application areas and their machinability. In: *Öchsner A., Altenbach H. (eds). Engineering Design Applications III. Advanced Structured Materials, vol. 124.* Springer, Cham. 2020. P. 235–253. https://doi.org/10.1007/978-3-030-39062-4_20
6. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London: Taylor & Francis Group, 2005. 1166 p. <https://doi.org/10.1201/9781420028744>
7. Park S.-J., Heo G.-Y. Precursors and manufacturing of carbon fibers. In: *Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science, vol. 210.* Springer, Dordrecht. 2014. P. 31–66. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7_2
8. Emmerich F.G. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon.* 2014;79:274–293. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.068>
9. Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition.* 2014;53(21):5262–5298. <https://doi.org/10.1002/anie.201306129>
10. Newcomb B.A. Processing, structure, and properties of carbon. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2016;91:262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
11. Mirdehghan S.A. Fibrous polymeric composites. In: *Engineered polymeric fibrous materials. The Textile Institute. Book Series.* Woodhead Publishing, 2021. P. 1–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824381-7.00012-3>
12. Qiu L., Zheng X.H., Zhu J., Su G.P., Tang D.W. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber. *Carbon.* 2013;51:265–273. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.052>
13. Sun Z., Lu Y., Wang R., Yang C. Analysis of carbon fiber structure based on dynamic laser Raman spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science.* 2020;138(16):50247. <https://doi.org/10.1002/app.50247>
14. Li D., Wang H., Wang X. Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *Journal of Materials Science.* 2007;42(12):4642–4649. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0519-4>
15. Zhou G., Liu Y., He L., Guo Q., Ye H. Microstructure difference between core and skin of T700 carbon fibers in heat-treated carbon/carbon composites. *Carbon.* 2011;49(9):2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.025>
16. Wu G.-P., Li D.-H., Yang Y., Lu C.-X., Zhang S.-C., Li X.-T., Feng Z.-H., Li Z.-H. Carbon layer structures and thermal conductivity of graphitized carbon fibers. *Journal of Materials Science.* 2011;47(6):2882–2890. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6118-z>
17. Qin X., Lu Y., Xiao H., Wen Y., Yu T. A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon.* 2012;50(12):4459–4469. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.024>
18. Sarian S., Strong S.L. Mechanical properties of stress-graphitized carbon fibers: Thermally induced relaxation and recovery. *Fibre Science and Technology.* 1971;4(1):67–79. [https://doi.org/10.1016/0015-0568\(71\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0015-0568(71)90012-1)
19. Diefendorf R.J., Tokarsky E. High-performance carbon fibers. *Polymer Engineering and Science.* 1975;15(3):150–159. <https://doi.org/10.1002/pen.760150306>
20. Spörl J. M., Ota A., Son S., Massonne K., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. Carbon fibers prepared from ionic liquid-derived cellulose precursors. *Materials Today Com-*

- munications*. 2016;7:1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.02.002>
21. Bengtsson A., Bengtsson J., Sedin M., Sjöholm E. Carbon fibres from lignin-cellulose precursors: Effect of stabilisation conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(9):8440–8448.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00108>
 22. Dumanli A.G., Windle A.H. Carbon fibres from cellulosic precursors: A review. *Journal of Materials Science*. 2012;47(10):4236–4250.
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>
 23. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126–1130.
<https://doi.org/10.1063/1.1674108>
 24. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006;88(16):3106–3109.
<https://doi.org/10.1063/1.2196057>
 25. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2004; 362(1824):2271–2288.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>
 26. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000;61(20):14095–14107.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
 27. Cancado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*. 2011;11(8):3190–3196.
<https://doi.org/10.1021/nl201432g>
 28. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013;8(4):235–246.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
 29. Zickler Gerald A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O.A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*. 2006;44(15): 3239–3246.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.029>
 30. Okuda H., Young R. J., Wolverson D., Tanaka F., Yamamoto G., Okabe T. Investigating nanostructures in carbon fibres using Raman spectroscopy. *Carbon*. 2018; 130:178–184.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.108>
 31. Samoilov V.M., Samsonova V.B., Nakhodnova A.V., Verbets D.B., Gareev A.R., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N., Shvetsov A.A., Bardin N.G. Raman spectroscopy and crystalline structure of polyacrylonitrile-based carbon fibres. *Advanced Materials & Technologies*. 2019;3(15):8–15.
<https://doi.org/10.17277/amt.2019.03.pp.008-015>
 32. Pascault A. Chemistry and physics of carbon. Ed. L. Walker. Vol. 7. N.Y.: Marcel Dekker, 1971. 403 p.
 33. Чеблакова Е.Г., Клеусов Б.С., Сапожников В.И., Горина В.А., Малинина Ю.А., Гареев А.Р. Исследования свойств высокопрочных волокон методами физико-химического анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(4):34–40.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-34-40>
 Cheblakova E.G., Kleusov B.S., Sapozhnikov V.I., Gorina V.A., Malinina Yu.A., Gareev A.R. Investigation of the properties of high-strength fibers by methods of physico-chemical analysis. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):34–40.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-34-40>
 34. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А., Чуриков В.В. Тонкая структура полиакрилонитрильных и углеродных волокон. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013;56(7):83–87.
 Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A., Churikov V.V. Fine structure of polyacrylonitrile and carbon fibers. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;56(7):83–87. (In Russ.).
 35. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019; 85(11):31–36.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36>
 Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G. Study of the structure of fibrous carbon materials by X-ray diffractometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2019; 85(11):31–36. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36>
 36. Самойлов В.М., Находнова А.В., Осмова М.А., Вербец Д.Б., Бубненков А.Н., Степарева Н.Н., Гареев А.Р., Фатеева М.А., Шило Д.В., Овсянников Н.Е. Определение эффективной температуры обработки углеродных материалов в высокотемпературных печах по параметрам спектроскопии комбинационного рассеяния образцов-свидетелей. *Перспективные материалы*. 2021;1:67–84.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-1-67-84>
 Samoilov V.M., Nakhodnova A.V., Osmova M.A., Verbets D.B., Bubnenkov A.N., Stepanyova N.N., Gareev A.R., Fateeva M.A., Shilo D.V., Ovsyannikov N.E. Effective heat treatment temperature of carbon materials in high temperature furnaces: determination by the parameters of raman spectroscopy of witness samples. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021;12(5):1416–1427.
<https://doi.org/10.1134/S2075113321050348>
 37. Northolt M.G., Veldhuizen L.H., Jansen H. Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes. *Carbon*. 1991;29(8):1267–1279.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90046-1)

Сведения об авторах



Борис Сергеевич Клеусов – ст. науч. сотрудник Испытательно-го центра АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита им. С.Е. Вяткина» (АО «НИИграфит»)

ORCID: 0000-0003-3924-2616

E-mail: BSKleusov@rosatom.ru

Владимир Маркович Самойлов – гл. науч. сотрудник АО «НИИ-графит»

ORCID: 0000-0002-9861-905X

E-mail: vmsamoylov@rosatom.ru

Виктория Андреевна Ельчанинова – науч. сотрудник АО «НИИ-графит»

ORCID: 0009-0006-3167-8924

E-mail: ViaeIchaninova@rosatom.ru

Дмитрий Алексеевич Будушин – стажер-исследователь АО «НИИграфит»

ORCID: 0009-0002-4239-1145

E-mail: DABudushin@rosatom.ru

Егор Максимович Литовченко – студент Российского хими-ко-технологического университета им. Д.И. Менделеева

ORCID: 0009-0001-3381-855X

E-mail: litovtch.egor@yandex.ru

Анна Сергеевна Поплавская – инженер АО «НИИграфит»

ORCID: 0009-0004-0028-9411

E-mail: ASPoplavskaya@rosatom.ru

Владимир Алексеевич Воронцов – руководитель направления АО «НИИграфит»

ORCID: 0009-0004-2684-1665

E-mail: VIAVorontsov@rosatom.ru

Information about the Authors

Boris S. Kleusov – Senior Researcher, Testing Center, Joint Stock Company “Scientific Research Institute of Structural Materials Based on Graphite named after S.E. Vyatkin” (JSC “NIIGrafit”)

ORCID: 0000-0003-3924-2616

E-mail: BSKleusov@rosatom.ru

Vladimir M. SamoiloV – Chief Researcher, JSC “NIIGrafit”

ORCID: 0000-0002-9861-905X

E-mail: vmsamoylov@rosatom.ru

Victoria A. Elchavinova – Researcher, JSC “NIIGrafit”

ORCID: 0009-0006-3167-8924

E-mail: ViaeIchaninova@rosatom.ru

Dmitry A. Budushin – Intern Researcher, JSC “NIIGrafit”

ORCID: 0009-0002-4239-1145

E-mail: DABudushin@rosatom.ru

Egor M. Litovchenko – Student, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

ORCID: 0009-0001-3381-855X

E-mail: litovtch.egor@yandex.ru

Anna S. Poplavskaya – Engineer, JSC “NIIGrafit”

ORCID: 0009-0004-0028-9411

E-mail: ASPoplavskaya@rosatom.ru

Vladimir A. Vorontsov – Department Head, JSC “NIIGrafit”

ORCID: 0009-0004-2684-1665

E-mail: VIAVorontsov@rosatom.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Б. С. Клеусов – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

В. М. Самойлов – анализ данных, участие в обсуждении результатов.

В. А. Ельчанинова – проведение рамановской спектроскопии.

Д. А. Будушин – проведение анализа и подготовка данных для статьи.

Е. М. Литовченко – создание иллюстраций, участие в обсужде-нии данных.

А. С. Поплавская – проведение сканирующей электронной микроскопии.

В. А. Воронцов – измерение динамического модуля упругости.

B. S. Kleusov – performed X-ray phase analysis and participated in the discussion of results.

V. M. SamoiloV – conducted data analysis and participated in the discussion of results.

V. A. Elchaninova – conducted Raman spectroscopy.

D. A. Budushin – performed data analysis and prepared for the ar- ticle.

E. M. Litovchenko – prepared figures for the article and participated in the discussion of data.

A. S. Poplavskaya – conducted scanning electron microscopy.

V. A. Vorontsov – measured the dynamic elastic modulus.

Статья поступила 16.08.2024 г.
Доработана 25.10.2024 г.
Принята к публикации 28.10.2024 г.

Received 16.08.2024
Revised 25.10.2024
Accepted 28.10.2024



УДК 666.29 + 620.193

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-40-57>

Научная статья
Research article



Исследование характеристик жаростойкого стеклокерамического покрытия в скоростном потоке воздушной плазмы

А. Н. Астапов¹ , Б. Е. Жестков², А. С. Ртищева²

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

² Центральный аэрогидродинамический институт им. профессора Н.Е. Жуковского
Россия, 140180, Московская обл., г. Жуковский, ул. Жуковского, 1

 lexxa1985@inbox.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований теплофизических и эксплуатационных характеристик жаростойкого стеклокерамического покрытия на стали 12X18H10T в скоростном потоке воздушной плазмы. Покрытие получали по шликерно-обжиговой технологии. Термическую обработку проводили на воздухе при температуре 1400 К в течение 3 мин. Структура покрытия представлена матрицей на основе бариевосиликатного стекла с равномерно распределенными в нем частицами Cr_2O_3 . Наружный слой покрытия толщиной $\sim 3\div 5$ мкм содержит множество высокодисперсных кристаллов BaSi_4O_9 , легированных Cr и Mo, свидетельствующих о поверхностной ситаллизации стеклофазы. Теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность покрытия в интервале температур 293–573 К при давлении 10^5 Па изменяются в диапазонах 0,68–0,75 Дж/(г·К), 0,47–0,43 мм²/с и 1,198–1,222 Вт/(м·К) соответственно. Средние значения удельной потери массы и скорости уноса покрытия при обтекании воздушной плазмой со скоростью $\sim 3,5$ км/с и нагреве поверхности до 1593 К составили 7,2 мг/см² и 25,9 мг/(см²·ч). Спектральная излучательная способность покрытия на длине волны 890 нм и скорость гетерогенной рекомбинации атомов и ионов потока на его поверхности составили $0,85\pm 0,02$ и 14 ± 3 м/с. Стеклофаза обеспечивает эффективную защиту стали от высокотемпературного окисления и самозалечивание дефектов. Тугоплавкие частицы Cr_2O_3 наряду с поверхностной ситаллизацией стеклофазы повышают сопротивление покрытия эрозийному уносу в скоростном потоке воздушной плазмы, его излучательную способность и каталитичность. Экспериментально установлено и подтверждено численным моделированием снижение теплопроводности покрытия до $0,04\pm 0,01$ Вт/(м·К) при температуре 1054 ± 10 К и давлении ~ 200 Па. Представлено объяснение эффекта.

Ключевые слова: стекломаль, стеклокерамическое покрытие, жаростойкость, окисление, излучательная способность, каталитичность, газодинамические испытания, моделирование

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00352, <https://rscf.ru/project/22-19-00352/>.

Для цитирования: Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Ртищева А.С. Исследование характеристик жаростойкого стеклокерамического покрытия в скоростном потоке воздушной плазмы. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(1):40–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-40-57>

Research of heat-resistant glass-ceramic coating characteristics in high-speed air plasma flow

A. N. Astapov¹, B. E. Zhestkov², A. S. Rtishcheva²

¹ Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

² Central Aerohydrodynamic Institute named after professor N.E. Zhukovsky
1 Zhukovsky Str., Zhukovsky, Moscow Region 140180, Russia

✉ lexxa1985@inbox.ru

Abstract. The results of studies of thermophysical and operational characteristics of heat-resistant glass-ceramic coating on 12Cr18Ni10Ti steel in high-speed air plasma flow are presented. The coating was obtained using the slurry-firing technology. The heat treatment was carried out in air at 1400 K for 3 min. The structure of the coating is represented by a matrix based on barium silicate glass with Cr_2O_3 particles evenly distributed within it. The outer layer of the coating, $\sim 3\div 5$ μm thick, contains many highly dispersed crystals of BaSi_4O_9 , doped with Cr and Mo, indicating the surface glass phase crystallization. The heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity of the coating in the temperature range of 293–573 K and at a pressure of 10^5 Pa vary in the ranges of 0.68–0.75 J/(g·K), 0.47–0.43 mm^2/s and 1.198–1.222 W/(m·K), respectively. The average values of coating's specific mass loss and entrainment rates during air plasma flow at a velocity of ~ 3.5 km/s and heating of the surface to 1593 K were 7.2 mg/cm^2 and 25.9 $\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$. The spectral emissivity of the coating at a wavelength of 890 nm and the rate of heterogeneous recombination of flux atoms and ions on its surface were 0.85 ± 0.02 and 14 ± 3 m/s. Glass phase provides effective protection of steel from high-temperature oxidation and self-healing of defects. Refractory Cr_2O_3 particles along with surface's glass phase crystallization increase the resistance of the coating to erosion entrainment in the high-speed air plasma flow, its emissivity and catalyticity. The reduction of the thermal conductivity of the coating to 0.04 ± 0.01 W/(m·K) at a temperature of 1054 ± 10 K and a pressure of ~ 200 Pa is experimentally established and confirmed by numerical modelling. The explanation of the effect is presented.

Keywords: glass enamel, glass-ceramic coating, heat resistance, oxidation, emissivity, catalyticity, gas dynamic tests, modeling

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of a grant from the Russian Science Foundation № 22-19-00352, <https://rscf.ru/project/22-19-00352/>.

For citation: Astapov A.N., Zhestkov B.E., Rtishcheva A.S. Research of heat-resistant glass-ceramic coating characteristics in high-speed air plasma flow. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):40–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-40-57>

Введение

Высокотемпературная газовая коррозия легированных сталей и никелевых сплавов сопровождается образованием на их поверхности окалины, представленной фазами переменного состава, а также зон внутреннего окисления в подокалинных слоях. В результате имеет место обезлегирование сплавов, особенно содержащих Nb, Mo и W, а для сталей – еще и обезуглероживание [1; 2]. Изменения в химическом составе, в свою очередь, приводят к ухудшению механических свойств материалов и их эксплуатационных характеристик. Проблемы значительно усугубляются при работе сплавов в условиях воздействия высокоскоростных потоков кислородсодержащих газов [3]. В результате ускоряются процессы окисления, которые сопровождаются разрушением и отслаиванием образующихся оксидных пленок. Имеет место более интенсивное развитие микрорельефа поверхности в виде шероховатостей, коррозионно-эрозионных питтингов и каверн, что, в свою очередь, увеличивает турбулентность газа в приграничных областях и эрозионное разрушение материалов. Защита сплавов

от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии с помощью тонкослойных жаростойких покрытий во многих случаях является единственно возможным способом реализации их жаропрочных характеристик и функциональных свойств. Для этих целей широко применяются силикатные стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия.

Составы фритт (гранулированных стеклоэмалей) для стеклокерамических покрытий, используемых для защиты сталей и никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии, как правило, содержат следующие основные компоненты, мас. %: 25–85 SiO_2 , 20–50 BaO, 0–20 B_2O_3 , 0–5 Al_2O_3 , 0–3 MgO, 0–5 CaO [4]. Для улучшения адгезионных свойств формируемых покрытий во фритты в небольших долях включают оксиды сцепления – CoO, NiO, MnO, MoO_3 . С целью повышения функциональных характеристик покрытий (химической устойчивости, стойкости к эрозии, степени черноты, теплоотражающей способности и др.) в них вводят наполнители (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , SiB_4 , SiC и пр.) через шихту на варку при получении фритты или в виде мельничных добавок при приготовлении шликера.

К настоящему времени разработан широкий номенклатурный ряд ресурсных стеклокерамических покрытий, обеспечивающих работоспособность рассматриваемых материалов при температурах 1150–1373 К длительно и $T = 1473$ К кратковременно, в том числе в скоростных агрессивных газовых потоках [4–6]. Среди указанных разработок преобладающее большинство принадлежит жаростойким покрытиям для эффективной защиты деталей и узлов газотурбинных двигателей и турбонасосных агрегатов [1; 6–11]. Немногочисленны технические решения, направленные на увеличение надежности работы элементов конструкций жидкостных ракетных двигателей (для пилотируемых и грузовых космических кораблей, космических станций и др.) [5; 12]. Практически отсутствуют разработки в области защиты теплонагруженных деталей планеров скоростных маневрирующих летательных аппаратов и их двигательных установок [13–15]. Последнее, прежде всего, обусловлено температурно-временными факторами, существенно ограничивающими возможность применения традиционных конструкционных материалов в так называемых горячих конструкциях. Проблема обеспечения кратковременной работоспособности сталей и никелевых сплавов при $T = 1523 \div 1573$ К в условиях воздействия скоростных потоков (воздуха, продуктов сгорания топлив) по-прежнему остается крайне актуальной.

В изобретении [15] рассматривается жаростойкое стеклокерамическое покрытие с повышенным сопротивлением эрозионному уносу в скоростных потоках газов. Покрытие обеспечивает эффективную защиту сталей и никелевых сплавов в условиях длительной эксплуатации при температурах до $T = 1273$ К (свыше 1000 ч) с одновременной возможностью кратковременного применения вплоть до 1623 К (не менее 15 мин).

Целью настоящей работы являлось исследование теплофизических и эксплуатационных характеристик данного покрытия в условиях взаимодействия со скоростным потоком воздушной плазмы при реализации температур на поверхности до 1593 К.

1. Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов для получения фритты брали порошки оксидов кремния SiO_2 (размер менее 20 мкм, чистота 99,9 %), бария BaO (<63 мкм, 98 %), кальция CaO (<63 мкм, 98 %), хрома Cr_2O_3 (<10 мкм, 99,9 %), алюминия Al_2O_3 (<10 мкм, 98,5 %), кобальта CoO (<45 мкм, 98 %), титана TiO_2 (<20 мкм, 99,8 %), марганца Mn_2O_3 (<20 мкм, 99 %), молибдена MoO_3 (<3 мкм, 99,9 %) и тетраборида кремния SiB_4 (<10 мкм, 99,9 %). Компоненты смешивали согласно [15] и измельчали в планетарной мельнице

«Pulverisette-5» (Fritsch, Германия) в контейнере из ZrO_2 объемом 500 мл в течение 180 мин при скорости вращения 400 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел из ZrO_2 1/10. Шихту засыпали в платиновый тигель емкостью 310 мл и сплавляли при $T = 1850$ К в течение 100 мин в печи сопротивления СВК-5163 (Россия) с хромит-лантановыми нагревателями и объемом камеры 3 л. Грануляцию проводили путем слива расплава из тигля в холодную воду.

Диспергирование фритты выполняли в высокоэнергетической шаровой мельнице «SamplePrep 8000 M-230» (Spex, США) в контейнере из WC объемом 55 мл в течение 60 мин при частоте возвратно-поступательных движений с короткими боковыми перемещениями 1080 циклов/мин и соотношении масс фритты и размольных тел из WC 1/5. Шликер получали путем смешивания и мокрого помола фритты, каолининовой глины Часов-Ярского месторождения и воды в той же мельнице в течение 90 мин при соотношении масс шликера и размольных тел 1/3. Готовность шликера контролировали процеживанием практически без остатка через сито с размером ячеек 63 мкм.

В качестве подложек использовали образцы из нержавеющей стали аустенитного класса 12X18H10T (мас. %: С ~ 0,12; Cr ~ 18; Ni ~ 10; Ti ~ 0,8; Fe – остальное) в виде П-образных пластин размером 30×30×0,8 мм и высотой бортов 10 мм, а также в виде цилиндра диаметром 50 мм и высотой 30 мм. Подготовку поверхностей образцов осуществляли пескоструйной обработкой электрокорундом с размером частиц 50–63 мкм при давлении 5 атм. Далее образцы подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Нанесение шликера на поверхности образцов выполняли методом пульверизации при помощи аэрографа с диаметром сопла и иглы 0,8 мм. Сушку слоев осуществляли в комнатных условиях при обдувке образцов потоком теплого воздуха (323 К) из калорифера в течение 30 мин. Обжиг проводили в печи ТК.4.1400.1Ф (ООО «Термокерамика», Россия) при температуре 1400 К в течение 3 мин. Охлаждение образцов осуществляли на воздухе при комнатной температуре.

Для определения плотности и температуропроводности материала покрытия из фритты изготавливали компактный образец диаметром 12,37 мм и толщиной 1,5 мм. Порошок фритты засыпали в графитовую пресс-форму и консолидировали методом искрового плазменного спекания на установке «Labox-650» (Sinter Land Inc., Япония). Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении 40–50 Па, скорости нагрева 80 К/мин, температуре 973 К, давлении 50 МПа и длительности изотермической выдержки 20 мин.

Плотность (ρ) определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г. Темпе-

ратуропроводность (α) измеряли методом лазерной вспышки на приборе «LFA447 NanoFlash» (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона высокой чистоты марки 6,0. Удельную теплоемкость (C_p) определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 (Netzsch, Германия) при скорости нагрева/охлаждения 5 К/мин в интервале температур 373–593 К при продувке потоком аргона той же марки. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «Proteus Analysis 6» (Netzsch, Германия). На основе полученных результатов рассчитывали теплопроводность (λ) по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho. \quad (1)$$

Газодинамические испытания образцов выполняли на аэродинамическом стенде, оснащённом индукционным плазмотроном, по методике, изложенной в [16]. Образцы устанавливали соосно потоку на расстоянии 100 мм от выходного сечения сопла до лицевой поверхности покрытия. Для определения параметров режима проводили вычислительный эксперимент, математическая постановка и результаты которого приведены в разд. 2.3. В данной работе использовали режимы с температурой торможения $T_0 \sim 6000 \div 6500$ К, числом Маха $M = 4,7$, скоростью $3,54$ км/с, значениями удельного теплового потока $q_w \sim 15 \div 30$ Вт/см². Яркую температуру (T_b) лицевой поверхности образцов измеряли яркостным пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 (ООО «Видеоскан», Россия) на длине волны 890 нм. Изменение величины спектральной излучательной способности образцов в процессе испытаний оценивали из соотношения интенсивностей излучения при яркостной и спектральной температурах, измеренных одновременно спектрометром USB2000+ (Ocean Optics, США) с лицевой поверхности образцов. Термодинамическую (истинную) температуру (T_w) лицевой поверхности образцов определяли путем пересчета яркостной температуры, измеренной пирометром, с учетом поправки на установленный характер изменения излучательной способности на длине волны 890 нм. Измерение массы образцов до и после огневых экспериментов проводили на тех же аналитических весах, что и в методе гидростатического взвешивания.

Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов (K_w) на активных центрах поверхности покрытия определяли по разности плотности теплового потока к эталонному и исследуемому составам, испытанным на идентичных режимах. С помощью параметрического численного моделирования обтекания и теплообмена образцов рассчитывали производную dK_w/dT_b [16]. Значение K_w для исследуемого покрытия определяли по известному

значению K_{ws} для эталонного образца, величине dK_w/dT_b и разности яркостных температур ΔT_b теплоизолированных исследуемого и эталонного образцов по формуле [16]:

$$K_w = K_{ws} + \left(\frac{dK_w}{dT_b} \right) \Delta T_b. \quad (2)$$

Произведение K_w и концентрации атомов и ионов n показывает количество атомов и ионов, рекомбинирующих на единице поверхности покрытия в секунду. В качестве эталонных использовали образцы из волокнистого теплозащитного материала кварцевого ТЗМК-25 с жаростойким эмалевым покрытием ЭВЧ-4М1У [17], для которого $K_{ws} = 0,1 \div 0,3$ м/с при $T = 400 \div 1550$ К.

Химический состав порошка фритты определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа на волновом спектрометре ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с отсутствием возможности идентификации легких элементов (бор, углерод, кислород).

Съемку рентгенограмм выполняли по схеме Брэгга–Брентано на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с детектором Пельтье и медным анодом CuK_α . Съемку вели с шагом $0,02^\circ$ при радиусе гониометра 520 мм со скоростью $0,5^\circ/\text{мин}$ в интервале углов $2\theta = 10 \div 90^\circ$. Для выполнения качественного рентгенофазового анализа (РФА) применяли программу «Crystallographica Search-Match» (Oxford Cryosystems, Великобритания) и базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г.).

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-40 (Carl Zeiss, Германия), оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max 50 (Oxford Instruments, Великобритания). Съемку вели во вторичных и отраженных электронах. Количественную информацию о локальном элементном составе фаз получали методом ЭДС при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда $0,5 \div 1,5$ нА. Для изготовления металлографических шлифов использовали прецизионное оборудование фирмы «Struers» (Дания).

2. Результаты исследований и их обсуждение

2.1. Состав, структура и свойства стеклокерамического покрытия

Химический состав выплавленной фритты в пересчете на оксиды был следующий, мас. %: BaO – 34,4; SiO₂ – 30,9; Cr₂O₃ – 22,3; CaO – 3,5; TiO₂ – 2,1; CoO – 1,9;

MnO – 1,9; Al₂O₃ – 1,6; MoO₃ – 1,4. Согласно данным РФА, единственной кристаллической фазой во фритте является Cr₂O₃ в ромбоэдрической сингонии с параметрами ячейки $a = 0,49553$ нм и $c = 1,3581$ нм. Отсутствие иных кристаллических фаз, прежде всего SiO₂, косвенно свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии синтезированного бариевосиликатного стекла. Состав полученной фритты отвечает концентрационным пределам, указанным в изобретении [15].

На рис. 1 приведены микроструктуры поперечного сечения и поверхности стеклокерамического покрытия на стали 12Х18Н10Т в виде изображений в отраженных и вторичных электронах, в характеристическом рентгеновском излучении элементов, а также в виде многослойного комбинированного изображения, созданного на основе совмещения электрон-

ного снимка и рентгеновских карт. Покрытие имеет гетерогенную структуру, представленную матрицей на основе бариевосиликатного стекла с равномерно распределенными в нем частицами Cr₂O₃ с размером не более 10 мкм. Толщина покрытия составляет 50±5 мкм. В структуре покрытия выявлено наличие редко встречающихся пор и газовых пузырей (рис. 1, а, б) с размером 4–6 мкм (реже до 10 мкм). Их образование происходит при обжиге покрытия и связано с инкапсулированием газообразных продуктов реакций в вязкой стеклофазе.

По данным СЭМ и ЭДС, формирование покрытия сопровождается снижением доли Cr и повышением содержания Fe, Ni и Ti в поверхностных слоях подложки глубиной до 3–4 мкм (табл. 1). Стеклофаза в окрестности границы раздела «подложка–покры-

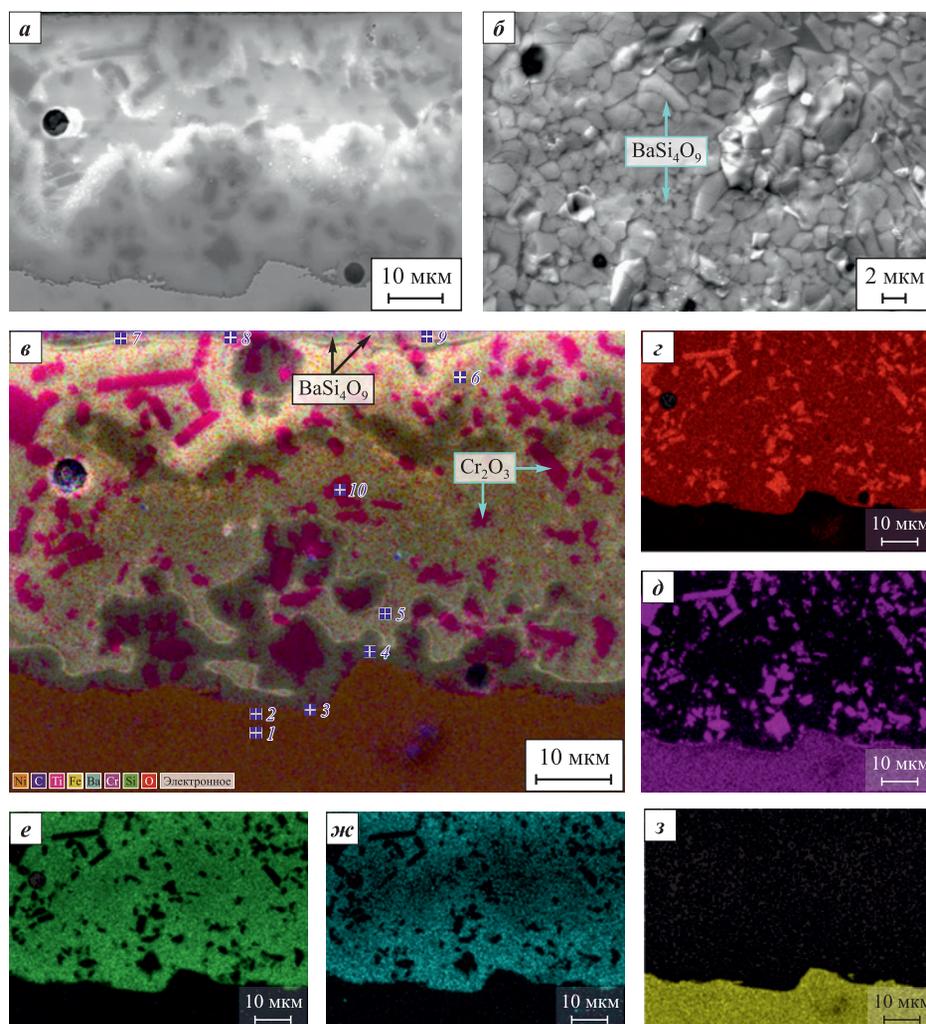


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения (а, б–з) и поверхности (б) стеклокерамического покрытия в исходном состоянии на стали 12Х18Н10Т: в отраженных (а) и вторичных (б) электронах; комбинированное изображение (б); карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении: OK_{α_1} (z); CrK_{α_1} (d); SiK_{α_1} (e); BaL_{α_1} (ж); FeK_{α_1} (з)

Fig. 1. Microstructure of cross section (a, б–з) and surface (б) of glass-ceramic coating in initial state on steel 12Cr18Ni10Ti: in reflected (a) and secondary (б) electrons; combined image (б); maps of element distribution in characteristic X-ray radiation: OK_{α_1} (z); CrK_{α_1} (d); SiK_{α_1} (e); BaL_{α_1} (ж); FeK_{α_1} (з)

Таблица 1. Локальный химический состав областей на поперечном сечении образца из 12Х18Н10Т со стеклокерамическим покрытием в исходном состоянии
Table 1. Local chemical composition of areas on the cross section of 12Cr18Ni10Ti specimen with glass-ceramic coating in the initial state

Номер спектра на рис. 1, в	Место анализа	Содержание элементов													
		%	O	Ni	Fe	Cr	Si	Ba	Mo	Ca	Co	Mn	Al	Ti	
1	5–7 мкм до границы с покрытием	мас.	–	9,1	72,1	18,3	0,3	–	–	–	–	–	–	0,2	
2	2–3 мкм до границы с покрытием	мас.	–	9,8	74,8	15,1	–	–	–	–	–	–	–	0,3	
3	На границе с покрытием	мас.	–	10,0	77,5	10,4	0,2	–	–	–	–	–	1,2	0,6	
4	Стеклофаза на расстоянии 2–3 мкм от подложки	ат.	57,5	0,4	3,8	5,0	19,4	9,2	0,2	1,5	0,7	0,8	1,4	–	
5	Стеклофаза на расстоянии 6–8 мкм от подложки	ат.	62,0	–	–	4,7	19,4	9,3	0,3	1,6	0,4	0,9	1,4	–	
6	Стеклофаза на расстоянии 6–8 мкм от поверхности покрытия	ат.	61,2	–	–	5,6	19,1	9,2	0,3	1,7	0,7	0,9	1,2	–	
7	Наружный слой покрытия	ат.	57,7	–	–	9,1	13,4	14,6	2,6	1,4	–	–	1,2	–	
8		ат.	58,4	–	–	11,1	13,8	11,2	1,7	1,3	0,6	0,8	1,1	–	
9		ат.	57,1	–	–	8,3	16,5	12,5	1,2	1,8	0,6	0,8	1,2	–	
10	Частица Cr ₂ O ₃ в стеклофазе	ат.	61,9	–	–	37,8	0,3	–	–	–	–	–	–	–	

тие» содержит увеличенную долю Cr₂O₃, а также малые количества оксидов железа и никеля. Согласно данным [4], растворение Cr₂O₃ в стекле прекращается по достижении его содержания ~2,5 мас. %. На удалении 6–8 мкм от границы раздела с подложкой стеклофаза приобретает характерный для покрытия химический состав (табл. 1). Представленные данные свидетельствуют о растворении в эмалевом расплаве покрытия первичной окислы, образующейся на стали 12Х18Н10Т на начальной стадии обжига. Возникновение окислы происходит в результате проникновения кислорода к поверхности подложки через сквозные поры еще нерасплавленного шликерного слоя. Растворение окислы в стеклоэмали при обжиге вместе с наличием в ней оксидов сцепления (CoO, MnO и MoO₃) способствуют увеличению адгезии покрытия с подложкой.

Поверхность покрытия характеризуется стекловидным блеском и имеет темно-зеленый цвет. Наружный слой покрытия толщиной ~3–5 мкм содержит множество высокодисперсных кристаллов с высокой долей Ba, Cr и Mo (табл. 1), свидетельствующих о поверхностной ситаллизации стеклофазы. Это соотносится с восходящим к поверхности массопереносом катионов Ba²⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺, направленным противоположно градиенту концентраций. Размеры кристаллов варьируются от 1,5–2,0 до 3–4 мкм (рис. 1, б).

По данным РФА, основной кристаллической фазой в покрытии, так же как и во фритте, является

Cr₂O₃ в ромбоэдрической сингонии. Помимо нее установлено наличие фазы BaSi₄O₉ с тригональной структурой с параметрами ячейки $a = 1,1338$ нм и $c = 0,4548$ нм. Увеличение параметров в сравнении с эталоном ($a = 1,12469$ нм и $c = 0,44851$ нм [18]), вероятно, обусловлено допированием решетки катионами хрома и молибдена, что соотносится с данными ЭДС. Примечательным является тот факт, что фаза BaSi₄O₉ известна лишь как фаза высокого давления [18], и ее образование в результате поверхностной ситаллизации стеклофазы требует отдельного изучения. Отсутствие иных кристаллических фаз косвенно свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии матричной фазы на основе бариевосиликатного стекла.

Среднее значение плотности покрытия, определенное методом гидростатического взвешивания, составило $\rho = 3,813$ г/см³. На рис. 2 приведены теплофизические свойства покрытия в температурном интервале от 373 до 593 К. С увеличением температуры теплоемкость нелинейно возрастает, а температуропроводность – линейно снижается. Последнее типично для стеклокерамики и является следствием роста рассеяния фононов с повышением температуры. Покрытие характеризуется относительно невысокой теплоемкостью: $C_p = 0,68 \div 0,75$ Дж/(г·К) при $T = 373 \div 593$ К. Температуропроводность покрытия линейно снижается от 0,47 до 0,43 мм²/с в интервале $T = 293 \div 573$ К. Аппроксимацию данных проводили

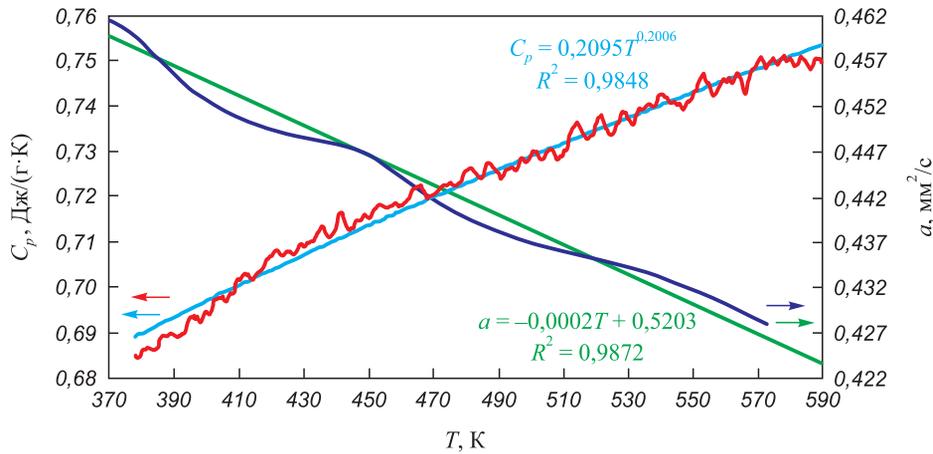


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости (C_p) и температуропроводности (α) стеклокерамического покрытия

Fig. 2. Temperature dependencies of heat capacity (C_p) and thermal diffusivity (α) of glass-ceramic coating

средствами регрессионного анализа на базе табличного процессора «MS Excel». Результаты и достоверность (коэффициент детерминации R^2) аппроксимаций продемонстрированы на рис. 2. Коэффициент теплопроводности покрытия, рассчитанный по формуле (1), слабо изменяется в диапазоне температур 293–573 К и составляет $\lambda = 1,21 \pm 0,012$ Вт/(м·К).

2.2. Результаты газодинамических испытаний стеклокерамического покрытия

Образцы из стали 12X18H10T в виде П-образных пластин со стеклокерамическим покрытием пооче-

редно устанавливали в цилиндрическую державку диаметром 50 мм из ТЗМК-25 вровень с ее торцевой поверхностью. На торцевую поверхность державки наносили безобжиговое покрытие системы Si–TiSi₂–MoSi₂–TiB₂–SiO₂ [19] для увеличения ее стойкости к эрозионному уносу и излучательной способности. Испытания проводили в условиях ступенчатого газодинамического нагрева потоком воздушной плазмы в диапазоне температур на лицевой поверхности $T_w = 1193 \div 1593$ К. Типичные результаты огневых экспериментов представлены на рис. 3, а в виде профилей яркостной (T_b) и термодинамической (T_w) температур в критической точке лицевой поверхности (кр. 1 и 2), давления в форкамере подогрева-

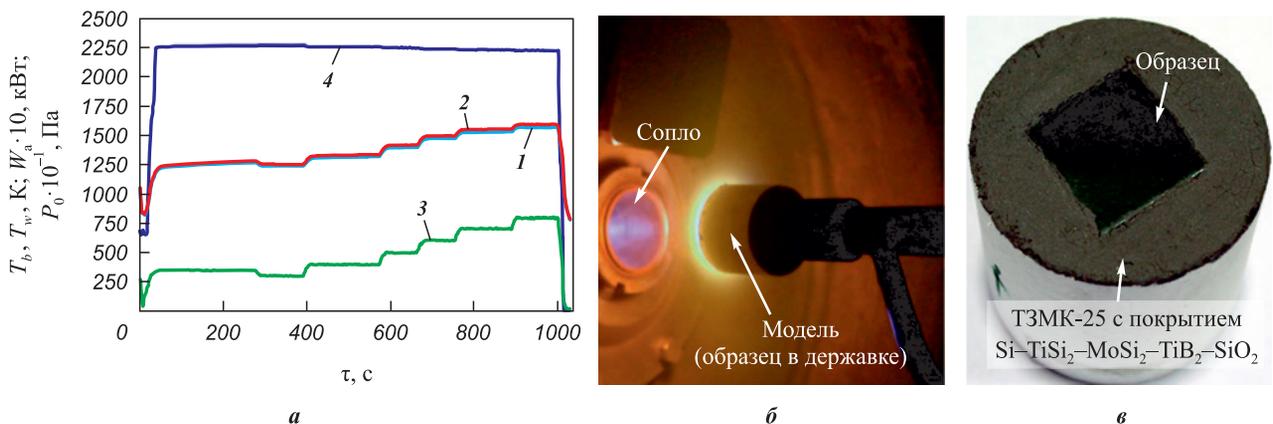


Рис. 3. Результаты газодинамических испытаний образца из стали 12X18H10T со стеклокерамическим покрытием (а), фотография модели в процессе испытания (б) и внешний вид лицевой стороны образца в державке из ТЗМК-25 после его окончания (в)

1 и 2 – яркостная (T_b) и термодинамическая (T_w) температуры в критической точке лицевой поверхности покрытия;
3 – давление в форкамере подогревателя (P_0); 4 – мощность питания анода (W_a)

Fig. 3. Results of gas-dynamic tests of a specimen made of 12Cr18Ni10Ti steel with glass-ceramic coating (a), photo of the model during the test (b) and appearance of the specimen face in a holder made of TZMK-25 after its completion (c)

1 and 2 – brightness (T_b) and thermodynamic (T_w) temperature at the critical point of the coating face;
3 – pressure in the heater prechamber (P_0); 4 – anode input power (W_a)

теля (P_0 , кр. 3) и мощности питания анода (W_a , кр. 4). На рис. 3, б, в приведены фотографии с изображением модели в процессе испытания и лицевой поверхности покрытия после его окончания соответственно. Объем выборки в этих экспериментах составил 5 образцов. Продолжительность каждого огневого эксперимента составила 1000 с. Установлена хорошая воспроизводимость опытных данных, свидетельствующая об идентичности физико-химических процессов, происходящих в исследуемом покрытии при взаимодействии с воздушной плазмой, и о малой величине случайных ошибок. Средние значения удельной потери массы и скорости уноса покрытия за время испытания составили 7,2 мг/см² и 25,9 мг/(см²·ч) соответ-

ственно. Установлено, что в течение огневого эксперимента значение спектральной излучательной способности покрытия на длине волны 890 нм практически не изменялось и составляло $\varepsilon = 0,85 \pm 0,02$. Высокая степень черноты покрытия главным образом обусловлена наличием в структуре множества частиц Cr_2O_3 с высокой излучательной способностью ($\varepsilon = 0,9$) и с ситаллизацией поверхности, способствующей эффекту переизлучения на межфазных неровностях. Постоянство значения степени черноты в процессе испытания свидетельствует о высокой термохимической стабильности покрытия.

На рис. 4 приведены микроструктуры поперечного сечения и поверхности стеклокерамического

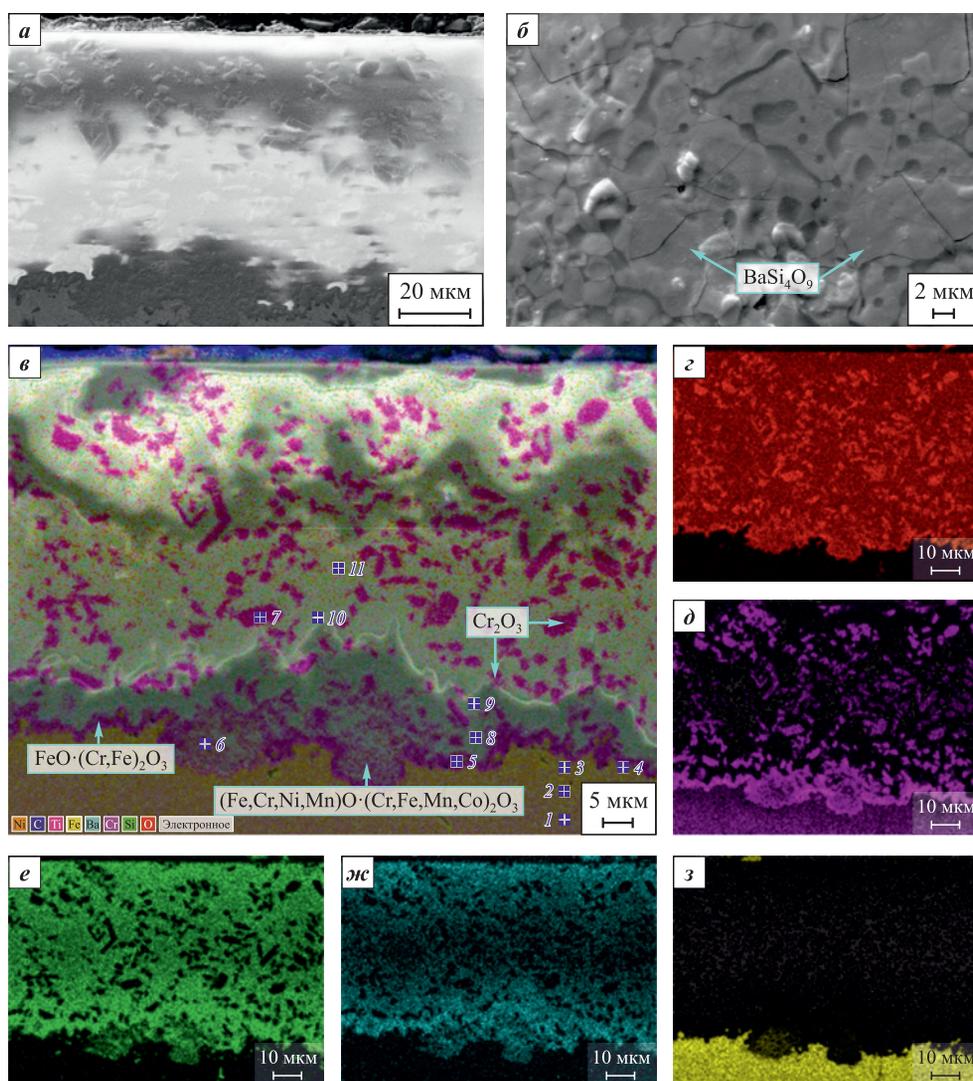


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения (а, в–з) и поверхности (б) стеклокерамического покрытия на стали 12Х18Н10Т после огневого эксперимента: во вторичных электронах (а, б); комбинированное изображение (в); карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении: OK_{α_1} (z); CrK_{α_1} (d); SiK_{α_1} (e); BaL_{α_1} (ж); FeK_{α_1} (з)

Fig. 4. Microstructure of cross section (a, v–z) and surface (b) of glass-ceramic coating on 12Cr18Ni10Ti steel after fire tests: in secondary electrons (a, b); combined image (v); maps of element distribution in characteristic X-ray radiation: OK_{α_1} (z); CrK_{α_1} (d); SiK_{α_1} (e); BaL_{α_1} (ж); FeK_{α_1} (з)

покрытия на стали 12X18H10T после огневого эксперимента в виде изображений во вторичных электронах, в характеристическом рентгеновском излучении элементов, а также в виде многослойного комбинированного изображения.

Поверхность покрытия сохранила глянецовость и темно-зеленый цвет. Структура наружного слоя представлена кристаллами фазы $BaSi_4O_9$, размер которых вырос до 10–15 мкм (рис. 4, б) в сравнении с кристаллами в исходном состоянии (рис. 1, б). Вероятно, их рост происходит в результате перекристаллизации по механизму Оствальда.

Покрытие имеет гетерогенную малопористую структуру, включающую стеклофазу, частицы Cr_2O_3 и $BaSi_4O_9$, а также частицы шпинели сложного состава $(Fe,Co,Ni,Mn)O \cdot (Cr,Fe,Mn,Co)_2O_3$, расположенные в зоне до 10–15 мкм от границы раздела с подложкой (рис. 4, в). Содержание оксида железа в стекле плавно уменьшается по мере удаления от подложки (табл. 2). На границе раздела между подложкой и покрытием формируется промежуточный слой толщиной $\sim 1,5 \div 2,5$ мкм на базе хромита железа $FeO \cdot (Cr,Fe)_2O_3$ (рис. 4, в, табл. 2). При

этом в поверхностных слоях подложки глубиной до 5–6 мкм наблюдается существенное снижение доли Cr и связанное с этим увеличение содержания Ni и Fe. В составе фазы $FeO \cdot (Cr,Fe)_2O_3$ железо находится в избытке, поэтому его диффузия через данный подслоя протекает беспрепятственно, о чем свидетельствует наличие железа в стеклофазе. Тем не менее подслоя служит диффузионным барьером, замедляющим интенсивность массопереноса компонентов. Окисление поверхностного слоя подложки и катионов, диффундирующих из сплава в покрытие, происходит, преимущественно, вследствие массопереноса окислителей через несплошности и дефекты в покрытии, по границам раздела стекловидной матрицы и отмеченных частиц. Наличие в покрытии катионов переменной валентности (Fe, Co, Mn, Mo) способствует поглощению кислорода из потока газа.

По данным РФА, основными кристаллическими фазами в покрытии после испытания, так же как и в исходном состоянии, являются Cr_2O_3 в ромбоэдрической сингонии и $BaSi_4O_9$ с тригональной структурой. Помимо них установлено появление в незначительном количестве фазы магнетита Fe_3O_4

Таблица 2. Локальный химический состав областей на поперечном сечении образца из 12X18H10T со стеклокерамическим покрытием после огневого эксперимента

Table 2. Local chemical composition of areas on the cross section of 12Cr18Ni10Ti sample with glass-ceramic coating specimen after the fire experiment

Номер спектра на рис. 4, в	Место анализа	Содержание элементов												
		%	O	Ni	Fe	Cr	Si	Ba	Mo	Ca	Co	Mn	Al	Ti
1	7–9 мкм до границы с покрытием	мас.	–	9,1	72,7	17,8	0,4	–	–	–	–	–	–	–
2	3–5 мкм до границы с покрытием	мас.	–	11,2	75,6	13,0	0,2	–	–	–	–	–	–	–
3	1–2 мкм до границы с покрытием	мас.	–	19,2	73,1	7,7	–	–	–	–	–	–	–	–
4	На границе с покрытием	мас.	5,0	18,2	65,4	11,0	–	–	–	–	–	–	–	0,3
5	Промежуточный слой на базе шпинели $FeO \cdot (Cr,Fe)_2O_3$	ат.	56,7	–	14,1	24,3	2,9	1,0	–	0,1	–	–	0,2	0,6
6	Шпинель $(Fe,Co,Ni,Mn)O \cdot (Cr,Fe,Mn,Co)_2O_3$ в стеклофазе	ат.	56,5	1,0	7,6	17,5	6,0	2,6	–	0,4	4,9	3,1	0,5	–
7	Частица Cr_2O_3 в стеклофазе	ат.	59,1	–	–	40,1	0,5	–	–	–	–	–	0,2	–
8	Стеклофаза на расстоянии 3–4 мкм от подложки	ат.	60,2	–	6,7	4,4	17,5	7,4	0,2	1,1	0,5	0,4	1,0	0,6
9	Стеклофаза на расстоянии 7–8 мкм от подложки	ат.	59,1	0,3	5,2	3,0	19,5	8,3	0,2	1,3	0,7	0,9	1,4	–
10	Стеклофаза на расстоянии 18–20 мкм от подложки	ат.	59,9	–	4,5	2,8	20,5	8,6	0,2	1,3	–	0,7	1,5	–
11	Стеклофаза на расстоянии 30–32 мкм от подложки	ат.	63,1	–	3,0	0,5	20,6	8,3	0,3	1,3	0,3	0,7	1,9	–

в орторомбической модификации с параметрами ячейки $a = 0,5912$ нм, $b = 0,5945$ нм и $c = 0,8388$ нм, что хорошо согласуется с результатами СЭМ и ЭДС. Сужение и рост интенсивности дифракционных рефлексов от фазы $BaSi_4O_9$ свидетельствуют о постепенном распространении ситаллизации в глубь покрытия. Отсутствие иных кристаллических фаз косвенно свидетельствует о сохранении матричной фазой на основе бариевосиликатного стекла рентгеноаморфного состояния.

Исходя из результатов проведенных испытаний и представленных данных исследований можно заключить, что ресурс защитного действия покрытия не исчерпан. Стеклофаза обеспечивает эффективную защиту подложки от высокотемпературного окисления и самозалечивание дефектов. Тугоплавкие частицы Cr_2O_3 ($T_{пл} = 2708$ К) наряду с поверхностной ситаллизацией стеклофазы повышают сопротивление покрытия эрозионному уносу в скоростных потоках газов и его излучательную способность.

Для определения теплопроводности и каталитической активности покрытия проводили дополнительный газодинамический эксперимент на цилиндрическом образце из стали 12Х18Н10Т диаметром 50 мм и высотой 30 мм, выступающем в качестве калориметра. Покрытие толщиной 120 ± 5 мкм наносили на торцевую поверхность образца. К боковой поверхности цилиндра приваривали 3 хромель-алюмелевые (тип К) термопары (ТП) на расстоянии 0,2 мм (ТП1), 5,0 мм (ТП2) и 14,5 мм (ТП3) от торца с покрытием. Образец устанавливали в державку из графита диаметром 70 мм, высотой 102,5 мм вровень с ее торцевой поверхностью и изолировали от нее при помощи

проставки из теплозащитного материала кварцевого ТЗМК-25 диаметром 60 мм и высотой 40 мм. На поверхность державки наносили безобжиговое покрытие системы $Si-TiSi_2-MoSi_2-TiB_2-SiO_2$ [19] для увеличения ее стойкости к окислению.

Типичный режим огневого эксперимента с цилиндром-калориметром представлен на рис. 5 в виде профилей яркостной (T_b) и термодинамической (T_w) температур в критической точке лицевой поверхности (кр. 1 и 2), давления в форкамере подогревателя (P_0 , кр. 3), мощности питания анода (W_a , кр. 4) и показаний термопар ТП1, ТП2 и ТП3 (кр. 5–7). Здесь же приведена фотография с изображением образца после 7 циклов испытаний по данному режиму с общей продолжительностью 25 мин. Средние значения удельной потери массы и скорости уноса покрытия за 7 циклов испытаний составили $2,8$ мг/см² и $6,7$ мг/(см²·ч) соответственно. Покрытие сохранило свою работоспособность.

Теплопроводность покрытия определяли по величине теплового потока через него и перепаду температуры. Термодинамическую температуру на поверхности покрытия получали путем пересчета яркостной температуры, измеренной пирометром, с учетом установленной излучательной способности $\epsilon = 0,85$ на длине волны 890 нм. Температуру под покрытием определяли по показаниям термопары ТП1 с учетом поправки на ее размещение. Величину теплового потока через покрытие находили по темпу нагрева образца. Из рис. 5 видно, что покрытие характеризуется экстремально низкой теплопроводностью в этих условиях. Температура поверхности покрытия $T_w \sim 1054 \pm 10$ К устанавливается за первые $\Delta t_1 \sim 25$ с

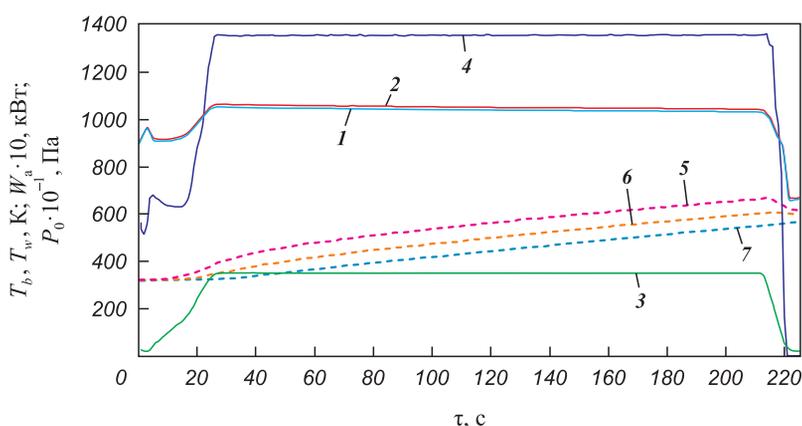


Рис. 5. Результаты газодинамических испытаний образца-калориметра из стали 12Х18Н10Т со стеклокерамическим покрытием и его внешний вид после 7 циклов испытаний

1 и 2 – яркостная (T_b) и термодинамическая (T_w) температуры в критической точке лицевой поверхности покрытия;
3 – давление в форкамере подогревателя (P_0); 4 – мощность питания анода (W_a); 5–7 – показания термопар ТП1, ТП2 и ТП3

Fig. 5. Results of gas-dynamic tests of calorimeter sample made of 12Cr18Ni10Ti steel with glass-ceramic coating and its appearance after 7 test cycles

1 and 2 – brightness (T_b) and thermodynamic (T_w) temperature at the critical point of the coating surface;
3 – pressure in the heater prechamber (P_0); 4 – anode input power (W_a); 5–7 – thermocouples readings TC1, TC2 and TC3

от начала эксперимента и остается более чем на 375 К выше температуры подложки даже после $\Delta\tau_2 \sim 185$ с нагрева. Это соответствует значению теплопроводности покрытия $\lambda = 0,04 \pm 0,01$ Вт/(м·К) при температуре $T_w \sim 1054$ К и давлении $P = 214,8$ Па, что в 30,25 раз ниже значения при температуре 293–573 К и давлении $P = 10^5$ Па (см. разд. 2.1). Получена высокая воспроизводимость результатов при последующих циклах испытаний по данному режиму. Для определения параметров режима и подтверждения установленного эффекта снижения теплопроводности проводили вычислительный эксперимент (разд. 2.3). Объяснение эффекта представлено в разд. 2.4.

Существенный вклад в тепловой поток в условиях неравновесного воздействия воздушной плазмы может внести гетерогенная рекомбинация атомов и ионов потока. Поэтому важным свойством высокотемпературных материалов и покрытий является каталитическая активность. Для определения каталитичности стеклокерамического покрытия в модель для измерения теплопроводности наряду со стальным цилиндром-калориметром устанавливали цилиндр из ТЗМК-25 с эталонным жаростойким покрытием ЭВЧ-4М1У. На идентичных газодинамических режимах среднее значение яркостной температуры эталонного покрытия составило 1227 К, а эффективное значение яркостной температуры исследуемого покрытия, рассчитанное по величине полного теплового потока к стальному цилиндру, было равно 1365 К. Величина константы скорости гетерогенной рекомбинации стеклокерамического покрытия, вычисленная по формуле (2), составила $K_w = 14 \pm 3$ м/с. Это позволяет отнести исследуемое покрытие к среднекаталитическим в сравнении с высококatalитическими покрытиями и оксидными пленками в системах $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($K_w = 23$ м/с [20]), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($K_w = 33$ м/с [16]) и HfO_2 ($K_w = 32,5$ м/с [16]). Высокое значение K_w для исследуемого покрытия в сравнении с эталонным покрытием ($K_{ws} = 0,1 \div 0,3$ м/с) обусловлено значительной гетерогенностью структуры первого из-за наличия множества частиц первичной (Cr_2O_3) и вторичной (BaSi_4O_9) фаз (см. разд. 2.1). Это приводит к увеличению числа активных центров на поверхности покрытия, на которых происходит рекомбинация атомов и ионов потока.

2.3. Численное моделирование обтекания и нестационарного нагрева цилиндра

Для уточнения условий огневого эксперимента проводили численное моделирование обтекания и теплообмена цилиндра-калориметра в рабочем

тракте установки с учетом кинетики реакций диссоциации и обмена в 8-компонентной смеси: O_2 , N_2 , O , N , NO , O^+ , NO^+ , e . Течение газовой смеси моделировали на основе уравнений Навье–Стокса, описывающих законы сохранения массы, импульса и энергии. При этом учитывали, что вектор теплового потока \mathbf{q} включает теплопроводную составляющую, подчиняющуюся закону Фурье, конвективную, обусловленную наличием сил касательного напряжения, а также диффузионную:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \boldsymbol{\tau} \mathbf{V} + \sum_{i=1}^K h_i \mathbf{I}_i, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; $\boldsymbol{\tau}$ – тензор вязких напряжений; \mathbf{V} – вектор скорости газа; h_i – удельная энтальпия i -й компоненты; \mathbf{I}_i – вектор диффузионного потока i -й компоненты.

Вектор диффузии определяли на основе закона Фика:

$$\mathbf{I}_i = -\rho D_i \nabla g_i, \quad (4)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -й компоненты; g_i – массовая доля i -й компоненты в смеси.

Запишем уравнение неразрывности для i -й компоненты в смеси с источником массы и диффузией:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{V}) = -\text{div}(\rho_i \mathbf{I}_i) + \omega_i. \quad (5)$$

Здесь ω_i – массовая скорость образования компоненты в единице объема за счет химической реакции:

$$\omega_i = M_i \sum_s (v_{is}'' - v_{is}') \left[k_{fs} \prod_i \left(\frac{\rho_i}{M_i} \right)^{v_{is}'} - k_{rs} \prod_i \left(\frac{\rho_i}{M_i} \right)^{v_{is}''} \right], \quad (6)$$

где v_{is}' , v_{is}'' – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов химической реакции с порядковым номером s .

Константы скоростей химических реакций определяли из формулы Аррениуса [21] с учетом кинетической схемы, приведенной в табл. 3:

$$k_{f(r)} = A_{f(r)} T^{B_{f(r)}} \exp\left(-\frac{C_{f(r)}}{T}\right), \quad (7)$$

где индексы f и r соответствуют прямой и обратной реакциям.

Систему уравнений замыкали уравнением состояния газовой смеси:

$$p = \frac{\rho RT}{M}, \quad M = \left(\sum_{i=1}^K \frac{g_i}{M_i} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Удельная статическая энтальпия компоненты:

Таблица 3. Кинетическая модель для восьмикомпонентной газовой смеси

Table 3. Kinetic model for an eight-component gas mixture

№ п/п	Уравнение химической реакции	$A_f, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1}/\text{с}$	B_f	$C_f, \text{К}$	$A_r, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1}/\text{с}$	B_r	$C_r, \text{К}$
1	$\text{N}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}$	$3,00 \cdot 10^{22}$	-1,60	113 200	$4,351 \cdot 10^{19}$	-1,24	0
2	$\text{N}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}$						
3	$\text{N}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$7,00 \cdot 10^{21}$	-1,60	113 200	$1,015 \cdot 10^{19}$	-1,24	0
4	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}_2$						
5	$\text{N}_2 + \text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{NO}$						
6	$\text{N}_2 + e^- \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + e^-$	$1,20 \cdot 10^{25}$	-1,60	113 200	$1,740 \cdot 10^{22}$	-1,24	0
7	$\text{O}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}$	$1,00 \cdot 10^{22}$	-1,50	59 750	$5,856 \cdot 10^{19}$	-1,19	0
8	$\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$						
9	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$2,00 \cdot 10^{21}$	-1,50	59 750	$1,171 \cdot 10^{19}$	-1,19	0
10	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$						
11	$\text{O}_2 + \text{NO} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{NO}$						
12	$\text{NO} + \text{N} \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$1,10 \cdot 10^{17}$	0	75 500	$2,485 \cdot 10^{15}$	0,27	0
13	$\text{NO} + \text{O} \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}$						
14	$\text{NO} + \text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$						
15	$\text{NO} + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}_2$						
16	$\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$5,00 \cdot 10^{15}$	0	75 500	$1,129 \cdot 10^{14}$	0,27	0
17	$\text{NO} + \text{O} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$2,80 \cdot 10^9$	1,00	20 000	$1,100 \cdot 10^{10}$	1,00	4000
18	$\text{N}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$2,00 \cdot 10^{12}$	0,50	38 000	$4,400 \cdot 10^{11}$	0,50	0
19	$\text{N} + \text{O} \leftrightarrow \text{NO}^+ + e^-$	$2,56 \cdot 10^{12}$	0	32 200	$6,700 \cdot 10^{21}$	-1,50	0
20	$\text{NO}^+ + \text{N} \leftrightarrow \text{O}^+ + \text{N}_2$	$3,40 \cdot 10^{13}$	-1,08	12 800	$1,028 \cdot 10^{13}$	-0,88	0
21	$\text{O} + e^- \leftrightarrow \text{O}^+ + e^- + e^-$	$3,90 \cdot 10^{33}$	-3,78	158 500	$3,686 \cdot 10^{44}$	-5,89	0
22	$\text{NO} + e^- \leftrightarrow \text{NO}^+ + e^- + e^-$	$6,50 \cdot 10^{23}$	-1,68	107 370	$4,384 \cdot 10^{36}$	-4,11	0
23	$\text{NO}^+ + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}^+$	$1,82 \cdot 10^{13}$	0	50 130	$1,967 \cdot 10^{12}$	0,12	0

$$h_i = \begin{cases} \frac{5RT}{2M_i} + h_{0i}, & i = \text{N}, \text{O}, \text{O}^+, e^-; \\ \frac{7RT}{2M_i} + e_{iv} + h_{0i}, & i = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{NO}^+. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь h_{0i} – удельная энтальпия образования i -й компоненты; e_{iv} – энергия, обусловленная колебательной степенью свободы:

$$e_{iv} = \frac{R\Theta_i}{M_i \left[\exp\left(\frac{\Theta_i}{T}\right) - 1 \right]}, \quad (10)$$

где Θ_i – характеристическая колебательная температура молекулы i -й компоненты.

При расчете термодинамических характеристик газовой смеси предполагали, что для каждой химической компоненты существует термодинамическое равновесие между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы моле-

кул. Основные температурные зависимости газодинамических и теплофизических параметров каждой компоненты брали из работ [21; 22].

Следует отметить, что для экономии расчетного времени и вычислительных ресурсов использовали подход не сопряженного, а отдельного решения задач внешнего обтекания и нестационарного нагрева твердотельной конструкции, эффективность которого подтверждена в работе [23].

Исследование внешнего обтекания цилиндра со стеклокерамическим покрытием проводили на расчетной сетке рабочего тракта, состоящей из ~0,3 млн ячеек. Сеточные сгущения выполняли в пристеночных областях и вблизи внешней границы ударного слоя. Моделировали двумерное осесимметричное ламинарное течение газовой смеси. На входе в расчетную область задавали давление торможения $P_0 = 4667,7$ Па. Температуру подбирали с учетом условий эксперимента – достижения в форкамере средних значений температуры торможения $T_0 \sim 6000 \div 6500$ К. В первом приближении задавали

массовые доли кислорода и азота: $g(\text{O}_2) = 0,23$, $g(\text{N}_2) = 0,77$. В последующих расчетах значения массовых долей компонент уточняли.

Граничные условия на выходе из расчетной области (уровень давления $P_{\text{вых}}$) подбирали с учетом реализации стационарного режима течения. На поверхности модели задавали условие радиационного теплообмена. Степень черноты поверхности модели принимали $\varepsilon = 0,85$, а внешнюю радиационную температуру – равной температуре стенки рабочего тракта $T_r = 300$ К. Лобовую поверхность модели со стеклокерамическим покрытием рассматривали как каталитическую.

Основные расчеты выполняли в программном пакете «Ansys Fluent» (лицензия ЦАГИ 501024), в который интегрировали описанную выше модель 8-компонентной газовой смеси. Результаты расчета обтекания цилиндра в рабочей части установки

представлены на рис. 6. Значение числа Маха перед ударной волной достигает $M = 4,7$, скорость плазмы составляет 3,54 км/с. На расстоянии $\Delta x \approx 17$ мм от лицевой поверхности цилиндра образуется криволинейная ударная волна, за которой происходит переход к дозвуковому течению, при этом $\gamma = C_p/C_v = 1,29$. Массовые доли основных компонент набегающего потока (на выходе из сопла) составляют: $g(\text{O}_2) = 0,026$; $g(\text{N}_2) = 0,727$; $g(\text{O}) = 0,135$; $g(\text{N}) = 0,023$; $g(\text{NO}) = 0,028$; $g(\text{NO}^+) = 0,061$; $g(\text{O}^+) = 0,325 \cdot 10^{-3}$; $g(e^-) = 1,767 \cdot 10^{-17}$. Перед моделью температура газа достигает значения $T = 5613,2$ К, а давление – $P = 214,8$ Па.

Исследование нестационарного нагрева цилиндра со стеклокерамическим покрытием проводили на расчетной сетке, включающей $\sim 0,9$ млн ячеек. При этом на покрытие толщиной 125 мкм приходилось $\sim 0,04$ млн ячеек.

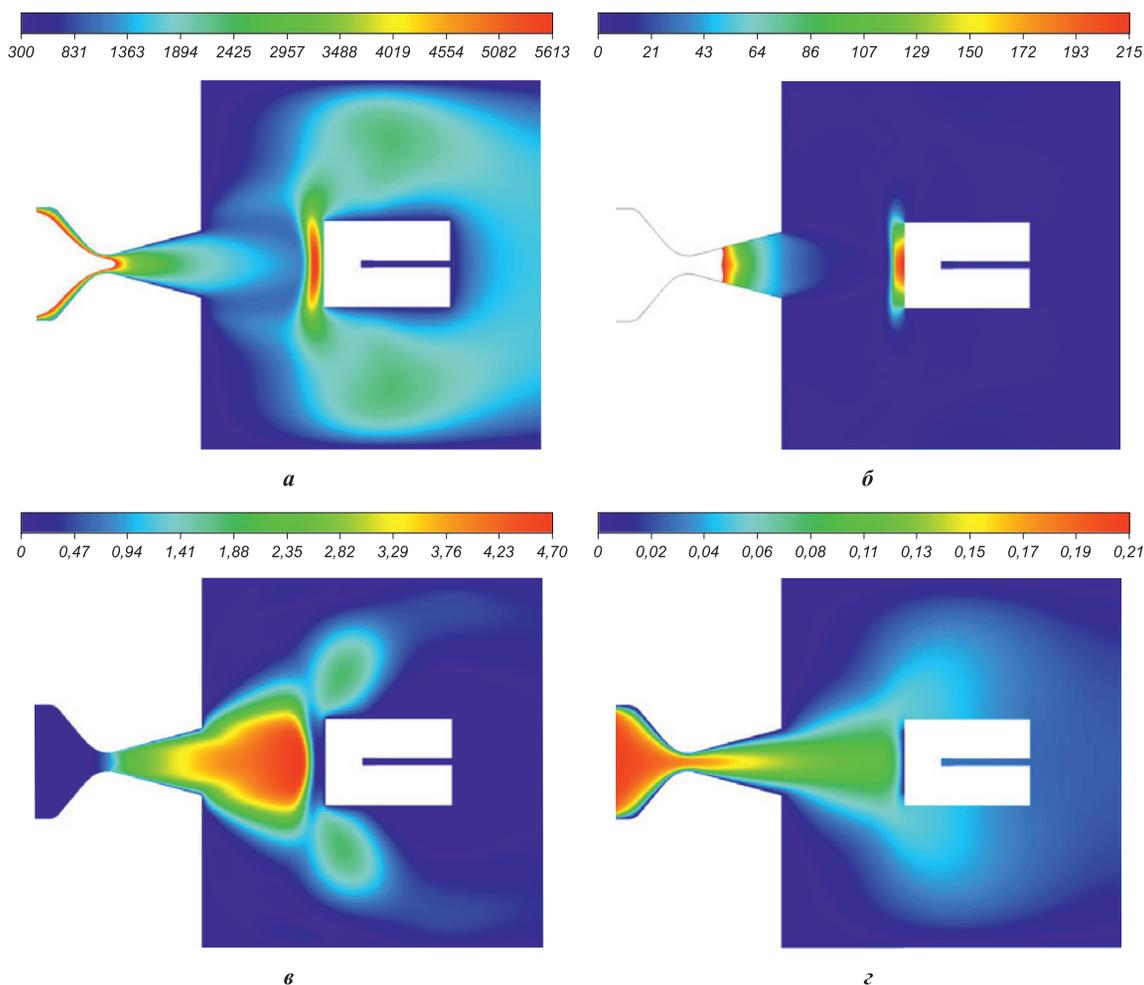


Рис. 6. Основные результаты расчета внешнего обтекания цилиндра
а – поле статической температуры (T , К); б – поле статического давления (P , Па);
в – поле значений числа Маха (M); з – поле значений массовой доли O

Fig. 6. Main results of the cylinder's external flow calculation
а – static temperature field (T , K); б – static pressure field (P , Pa);
в – Mach number value field (M); з – mass fraction value field O

Для расчета конвективного теплообмена к поверхности модели задавали профиль значений коэффициента теплоотдачи:

$$\alpha = \frac{q_w}{T_e - T_{w\max}}, \quad (11)$$

где q_w и $T_{w\max}$ – соответственно плотность теплового потока и температура поверхности, полученные при решении задачи внешнего обтекания; T_e – температура внешней границы пограничного слоя (была принята равной адиабатной температуре стенки и получена в результате дополнительного расчета при условии $q_w = 0$ на поверхности модели). Для расчета радиационного теплообмена использовали условия, аналогичные задаче внешнего обтекания. Начальную температуру всей твердотельной конструкции (цилиндр с покрытием и теплоизоляцией боковых поверхностей) задавали равной $T_0 = 291,7$ К.

Теплофизические свойства материала цилиндра (сталь 12X18H10T) брали из справочных данных [24]. Для стеклокерамического покрытия задавали полученные значения плотности $\rho = 3,813$ г/см³ и теплоемкости как функции $C_p = 0,2095T^{0,2006}$ (см. разд. 2.1). Зависимость коэффициента теплопроводности от средней по сечению покрытия температуры подбирали так, чтобы воспроизвести полученные в эксперименте характер изменения температуры поверхности покрытия и угол наклона температурных кривых, которые показывают скорость изменения температуры в точках установки термопар: $\Delta T/\Delta \tau \sim 1,2 \div 1,4$ К/с (см. рис. 5). Кроме того, расчеты температуры поверхности покрытия проводили при ряде значений коэффициента теплопроводности, в том числе при $\lambda = 1,21$ Вт/(м·К), полученном в разд. 2.1 для $T = 293 \div 573$ К при давлении $P = 10^5$ Па.

Основные результаты расчета нестационарного нагрева цилиндра с покрытием представлены на рис. 7 и 8. В ходе эксперимента установлено (см. рис. 5), что температура поверхности цилиндра в передней критической точке сначала резко увеличивалась до значения $T_w = 1063,5$ К, что характерно для теплоизоляционных материалов, а затем монотонно снижалась до $T_w = 1044,6$ К за $\Delta t \sim 185$ с. На основе серии расчетов удалось воспроизвести экспериментально полученную зависимость температуры покрытия в критической точке (рис. 7, а), подобрав зависимость коэффициента теплопроводности покрытия от средней по сечению температуры. Показано, что за время эксперимента температура на поверхности покрытия в критической точке несколько снижается, но средняя по толщине температура покрытия увеличивается до $T = 840$ К (рис. 7, б). При этом коэффициент теплопроводности возрастает от $\lambda \sim 0,03$ Вт/(м·К) при $T = 690$ К до $\lambda \sim 0,057$ Вт/(м·К)

при $T = 840$ К (рис. 7, в). Аппроксимация расчетных данных позволила установить зависимость $\lambda = f_1(T)$, которая приведена на рис. 7, в. Увеличение коэффициента теплопроводности при росте температуры и позволяет получить монотонно убывающую зависимость $T_w = f_2(t)$ (рис. 7, а). Расчет температуры в точках установки термопар совпадает в пределах 5 % с результатами эксперимента (рис. 8, а). Расчетные значения плотности теплового потока в передней критической точке составили $q_w = 18,2 \div 18,5$ Вт/см², что совпадает с экспериментально измеренными значениями в пределах 2 %.

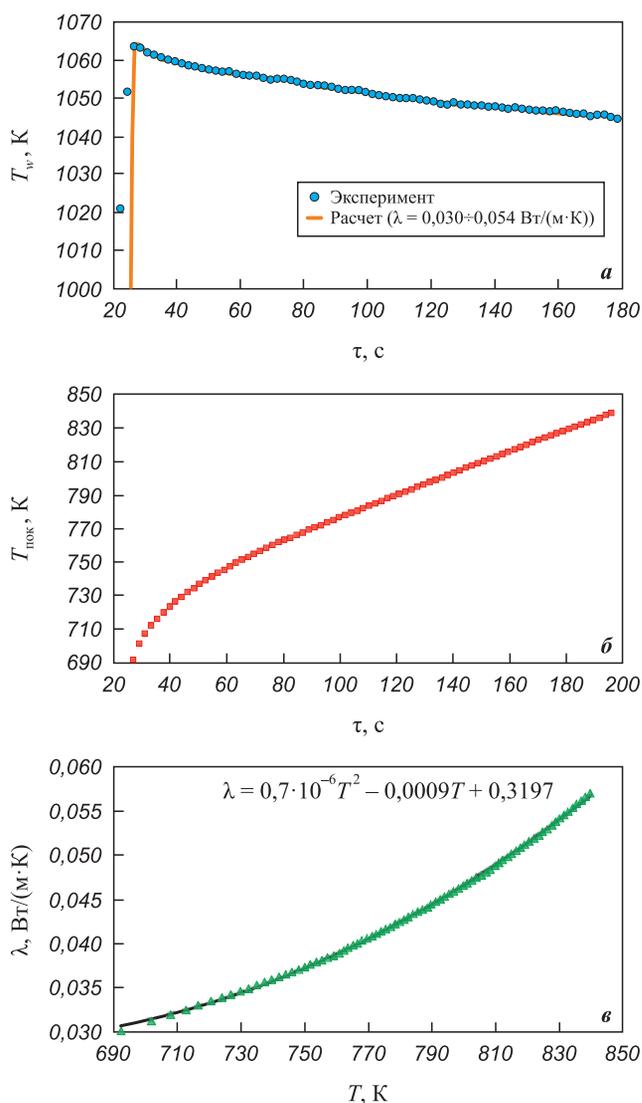


Рис. 7. Результаты расчета эволюции температуры поверхности T_w (а) и средней по толщине температуры покрытия $T_{\text{пок}}$ (б) в критической точке во времени; расчетная зависимость теплопроводности покрытия $\lambda = f_1(T)$ при давлении $P \sim 200$ Па (в)

Fig. 7. Results of surface temperature evolution calculation T_w (а) and thickness-averaged temperature of the coating T_{coat} (б) at the critical point during time; calculated coating's thermal conductivity dependence $\lambda = f_1(T)$ at pressure $P \sim 200$ Pa (в)

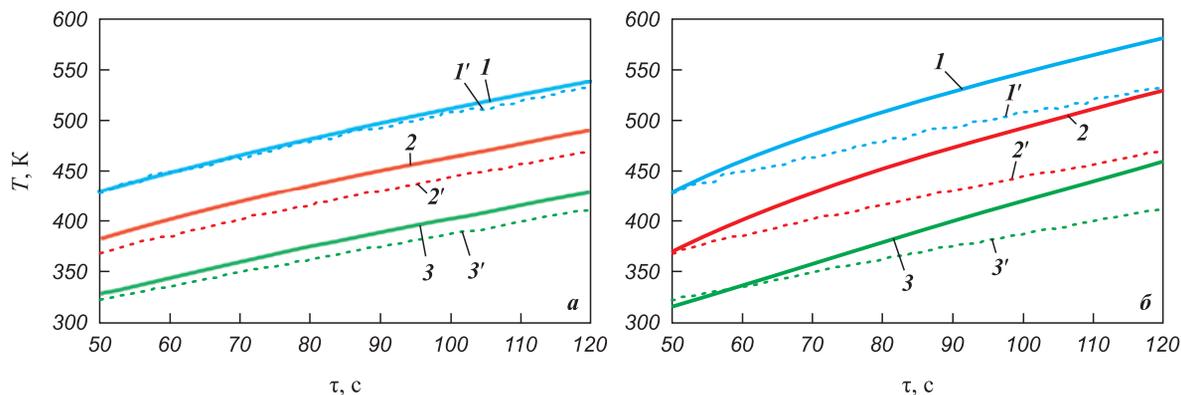


Рис. 8. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов эволюции температуры в точках установки термопар при различных значениях коэффициента теплопроводности покрытия: $\lambda = f_1(T)$ (а) и $\lambda = 1,21 \text{ Вт/(м·К)}$ (б)

1–3 – расчет; 1'–3' – эксперимент
1, 1' – ТП1; 2, 2' – ТП2; 3, 3' – ТП3

Fig. 8. Comparison of experimental and calculated results of temperature evolution at the thermocouple installation points at different values of the coating's thermal conductivity coefficient: $\lambda = f_1(T)$ (a) and $\lambda = 1,21 \text{ W/(m·K)}$ (б)

1–3 – calculation; 1'–3' – experiment
1, 1' – TC1; 2, 2' – TC2; 3, 3' – TC3

На рис. 9 представлено сравнение экспериментальных и расчетных результатов эволюции температуры на поверхности покрытия в критической точке при различных значениях коэффициента теплопроводности. При этом значение коэффициента теплопроводности в пределах каждого расчета оставляли постоянным. Результаты расчетов подтвердили полученные в эксперименте данные. Показано, что при $\lambda = 1,21 \text{ Вт/(м·К)}$ за время эксперимента значение температуры поверхности в передней критической

точке увеличивается всего лишь до $T_w \sim 730 \text{ К}$, что не соответствует результатам эксперимента. При этом скорость изменения температуры в точках установки термопар превышает экспериментальные значения примерно в 1,4 раза (рис. 8, б).

Таким образом, численное моделирование газодинамического эксперимента подтвердило, что при низких значениях давления ($P \sim 200 \text{ Па}$) происходит значительное снижение коэффициента теплопроводности стеклокерамического покрытия. Получены

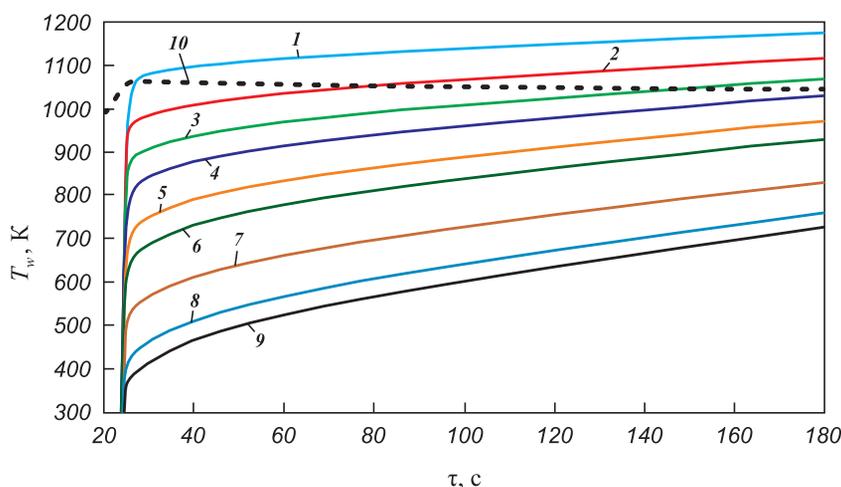


Рис. 9. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов эволюции температуры поверхности цилиндра-калориметра при различных значениях коэффициента теплопроводности стеклокерамического покрытия

1–9 – расчет; 10 – эксперимент
 $\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$: 0,03 (1); 0,04 (2); 0,05 (3); 0,06 (4); 0,08 (5); 0,10 (6); 0,20 (7); 0,50 (8); 1,21 (9)

Fig. 9. Calculated and experimental cylinder-calorimeter surface temperatures evolution results comparison at different values of the thermal conductivity coefficient of the glass-ceramic coating

1–9 – calculation; 10 – experiment
 $\lambda, \text{ W/(m·K)}$: 0.03 (1); 0.04 (2); 0.05 (3); 0.06 (4); 0.08 (5); 0.10 (6); 0.20 (7); 0.50 (8); 1.21 (9)

значения $\lambda = 0,030 \div 0,057$ Вт/(м·К) в интервале температур $T = 690 \div 840$ К. Среднее значение коэффициента теплопроводности, определенное за время эксперимента $\Delta t \sim 185$ с, составило $\lambda \sim 0,04$ Вт/(м·К), что полностью совпадает с экспериментальной величиной (см. разд. 2.2).

2.4. Эффект снижения теплопроводности покрытия при уменьшении давления

Рассмотрим вопросы теплопроводности стеклокерамического покрытия. Известно, что теплопроводность диэлектриков главным образом обусловлена тепловыми колебаниями атомов (фононный механизм). Теплопроводность снижается при уменьшении длины свободного пробега фононов, что связано с рассеянием фононов на дефектах структуры (в частности, примесных атомах, границах кристаллитов, фаз и полостей) и других фононах. С ростом температуры фонон-фононное взаимодействие усиливается, что вместе с сильно неупорядоченной (аморфной) структурой стеклофазы приводит к очень малым значениям средней длины свободного пробега. При уменьшении внешнего давления длина свободного пробега фононов значительно снижается вследствие уменьшения скорости распространения акустических волн в результате снижения плотности среды.

При наличии в структуре несплошностей (пор, полостей и трещин) теплопроводность диэлектриков определяется не только фононным механизмом, но и конвективным переносом газа в них. Конвекция в сильной степени зависит от распределения и формы несплошностей, а также от теплопроводности газа в них. Эффект конвекции газа снижается с уменьшением размера несплошностей, степени их связности между собой и давления газа.

Исследуемое покрытие содержит полости размером до $\sim 5 \div 10$ мкм (см. рис. 1). Известно [25], что при низких давлениях ($P < 10^3$ Па), когда для небольших полостей длина свободного пробега частиц газа l много больше размера полости L ($l \gg L$), теплопроводность пористых материалов пропорциональна давлению газа, увеличивается при повышении температуры и стремится к нулю при снижении давления. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что при $l \gg L$ частица газа после пробега еще долго не испытывает столкновений и остается адсорбированной на поверхности полости. С понижением давления число частиц в полости уменьшается и, кроме того, все большая их часть адсорбируется на поверхности полости. Это приводит к снижению конвективной составляющей теплопередачи. При температурах выше 1200 К также необходимо учи-

тывать радиационный теплоперенос в несплошностях, вклад которого в теплопроводность возрастает по мере роста температуры. Следует отметить, что в огневых экспериментах для определения теплопроводности стеклокерамического покрытия давление у поверхности образца составляло $P \sim 200$ Па, температура $T_w \sim 1050$ К и выполнялось условие $l \gg L$, что в совокупности с уменьшением длины свободного пробега фононов объясняет экстремально низкую теплопроводность покрытия.

Эффект трехкратного уменьшения теплопроводности (с 0,0500 до 0,0167 Вт/(м·К) при 293 К) при снижении внешнего давления (с 10^5 до 133,3 Па) ранее наблюдали при испытаниях высокопористого теплозащитного материала кварцевого – ТЗМК-10 [26]. Объяснение отмеченного эффекта представлено нами впервые.

Выполненные исследования стеклокерамического покрытия позволили начать его использование при проведении тепловых испытаний различных стальных моделей на аэродинамических трубах ЦАГИ [27]. Высокая излучательная способность покрытия и ее постоянство во времени повышают точность измерений температуры моделей оптическими методами при наличии засветок. Жаро- и эрозионная стойкость покрытия замедляют процессы окисления, снижают механический унос, образование коррозионно-эрозионных питтингов и каверн на поверхности моделей, что также способствует увеличению точности проводимых исследований и измерений.

Заключение

Методом шликерно-обжигового наплавления получено тонкослойное жаростойкое стеклокерамическое покрытие на образцах из стали 12X18H10T. Покрытие имеет гетерогенную структуру, представленную матрицей на основе бариевосиликатного стекла с равномерно распределенными в нем частицами Sr_2O_3 . В наружном слое покрытия толщиной $\sim 3 \div 5$ мкм установлено образование множества высокодисперсных кристаллов BaSi_4O_9 , легированных Sr и Mo, свидетельствующих о поверхностной ситаллизации стеклофазы. Покрытие характеризуется низкой плотностью ($3,813$ г/см³) и высокой сплошностью структуры. Теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность в интервале температур 293–573 К и при давлении 10^5 Па изменяются, соответственно, в диапазонах 0,68–0,75 Дж/(г·К), 0,47–0,43 мм²/с и 1,198–1,222 Вт/(м·К).

Проведены огневые испытания покрытия в условиях аэрогазодинамического обтекания и неравномерного нагрева воздушной плазмой при скорости $\sim 3,5$ км/с и удельном тепловом потоке 15–30 Вт/см²

с реализацией температуры на лицевой поверхности до 1593 К. Средние значения удельной потери массы и скорости уноса покрытия составили 7,2 мг/см² и 25,9 мг/(см²·ч). Спектральная излучательная способность покрытия на длине волны 890 нм и скорость гетерогенной рекомбинации атомов и ионов потока на его поверхности составили 0,85±0,02 и 14±3 м/с. Стеклофаза обеспечивает эффективную защиту стали от высокотемпературного окисления и самозалечивание дефектов. Тугоплавкие частицы Cr₂O₃ наряду с поверхностной ситаллизацией стеклофазы повышают сопротивление покрытия эрозионному уносу в скоростном потоке воздушной плазмы, его излучательную способность и каталитичность.

Экспериментально установлено и подтверждено численным моделированием снижение теплопроводности покрытия до 0,04±0,01 Вт/(м·К) при температуре 1054±10 К и давлении ~200 Па. Представлено объяснение эффекта.

Список литературы / References

1. Закаланный А.В., Денисова В.С., Куликова О.В., Агарков А.Б. Жаростойкое полифункциональное покрытие для защиты деталей из коррозионно-стойких сталей. *Стекло и керамика*. 2023;96(10):3–9. <https://doi.org/10.14489/glc.2023.10.pp.003-009>
Zakalashniy A.V., Denisova V.S., Kulikova O.V., Agarkov A.B. Polyfunctional heat-resistant coating for protecting corrosion-resistant steel parts. *Glass and Ceramics*. 2024;80:404–408. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00623-4>
2. Fu G.Y., Wei L.Q., Zhang X.M., Cui Y.B., Lv C.C., Ding J., Yu B., Ye S.F. A high-silicon anti-oxidation coating for carbon steel at high temperature. *Surface and Coatings Technology*. 2017;310:166–172. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.084>
3. Terentjeva V.S., Astapov A.N., Rabinskiy L.N. State in the field of heat-resistant coatings for heat-proof nickel alloys and steels. *Periodico Tche Quimica*. 2019;16(33):561–572. http://dx.doi.org/10.52571/PTQ.v16.n33.2019.576_Periodico33_pgs_561_572.pdf
4. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Ленанд, 2016. 304 с.
5. Авиационные материалы: Справочник. В 12 т. Т. 9. Теплозащитные, теплоизоляционные и композиционные материалы, высокотемпературные неметаллические покрытия. Под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2011. 176 с.
6. Денисова В.С., Власова О.В., Малинина Г.А. Влияние добавки тетраборида кремния на термостойкость реакционноотверждаемых покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2020;59(2):50–55. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-2-50-55>
Denisova V.S., Vlasova O.V., Malinina G.A. Effect of the addition of silicon tetraboride on the thermal stability of reaction cured coatings. *Aviation Materials and Technologies*. 2020;59(2):50–55. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-2-50-55>
7. Bettridge D. Metallic article having a protective coating and a method of applying a protective coating to a metallic article: Patent 6444332 (USA). 2002.
8. Солнцев С.С., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Соловьева Г.А. Жаростойкое покрытие: Патент 2273609 (РФ). 2006.
9. Соловьева Г.А., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Жаростойкое покрытие: Патент 2358925 (РФ). 2009.
10. Hazel B.T., Murphy J.A., Skoog A.J., Wojanowski B.T., Weimer M.J. Strain tolerant corrosion protecting coating and spray method of application: Patent 7754342 (USA). 2010.
11. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Денисова В.С. Жаростойкое покрытие: Патент 2598657 (РФ). 2016.
12. Miller T.J., Pinera A., Brooks S.M., Appleby Jr. J.W., Leonard T.G. Turbopump with a single piece housing and a smooth enamel glass surface: Patent 2017/0082070 (USA). 2017.
13. Lima R.S., Cojocar C.V., Moreau C., Wang Y. Method and apparatus for depositing stable crystalline phase coatings of high temperature ceramics: Patent 2014/0329021 (USA). 2014.
14. Russell J.C., White T.L., Shiflett B., Cherinet P., Wadley S., Barnhart C., Khozikov V., Nakamoto K. Nanocoating thermal barrier and method for making the same: Patent 2576864 (EP). 2018.
15. Астапов А.Н., Барабанов Б.Н., Еремина А.И., Лифанов И.П. Способ получения жаростойкого стеклокерамического покрытия: Патент 2679774 (РФ). 2019.
16. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Senyuev I.V., Shtapov V.V. Methodology of studying high-velocity plasma flow impact on high-temperature materials. *AIP Conference Proceedings*. 2023;2549(1):210009. <https://doi.org/10.1063/5.0109458>
17. Жестков Б.Е., Штапов В.В. Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016;82(12):58–65.
Zhestkov B.E., Shtapov V.V. Methodology of studying materials in hypersonic plasma flow. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016;82(12):58–65. (In Russ.).
18. Hazen R.M., Yang H., Finger L.W., Fursenko B.A. Crystal chemistry of high-pressure BaSi₄O₉ in the trigonal (P3) barium tetragermanate structure. *American Mineralogist*. 1999;84:987–989. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-636>
19. Astapov A.N. Heat-resistant non-fired repair coatings for protection of carbon-base materials. *International Journal of Nanomechanics Science and Technology*. 2014;5(4):267–285. <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v5.i4.20>
20. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенко Д.В., Сорokin О.Ю., Лебедева Ю.Е., Вaganova М.Л. Исследование окислительной устойчивости высокотемпературного покрытия на SiC материале под воздействием высокотемпературного потока. *High*

Temperature. 2017;55(6):873–879.

<https://doi.org/10.1134/S0018151X17060086>

21. Gupta R.N., Yos J.M., Thompson R.A., Lee K.-P. A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for the 11-species air model for chemical and thermal nonequilibrium calculations to 30 000 K. NASA Reference Publication. 1990;1232. 91 p.
22. McBride B.J., Gordon S., Reno M.A. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum. 1993;4513. 94 p.
23. Drozdov S.M., Rtishcheva A.S. Analysis of flow-field and heat exchange for a blunted cone at hypersonic speeds. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1683:022030. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/2/022030>
24. Марочник сталей и сплавов: Справочник. Под ред. В.Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
25. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
26. Щетанов Б.В. Материал плитки для внешнего высокотемпературного теплозащитного покрытия орбитального корабля «Буран». *Авиационные материалы и технологии*. 2013;S1:41–50.
Shchetanov B.V. Tile material for external high-temperature thermal protective coating of the Buran orbital spacecraft. *Aviation Materials and Technologies*. 2013;S1:41–50. (In Russ.).
27. Ртищева А.С. Применение численного моделирования для определения теплового потока на поверхности тел в тепловом эксперименте. В сб.: *Модели и методы аэродинамики*: Материалы XXII международной школы-семинара (г. Сочи, 04–09 сентября 2022 г.). М.: ЦАГИ, 2022. С. 70–72.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Алексей Николаевич Астапов – к.т.н., доцент кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», науч. сотрудник, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

 ORCID: 0000-0001-8943-2333

 E-mail: lexxa1985@inbox.ru

Борис Евгеньевич Жестков – к.т.н., ст. науч. сотрудник, начальник лаборатории, Центральный аэрогидродинамический институт им. профессора Н.Е. Жуковского (ЦАГИ)

 E-mail: bzhestkov@mail.ru

Алена Сергеевна Ртищева – к.т.н., доцент, начальник сектора, ЦАГИ

 E-mail: al.rtisheva@mail.ru

Alexey N. Astapov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Application, Researcher, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 ORCID: 0000-0001-8943-2333

 E-mail: lexxa1985@inbox.ru

Boris E. Zhestkov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of Laboratory, Central Aerohydrodynamic Institute named after professor N.E. Zhukovsky (TsAGI)

 E-mail: bzhestkov@mail.ru

Alena S. Rtishcheva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of Sector, TsAGI

 E-mail: al.rtisheva@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Н. Астапов – формирование основной концепции, постановка цели и задач исследования, проведение структурных исследований, определение теплофизических свойств, критический анализ результатов, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Б. Е. Жестков – подготовка, проведение и анализ результатов газодинамических экспериментов.

А. С. Ртищева – формулировка модели, построение численного решения, анализ результатов вычислительного эксперимента, подготовка текста статьи.

A. N. Astapov – formation of the basic concept, setting the goal and objectives of the research, conducting structural studies, determination of thermophysical properties, critical analysis of the results, article text preparation, formulation conclusions.

B. E. Zhestkov – preparing, conducting and analysing the results of gas-dynamic experiments.

A. S. Rtishcheva – formulation of the model, numerical solution construction, analysis of the results of computational experiment, article text preparation.

Статья поступила 06.12.2024 г.
 Доработана 26.12.2024 г.
 Принята к публикации 27.12.2024 г.

Received 06.12.2024
 Revised 26.12.2024
 Accepted 27.12.2024



УДК 620.193 : 622.692.4.07

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-58-74>

Обзорная статья

Review article



Функциональные покрытия погружного нефтепромыслового оборудования для защиты от коррозии, асфальтосмолопарафиновых и солевых отложений: Обзор

П. Е. Юдин^{1, 2}

¹ ООО «НПЦ «Самара»

Россия, 443022, г. Самара, Гаражный проезд, 3Б

² Самарский государственный технический университет

Россия, 443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 133

yudin@npcsamara.ru

Аннотация. Процесс извлечения нефти часто сопровождается различными отказами на объектах нефтедобычи, что ведет к серьезным экономическим потерям. Отказы в системах нефтедобычи не только увеличивают затраты на ремонт и обслуживание, но также приводят к потере производительности, что негативно сказывается на экономической эффективности проектов. Отказом трубопровода считается полная или частичная его остановка вследствие нарушения его герметичности или герметичности запорной арматуры, либо по причине закупорки проходного сечения. Наиболее распространенными причинами осложнений в нефтедобыче являются коррозия нефтегазового оборудования и образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и неорганических солейотложений на рабочей поверхности нефтегазового оборудования. Среди большого количества методов, направленных на предотвращение указанных осложняющих факторов, весьма эффективно применение защитных покрытий, которое может являться мерой профилактики и коррозионных процессов, и АСПО, и неорганических солейотложений. В настоящей статье проведен обзор литературных источников: рассмотрено, какими методами испытаний можно оценить способность защитного покрытия предотвращать возможные осложняющие факторы.

Ключевые слова: защитные покрытия, виды покрытий, коррозия, асфальтосмолопарафиновые отложения, солейотложения, методы испытания покрытий

Для цитирования: Юдин П.Е. Функциональные покрытия погружного нефтепромыслового оборудования для защиты от коррозии, асфальтосмолопарафиновых и солевых отложений: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(1):58–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-58-74>

Functional coatings of submersible oilfield equipment for protection against corrosion, asphalt, resin, paraffin and salt deposits: Review

P. E. Yudin^{1, 2}

¹ LLC “SPC “Samara”

3B Garazhny Proezd, Samara 443022, Russia

² Samara State Technical University

133 Molodogvardeiskaya Str., Samara 443001, Russia

yudin@npcsamara.ru

Abstract. The oil production process is often accompanied by various failures at oil production facilities, which leads to serious economic losses. Failures in oil production systems not only increase repair and maintenance costs, but also lead to loss of productivity, which

has a negative impact on the economic efficiency of projects. A pipeline failure is considered to be its complete or partial shutdown due to a violation of its tightness or tightness of the shut-off valves, or due to blockage of the flow section. The most common causes of complications in oil production are: corrosion of oil and gas equipment, formation of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) and inorganic salt deposits on the working surface of oil and gas equipment. There are a large number of methods aimed at preventing each of the previously mentioned complicating factors. It is noteworthy that the use of protective coatings can be a measure of prevention of corrosion processes, ARPD, and inorganic salt deposits. This article will review the literature, which will consider what properties, composition and structure protective coatings should have to prevent corrosion, ARPD and salt deposits, as well as what testing methods can be used to evaluate the ability of a protective coating to prevent these complicating factors.

Keywords: protective coatings, types of coatings, corrosion, asphalt-resin-paraffin deposits, salt deposits, coating testing methods

For citation: Yudin P.E. Functional coatings of submersible oilfield equipment for protection against corrosion, asphalt, resin, paraffin and salt deposits: Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):58–74.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-58-74>

Введение

Месторождения нефти и газа постепенно вступают в позднюю стадию разработки, что сопровождается увеличением сложности эксплуатационных процессов [1; 2]. На этом этапе существенно возрастают риски отказов оборудования, что связано с рядом факторов, характерных для данной стадии жизненного цикла месторождения. На нефтепромыслах существует целый ряд осложняющих факторов, действующих совместно и взаимозависимо. Тем не менее на каждой скважине выделяется один доминирующий тип осложнения – причина большинства отказов. Распределение так называемого осложненного фонда скважин различных добывающих компаний по основному типу осложнения интересно и показательно для понимания масштабов и реального распространения коррозионной проблемы в отрасли.

Структура осложненного фонда скважин в ООО «РН-Пурнефтегаз» включает в себя всего 18 % скважин, склонных к выпадению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), 13 % скважин, где причинами отказов служат солеотложения, и лишь 6 % скважин, у которых причиной осложнений является коррозия. Важно отметить, что число отказов, связанных с коррозией, резко снизилось лишь после внедрения труб в коррозионно-стойком исполнении, но все равно осталось высоким [3]. В структуре осложненного фонда скважин ОАО «Удмуртнефть» доля объектов, у которых коррозия является причиной отказов, составляет 39 % [4]. Также значительное число (26 %) скважин ОАО «Удмуртнефть» осложнено асфальтосмолопарафиновыми отложениями, для 1 % скважин характерно образование неорганических солеотложений [4]. К началу 2022 г. в осложненный фонд ПАО «Лукойл» входили 14 271 скважина, или 45 % всех действующих объектов механизированной добычи [5]. Структура осложненного фонда ПАО «Лукойл» включает в себя 74,8 % объектов, осложненных АСПО, 9,5 % объектов, где причи-

ной отказов является коррозия, 3,8 % объектов, где добыча осложнена образованием неорганических солеотложений [5].

Коррозия – фундаментальная проблема любой отрасли, имеющей дело с химически активными средами. Ущерб и вред от нее в нефтегазодобыче заключаются в безвозвратной потере металла труб [6], затратах на замену оборудования, недополученной прибыли из-за простоя скважины во время ремонта, а также расходах на ликвидацию последствий аварий и обслуживание при наличии систем коррозионной защиты. Все это увеличивает себестоимость продукции и снижает рентабельность промысла.

Во всем мире коррозия приводит к колоссальным прямым и косвенным убыткам [7–9]. В России ежегодные потери металла по причине коррозии достигают 12 % общей массы металлофонда страны, что эквивалентно аналогичной доле от всего объема ежегодно выплавляемой стали. Около 10 млн т из 70 млн т ежегодного объема производства уходят на коррозионные потери, что в денежном эквиваленте составляет 8 млрд долл. США. На замену трубопроводов различного назначения по всей стране ежегодно расходуется 400–500 тыс. т стали [6].

Не менее значимыми являются осложнения, связанные с образованием АСПО [10–13] и отложений неорганических солей, которые приводят к частичной или полной закупорке внутреннего сечения труб, снижению дебита или прекращению добычи нефти [14–16].

Наиболее эффективным решением для борьбы с данными видами осложнений на сегодняшний день является применение различных функциональных покрытий (полимерных, керамических и металлических) в зависимости от типа защищаемого оборудования [17].

В настоящей работе будет проведен обзор применения различных функциональных покрытий нефтегазового оборудования, направленных на противодействие осложняющим факторам.

Функциональные внутренние покрытия насосно-компрессорных труб

Насосно-компрессорные трубы (НКТ) относятся к основным элементам нефтепогружного оборудования, подверженным коррозии, АСПО и солеотложениям на внутренней поверхности, контактирующей с добываемой средой. Корпуса погружных электродвигателей (ПЭД) и электроцентробежных насосов (ЭЦН) подвергаются воздействию добываемых сред с наружной поверхности. Следует отметить, что возможны случаи контакта среды с наружной поверхностью и НКТ, но, с одной стороны, они редки, а с другой – единственным способом защиты от коррозии в таком случае является применение легированных коррозионно-стойких сталей.

Сложившейся классификации способов антикоррозионной защиты внутренней поверхности НКТ не существует. Поэтому автором предложена классификация (рис. 1), которая обобщает различные подходы – от традиционного легирования стали до создания дуплексных покрытий [18; 19], совмещающих протекторные и барьерные свойства.

Насосно-компрессорные трубы из аустенитных сталей не производятся по причине крайней высокой стоимости при относительно низких прочностных свойствах [20]. Данный класс сталей нашел свое применение для производства лайнера (внутренней тонкостенной металлической трубы) в биметаллических трубах [21]. Монтаж лайнера в промысловых и насосно-компрессорных трубах может происходить несколькими способами, однако в настоящее время в России внедрено два [22–24]. В обоих случаях на первом этапе в НКТ вставляется

лейнер, диаметр которого меньше внутреннего диаметра НКТ. Крепление лайнера осуществляется за счет механического натяга путем раскатки роликом [25] или гидравлическим методом [26]. В обоих случаях зазор между лайнером и НКТ отсутствует, а возникающий натяг гарантирует стабильное положение лайнера при любых допустимых эксплуатационных нагрузках. В трубах большого диаметра (для магистральных нефте- и газопроводов) применяется металлургический способ, и между металлами образуется диффузионная переходная зона.

Для описанной технологии могут использоваться аустенитные стали различного химического состава. Наиболее распространены стали типа AISI 304 (как самые дешевые для этого класса), однако их антикоррозионных свойств бывает недостаточно для высокоминерализованных сред. В таких случаях требуется применение более легированных сталей типа AISI 316, 316L или 825.

Преимущества данной технологии заключаются в следующем: у НКТ с лайнерами невысокая стоимость по сравнению с трубами, изготовленными полностью из материала лайнера; за счет подбора материала лайнера можно добиться практически абсолютной коррозионной стойкости; отсутствуют ограничения по температурам эксплуатации, характерные для полимерных покрытий. Недостатки данной технологии: высокая стоимость по сравнению с трубами из низколегированных сталей; низкая эффективность технологии в случае неправильного подбора материала лайнера; отсутствие надежных способов защиты межшипельного пространства муфт на концах труб; увеличение массы колонны НКТ на 8–11 %.

Отдельно стоит отметить риски появления питтинговой коррозии аустенитных сталей в средах с



Рис. 1. Классификация методов борьбы с коррозией внутренней поверхности насосно-компрессорных труб

Fig. 1. Classification of methods for combating corrosion on the inner surface of tubing strings

высоким содержанием иона Cl⁻. На рис. 2 представлен пример эксплуатации трубчатого изделия из стали AISI 316 в составе трубопровода, транспортирующего морскую воду. Скорость коррозии изделия составила 12,8 мм/год. Это обстоятельство наиболее вероятно при выделении β-фазы (например, при холодных пластических деформациях). Перед эксплуатацией в таких средах обязательно проведение теста на стойкость к питтинговой коррозии в растворе треххлористого железа по ГОСТ 9.912-89.

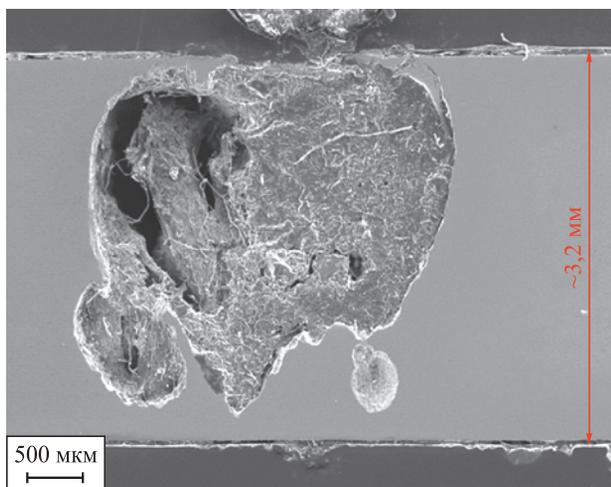
Биметаллические трубы с внутренним лейнером можно отнести к трубам со специфическим покрытием – в виде лейнера, по механизму создания барьера они весьма схожи, поэтому требования к ним и к трубам с обычными покрытиями близки. На основании обобщения данных по коррозии сталей лейнера, технологии их производства и эксплуатации, под руководством автора был разработан ГОСТ 70926-2023 «Трубы насосно-компрессорные с внутренним лейнером. Технические условия». Трубы, изготовленные в соответствии с этим стандартом, безаварийно эксплуатируются на территории РФ более 3 лет (эксплуатация началась до официального опубликования ГОСТ 70926-2023 после завершения НИОКР, на основе которых он был разработан). Мониторинг их состояния показывает отсутствие коррозионного повреждения лейнера. Срок службы таких труб будет ограничиваться уменьшением их длины при повторной нарезке резьбы, коррозией внешней стороны трубы и механическими повреждениями.

Наиболее распространенные коррозионно-стойкие стали легированы хромом с концентрацией 13 % и более. Согласно правилу Шеффлера, механизм их защиты связан с образованием пассивирующей пленки в виде оксида хрома на поверхности, которая не подвержена взаимодействию с коррозионно-активными газами, растворенными в добываемом флюиде. Традиционно, трубы из стали класса Ст13 являются эталоном коррозионной стойкости, а их активное внедрение ограничивается высокой стоимостью. Однако существуют факторы, которые значительно снижают ресурс таких труб и приводят к преждевременному выходу их из строя, – все они связаны с разрушением пассивирующего слоя. Поскольку в добываемом флюиде отсутствует кислород, перепассивация невозможна. К ограничениям, накладываемым на эксплуатацию труб класса Ст13, можно отнести следующие: кислотные обработки, механический (в том числе эрозионный) износ поверхности, нарушение изоляции кабеля. При наличии сероводорода в скважине и кислотных обработок возможно появление механизма сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН) [27; 28], характерного для низколегированных сталей с твердостью выше 22 HRC.

Термин «сталь с повышенной коррозионной стойкостью» придуман в РФ в середине 2000-х годов. К такому классу относят стали, легированные 0,5–1,0 % Cr, в их состав, часто вводят ниобий или ванадий для измельчения зерна, а также медь. Однако по классификации ГОСТ 5272-50 такие стали относятся к низколегированным и не являются коррозионно-стойкими (следует отметить, что в более поздней и актуальной редакции ГОСТ 5272-68 шкала коррозионной стойкости отсутствует, однако упоминаемый термин «сталь повышенной коррозионной стойкости» в других нормативных документах нет). Опыт их внедрения не однозначен и с учетом относительно высокой стоимости не является оптимальным [29].

Оптимальным решением по защите внутренней поверхности насосно-компрессорных труб от осложняющих факторов является использование различных функциональных покрытий [17; 30; 31]. Несмотря на широкое многообразие их видов, на практике применяются только силикатно-эмалевые (СЭП), полимерные, дуплексные (интерметаллидный слой + слой полимера) покрытия.

Силикатно-эмалевые покрытия представляют собой слой, сформированный из шликера на основе фритт марок МК-5 и МК-5У состава, мас. %: 0,5–3,5 Al₂O₃; 10,0–16,0 B₂O₃; 8,0–16,0 Na₂O; 0,5–5,0 K₂O; 2,0–5,0 Li₂O; 2,0–8,0 CaO; 0,1–1,0 MgO; 3,0–6,0 TiO₂; 0,5–5,0 MnO₂; 0,3–2,0 NiO; 0,2–2,0 CuO; 0,3–1,5 CoO; 0,1–1,5 Fe₂O₃; 0,5–4,0 F (сверх 100 %). Нанесение может быть жидким или порошко-



C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	Mo
0,03	0,51	1,77	16,8	9,19	0,05	0,01	0,43	1,80

Рис. 2. Продольное сечение стенки трубчатого изделия из стали AISI 316 после 3 месяцев эксплуатации в составе трубопровода морской воды

Fig. 2. Longitudinal section of the tubular component wall made of AISI 316 steel after 3 months of operation as part of a seawater pipeline

вым с последующим запеканием при температуре $t = 850 \div 950$ °С. В ходе запекания образуется газ, который при остывании приводит к образованию пористости, часто имеющей сквозной характер.

Несмотря на превосходную стойкость к образованию АСПО, насосно-компрессорные трубы с СЭП все меньше применяются в нефтегазовой отрасли, и на 2024 г. их объем не превышает нескольких тысяч тонн. Это связано с существенными ограничениями:

- наличие сквозной пористости при использовании однослойных покрытий (рис. 3), которая приводит к интенсивной язвенной коррозии под порой;
- высокая хрупкость, которая требует ограничений по механическим воздействиям на НКТ и по моменту затяжки резьбы, в противном случае происходит осыпание эмали в ниппельной части на концах трубы;
- наличие термоотверждения при $t = 850 \div 950$ °С, что делает невозможным применение стальных труб в термообработанном состоянии, которое ухудшается при такой высокой температуре;
- более высокая, по сравнению с полимерными покрытиями, стоимость, что обусловлено, в первую очередь, необходимостью высокотемпературного нагрева.

Совершенствование полимерных покрытий и, в первую очередь, создание многофункциональных покрытий, сочетающих в себе антикоррозионные свойства и способность противостоять образованию АСПО, сводят на нет преимущества НКТ с СЭП.

В настоящее время основной способ защиты от осложняющих факторов внутренней поверхности НКТ – использование полимерных покрытий [32–35]. Активное внедрение данного метода началось в начале 2000-х годов с появлением производителей «MajorPack» и «Hilong», хотя до этого на территории

РФ было несколько производственных линий, но активного применения их продукция не находила. На заре развития использовались различные виды пленкообразующих покрытий, например покрытие «PolyPlex» на полиуретановой основе, однако оно показывало крайне низкие наработки (как правило, менее 30 сут), и от него в отрасли быстро отказались.

Полимерные покрытия обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами защиты от воздействия осложняющих факторов: увеличение срока службы оборудования и трубопроводов (защита от коррозии и износа позволяет значительно продлить срок службы оборудования и снизить затраты на его ремонт и замену); уменьшение затрат на техническое обслуживание (полимерные покрытия снижают потребность в частом техническом обслуживании и ремонте оборудования); повышение эффективности добычи и транспортировки нефти (снижение трения, предотвращение отложений (АСПО, неорганических солейотложений) и улучшение теплоизоляции позволяют повысить эффективность работы системы); снижение рисков аварий (защита от коррозии и износа помогает предотвратить аварии, связанные с разрушением оборудования); экономия финансовых ресурсов (за счет увеличения срока службы оборудования и уменьшения затрат на его обслуживание и ремонт); сокращение воздействия на окружающую среду (снижение количества выбросов и утечек благодаря защите от коррозии и поврежденной оборудования) [36; 37].

Классификация покрытий, применяемых для защиты внутренней поверхности НКТ, представлена на рис. 4.

Существуют различные способы нанесения внутренних полимерных покрытий, но наиболее распространенными являются безвоздушное напыление и электростатическое нанесение. Первый из них представляет собой процесс нанесения жидких покрытий на поверхность без использования воздушного потока. Вместо этого применяется высокое давление, которое заставляет материал распыляться мелкими каплями и равномерно покрывать поверхность. Этот метод обеспечивает более высокую эффективность и качество нанесения по сравнению с классическим воздушным нанесением и дает возможность получения высоковязких покрытий со 100 %-ным сухим остатком. Второй способ заключается в нанесении слоя порошкового полимера на поверхность изделия с использованием электростатического поля. В этом процессе полимерные частицы заряжаются и притягиваются к поверхности изделия со сбалансированным электрическим зарядом, образуя равномерное и прочное покрытие [38].

Сначала эффективность внедрения внутренних покрытий вызвала сомнения, поскольку в качестве

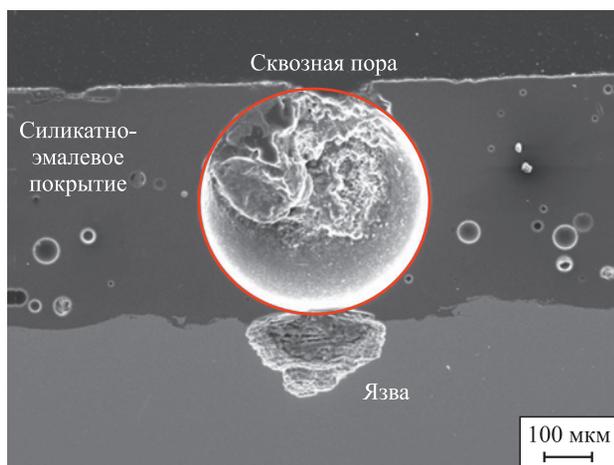


Рис. 3. Образование язвы по механизму углекислотной коррозии в силикатно-эмалевом покрытии

Fig. 3. Formation of pitting corrosion through the mechanism of carbon dioxide corrosion in a silicate-enamel coating

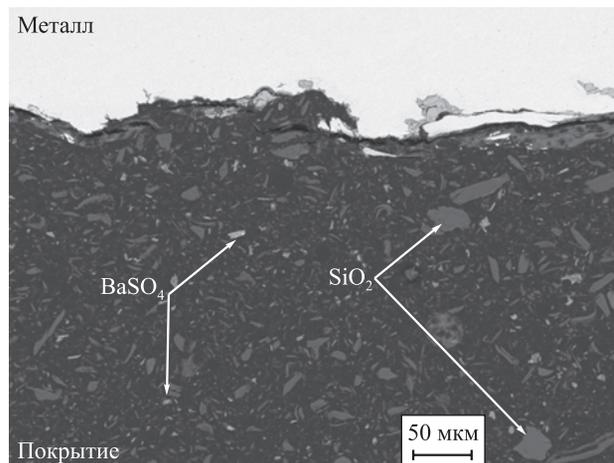


Рис. 5. Структура типичного жидкого нетермоотверждаемого внутреннего эпоксидного покрытия нефтепроводной трубы

Fig. 5. Structure of a typical liquid non-thermosetting internal epoxy coating for an oil pipeline

Рис. 4. Классификация полимерных покрытий, применяющихся для защиты внутренней поверхности НКТ

Fig. 4. Classification of polymer coatings used to protect the inner surface of tubing

покрытия применялись эпоксидные смолы холодного отверждения, созданные на основе «Бисфенол А» и эпоксиповолачной смолы в соотношении ~2:1 (рис. 5). Наполнителями и пигментами в большинстве случаев служили микробарит ($BaSO_4$),

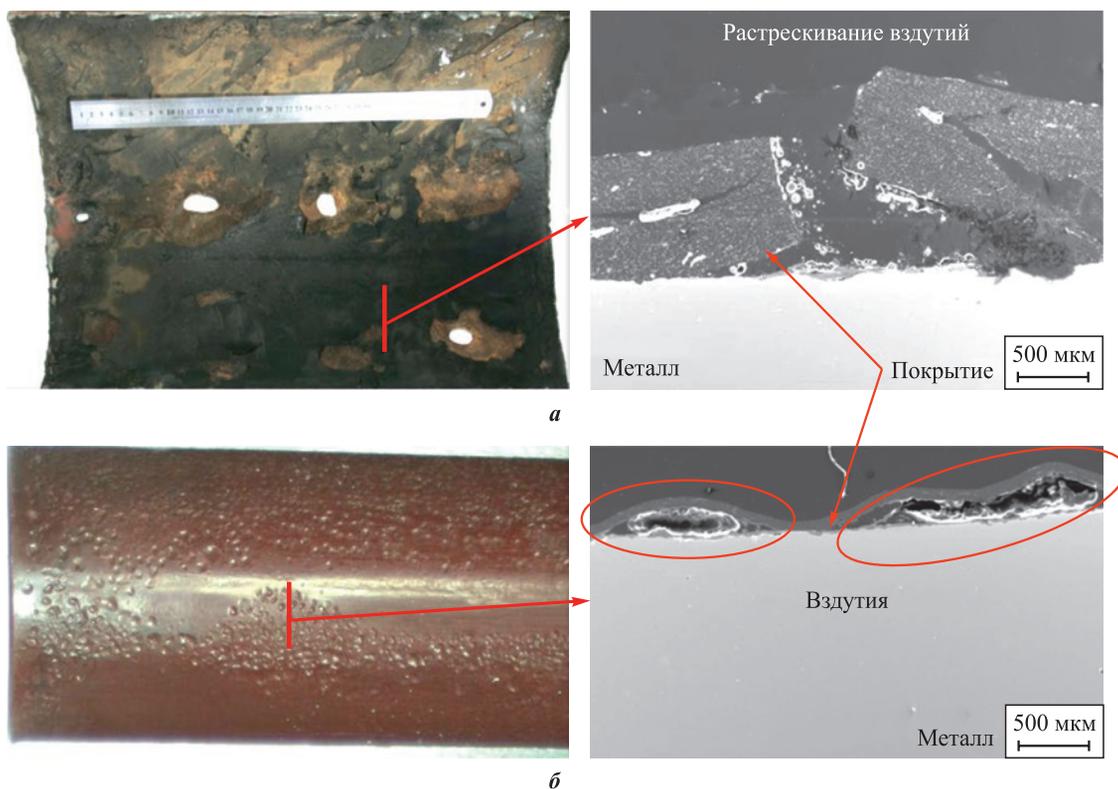


Рис. 6. Разрушение жидких нетермоотверждаемых внутренних эпоксидных покрытий, эксплуатировавшихся в составе нефтесборного коллектора $\varnothing 426 \times 8$ мм Мамонтовского месторождения (а) и добывающей скважины НКТ $\varnothing 73 \times 5,5$ мм Крапивинского месторождения (б)

Fig. 6. Degradation of liquid non-thermosetting internal epoxy coatings used in $\varnothing 426 \times 8$ mm oil collection manifold at the Mamontovskoe field (a) and $\varnothing 73 \times 5.5$ mm production tubing at the Krapivinskoe field (b)

аэросил – пирогенный диоксид кремния (SiO_2), диоксид титана (TiO_2), тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), концентрации которых могут варьироваться в зависимости от рецептур, но общий коэффициент наполнения не превышает 50 %. Такие покрытия имеют невысокую (как правило, менее 60 °С) температуру стеклования, обладают ограниченной химической стойкостью и температурой эксплуатации. Их наносят с помощью аппаратов раздельного безвоздушного нанесения.

Разрушение труб с описанным выше типом покрытий (рис. 6), на основании более 40 экспертных исследований, проведенных под руководством автора, свидетельствует о низких барьерных свойствах покрытий. Нарботки до появления вздутий и отслоений, как правило, не превышают 2–3 лет для промышленных трубопроводов, а применение покрытий для защиты НКТ возможно только при невысоких (до 40 °С) температурах и осложнении лишь АСПО – и даже в таких условиях наработки редко превышают 1 год.

Жидкое термоотверждаемое эпоксиноволачное покрытие (его структура показана на рис. 7) отличается концентрацией новолачной смолы (соотношение эпоксиноволачной смолы и смолы на основе «Бисфенола А» составляет $\geq 1:1$), а также наличием в составе реактивного разбавителя, который снижает вязкость эпоксидных композиций, облегчая их переработку, при этом участвуя в реакции отверждения и становясь частью полимерной матрицы. Технология нанесения аналогична неотверждаемым жидким эпоксидным покрытиям, за исключением

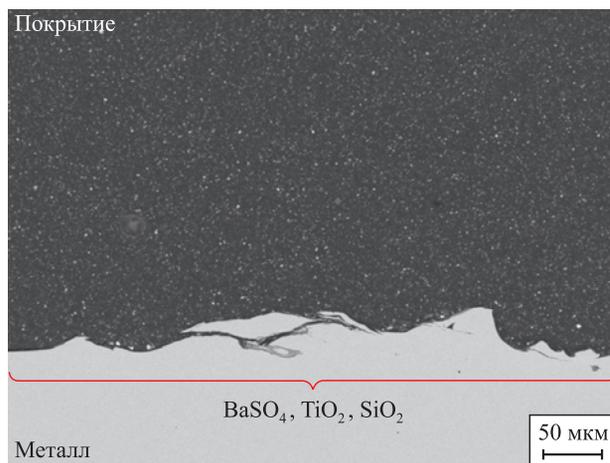


Рис. 7. Структура типичного жидкого термоотверждаемого внутреннего эпоксидного покрытия нефтепроводной трубы

Fig. 7. Structure of a typical liquid thermosetting internal epoxy coating for an oil pipeline

необходимости изотермической выдержки при температуре 180–200 °С не менее 20 мин.

Данный тип покрытия является наиболее распространенным для защиты НКТ, поскольку обеспечивает требуемые свойства при относительно небольших толщинах (~150 мкм), позволяет формировать двухслойные покрытия, для которых возможны операции оптимизации рецептур на небольших производственных площадках. Объем применения данных типов покрытий в отрасли можно оценить в 85–90 %.

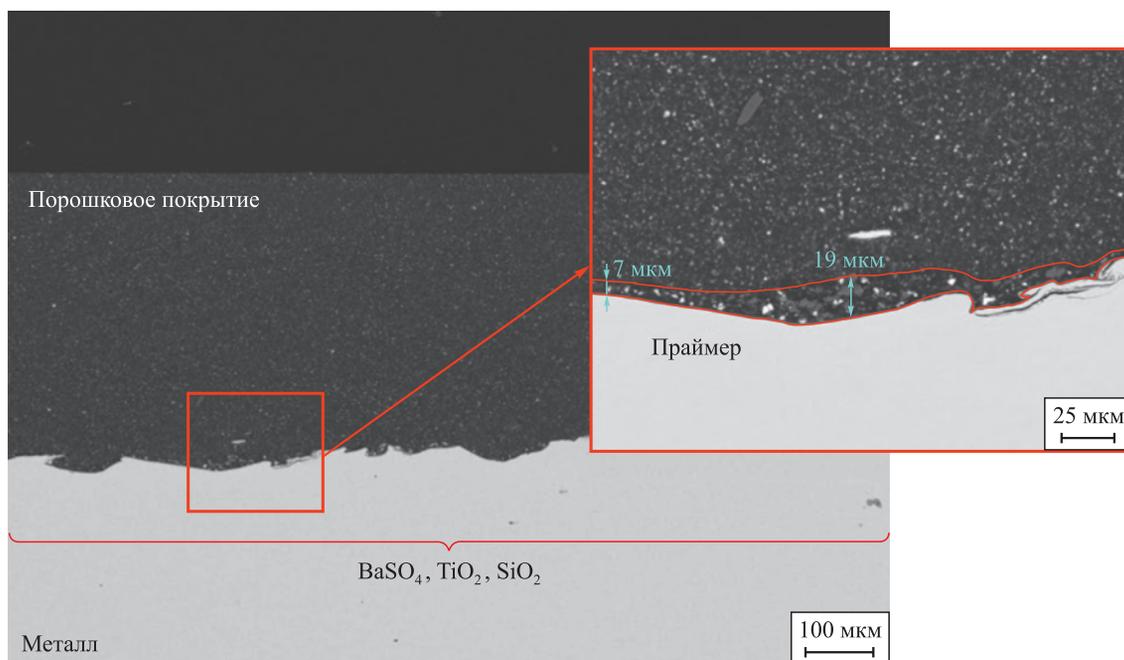


Рис. 8. Структура типичного двухслойного порошкового покрытия с эпоксифенольным праймером

Fig. 8. Structure of a typical two-layer powder coating with an epoxy-phenolic primer

В последние три года все большее внедрение находят двухслойные порошковые покрытия, состоящие из слоя праймера толщиной 5–40 мкм и слоя толщиной ≥ 350 мкм, сформированного из порошкового композиционного материала (рис. 8). Праймер представляет собой лакокрасочный материал, состоящий из смеси высокомолекулярной эпоксидной и фенолформальдегидной смол, бутилцеллозольва, толуола и, в большинстве случаев, железнооксидного пигмента (который активно вступает в реакцию с сероводородом в процессе эксплуатации или испытаний). Порошковое покрытие наносится электростатическим методом на подогретую до температуры 160–200 °С поверхность. Его состав представлен высокомолекулярной эпоксидной смолой и большим (до 70 %) количеством наполнителей (при этом состав наполнителей аналогичен описанным выше). Данная технология более технологична, так как при нанесении отсутствует испарение растворителей, и в большинстве стран является единственно допустимой, поскольку наносит значительно меньший вред работникам производств.

Сочетание высоких барьерных свойств, низкой, по сравнению с другими способами защиты, стоимости, высокой технологичности и ремонтпригодности, возможность применения многофункциональных покрытий делают данную технологию безусловным лидером. Объем производства НКТ с внутренними функциональными покрытиями к концу 2024 г. превышает 100 тыс. т (из расчета массы НКТ $\varnothing 73 \times 5,5$ мм) и продолжает расти на 8–12 % в год.

Относительно новым технологическим решением является использование дуплексных покрытий, в которых первый слой представлен термодиффузионным цинком (ТДЦ) с образованием интерметал-

лидов Fe–Zn, а последующие – полимером (может быть один или несколько полимерных слоев) [39]. Такие покрытия обладают большей коррозионной стойкостью в сероводородсодержащих средах, что демонстрирует опыт с экспозицией в лабораторном автоклаве в течение 2352 ч (стандартное время испытания по ГОСТ 58346-2019 составляет 240 ч). Суть эксперимента заключалась в выдержке образцов с двумя типами покрытий в автоклаве с парциальным давлением газов (H_2S – 1 МПа, N_2 – 9 МПа) и температурой 80 °С. На трубе без слоя ТДЦ наблюдалось появление сульфида железа на границе металл–покрытие, на трубе с дуплексным покрытием продукты коррозии отсутствовали (рис. 9). Следует отметить, что автоклавные методы, которые легли в основу вышеописанного эксперимента и ГОСТ 58346-2019, базируются на работах [40; 41]. Повсеместное внедрение автоклавных методов контроля привело к существенной наработке труб с внутренними покрытиями (ВП) – точные статистические данные в открытом доступе не публикуются, но по данным, доступным автору, средняя наработка выросла с 418 до 786 сут. Еще одним плюсом применения НКТ с дуплексными покрытиями является частичная защита от коррозии наружной поверхности. Основным минусом, ограничивающим повсеместное внедрение данной технологии, – высокая стоимость по сравнению с трубой с аналогичным полимерным покрытием.

Трендом развития использования НКТ с внутренним покрытием является создание многофункциональных покрытий, сочетающих в себе антикоррозионные и противобразивные свойства, способность противостоять отложению АСПО и неорганических солей [42–45]. До недавнего времени активное совершенствование рецептур покрытий и технологий их нанесения (например, внедрение нетепловой СВЧ-обработки [46]) ограничивалось отсутствием лабораторных методов испытаний. Выводы о применимости каждого покрытия делались посредством опытно-промышленных испытаний (ОПИ), продолжительность которых, как правило, составляет 1 год.

Для решения задачи моделирования процесса выпадения АСПО в стендовых условиях под руководством автора были разработаны и изготовлены два циркуляционных стенда [47; 48]. В качестве испытательной среды используется нефтяная эмульсия, отобранная со скважин, осложненных АСПО, дополнительно обогащенная отложениями, полученными в процессе очистки. Конструкция обоих стендов позволяет варьировать состав испытательной среды, скорость потока, температуру среды и наружной поверхности образца (за счет разницы температур на внутренней поверхности серийных НКТ, применяемых в качестве образцов, формируется слой

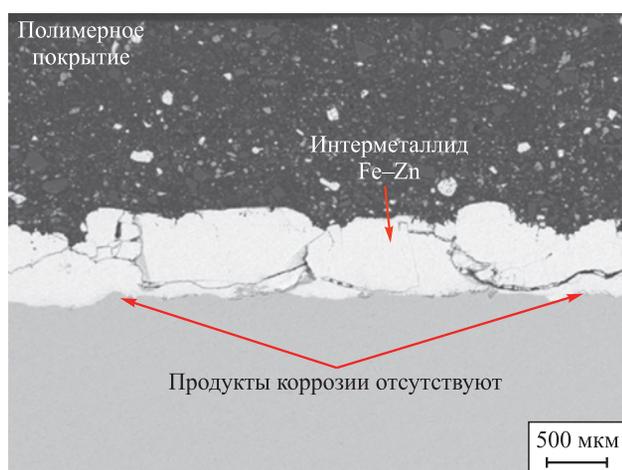


Рис. 9. Состояние поверхности «металл–интерметаллидный слой (Fe–Zn)» после автоклавного теста в течение 2352 ч

Fig. 9. Surface condition of the metal–intermetallic layer (Fe–Zn) after an autoclave test for 2352 h

отложений). Возможности стенда перекрывают все виды скважин, от малодебитных до высокодебитных, с различными температурными режимами добычи и выпадения АСПО.

В ходе исследований установлено, что такие свойства поверхностей, как шероховатость, адгезия парафина к сухой поверхности, угол смачивания сухой поверхности дистиллированной водой, не позволяют достоверно оценить способность поверхности противостоять отложению АСПО. Лабораторный метод определения краевого угла смачивания по растеканию капли нефти в воде на поверхности покрытия показывает наибольшую сходимость с результатами стендовых испытаний [49]. Наилучшие результаты защиты от АСПО демонстрируют гидрофильные поверхности, которые плохо сопротивляются коррозионным воздействиям, по этой причине необходимо использовать либо многофункциональные покрытия, либо двухслойные системы.

Эксперимент позволил установить зависимость количества отложившихся АСПО от скорости потока (числа Рейнольдса), а также сделать ранжирование покрытий по способности противостоять АСПО: силикатно-эмалевое покрытие → полимерные покрытия → стальной образец без покрытия (рис. 10). Полученные результаты коррелируют с данными ОПИ и эксплуатации данных типов покрытий на различных месторождениях.

Еще одной важной вехой в расширении области внедрения функциональных полимерных покрытий являлась разработка стенда (патент № RU2825169C1) и методики оценки эффективности покрытий противостоять образованию неорганических солей [50]. Задачей стендовых испытаний было выявить покрытие, которое наиболее устойчиво к солеотложению в условиях нефтедобывающих скважин. Критерием

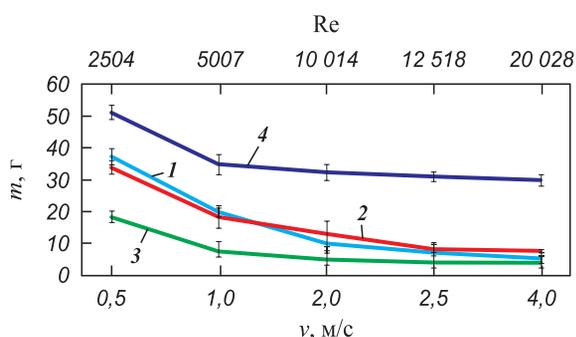


Рис. 10. Зависимость массы выпадения АСПО от скорости потока нефтяной среды на различных поверхностях

1 – ГИОТЭК 110М, 2 – MPLAG17,
3 – силикатно-эмалевое МК-5, 4 – без покрытия

Fig. 10. Dependence of asphaltene-resin-paraffin deposit mass on the flow rate of the oil medium on various surfaces

1 – GIOTEK 110M, 2 – MPLAG17,
3 – silicate enamel MK-5, 4 – uncoated

оценки стойкости покрытий к процессам солеотложения является масса неорганических солей, образованных на внешних поверхностях цилиндрических образцов, а также толщина образованного слоя неорганических солей.

Результаты стендовых испытаний покрытий на стойкость к солеотложениям гипсового (CaSO_4) типа с примесями галита (NaCl) были опубликованы в работе [51]. Выявлено, что ни одна из испытанных марок защитных покрытий не способна полностью предотвратить процесс образования гипсовых солеотложений с примесями галита на своей поверхности. Также в работе [51] был сделан вывод о том, что адгезионная прочность «солеотложение–покрытие» не оказывает решающего значения на антисолевые свойства защитного покрытия. Было показано, что солеотложения способны формироваться даже на поверхностях, с которыми адгезионная прочность взаимодействия минимальна. Солеотложения способны формировать цельные структуры, практически не взаимодействуя при этом с поверхностью. Результаты стендовых испытаний [51] были сопоставлены в работе [52] со значениями параметра шероховатости испытанных защитных покрытий для оценки влияния шероховатости покрытий на образование солеотложений на их поверхности. Выявлена некоторая корреляция между показателем шероховатости покрытия и массой образовавшегося на нем слоя солеотложения. На стальном образце с наибольшей шероховатостью наблюдался максимальный прирост массы слоя солеотложений, сформированного в ходе проведения динамических испытаний. При этом зависимость между показателем шероховатости и массой слоя солеотложений не является строго линейной [52].

Ввиду того, что в результате исследования [51], так же как и в работе [53], были сделаны выводы о том, что ни одно из изученных покрытий не способно полностью предотвратить солеобразование на своей поверхности, дальнейшие исследования были направлены на оценку комплексного применения покрытий с другими методами профилактики. В работе [54] были проведены лабораторные стендовые динамические испытания для оценки возможности комплексного использования внутренних защитных покрытий НКТ и ингибиторов солеотложения. Выявлено, что эффект от такого комплексного применения может проявляться следующим образом:

- на покрытиях образуется меньшее количество центров кристаллизации неорганических солеотложений по сравнению со стальной поверхностью;

- в процессе испытаний (дозировка ингибиторов солеотложения – 200 г/м^3) происходит срыв образующихся солеотложений с образцов защитных покрытий [54].

Покрытие корпусов ПЭД и ЭЦН

Для уменьшения коррозионного воздействия и увеличения ресурса погружных электродвигателей (ПЭД) и электроцентробежных насосов (ЭЦН) (далее речь будет идти только по ПЭД, но подразумевается, что все выводы к корпусам ЭЦН также применимы) используются различные способы защиты от коррозии. Для корпусов ПЭД наиболее простым и экономичным способом увеличения их ресурса при снижении воздействия агрессивных факторов в промышленных условиях является применение металлизационных покрытий, для нанесения которых наибольшее распространение получили методы электродуговой металлизации (ЭДМ) и высокоскоростного газоплазменного напыления (ВСГПН) [55–60].

Под руководством автора был проведен анализ причин разрушения корпусов установок ЭЦН и ПЭД, эксплуатировавшихся в 4-х нефтедобывающих регионах с различными видами осложнений. В результате установлено, что коррозия корпуса ПЭД является самой распространенной причиной отказа [61–63]. Исследование корпусов ПЭД с металлизационным покрытием, нанесенным по технологиям, внедренным на трубных базах, после эксплуатации позво-

лило выделить основные причины разрушения: механические повреждения, абразивный износ покрытия, его низкие барьерные свойства, несовершенства технологии нанесения покрытия (рис. 11). Также выявлены случаи, когда одновременно присутствует несколько негативных факторов, и выявить доминирующий механизм разрушения невозможно. Часто негативные факторы приводят к синергетическому эффекту – например, одновременное присутствие коррозионно-активной среды и абразивных частиц обуславливает коррозионно-эрозионный износ, скорость которого в разы выше коррозионного или эрозионного разрушения [61].

Задача, которую необходимо было решить для обеспечения должной эксплуатационной надежности корпусов ПЭД, заключалась в разработке методик, имитирующих воздействие основных осложняющих факторов, и проведении лабораторных испытаний различных типов металлизационных покрытий. Полученные результаты, обобщенные в [61], свидетельствуют о возможности корректного моделирования разрушающего воздействия основных осложняющих факторов на основе проведения автоклавных испытаний в H_2S - и CO_2 -содержащих средах [64; 65]. Для определения стойкости металлизационного

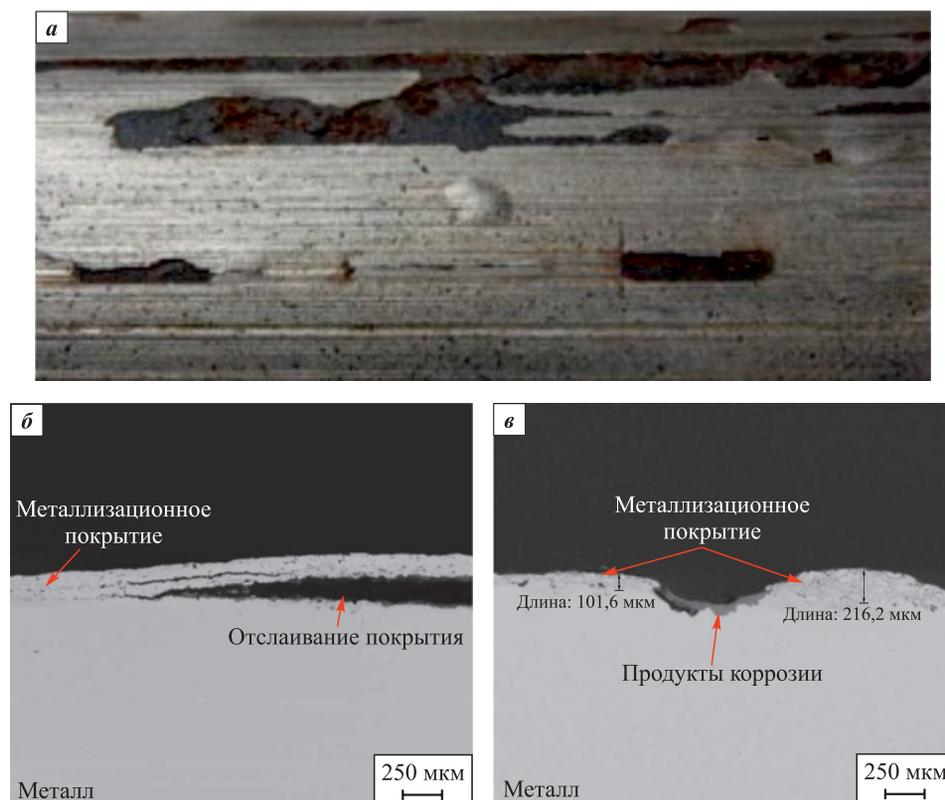


Рис. 11. Внешний вид корпуса ПЭД с отслоениями и вздутиями металлизационного покрытия (а); разрушение в виде вздутия покрытия (б); образование продуктов коррозии в месте локального повреждения покрытия (в)

Fig. 11. External view of the SEM housing with peeling and blistering of the metallization coating (a); destruction in the form of swelling of the coating (б); formation of corrosion products at the site of local damage to the coating (в)

покрытия к коррозионному воздействию среды требуется его выдержка в автоклаве в течение 240 ч. Как правило, в испытаниях используется совместное воздействие агрессивных газов (CO_2 , H_2S). Для выявления степени коррозионного воздействия компонентов системы возможно проведение испытаний в средах, насыщенных только углекислым газом или сероводородом. Для исключения декомпрессионного воздействия сброс давления должен осуществляться не менее 10 мин [64].

Базовым методом нанесения была выбрана электродуговая металлизация благодаря высокой производительности процесса и мобильности оборудования. Были нанесены ЭДМ-покрытия из нержавеющей стали на основе железа и никеля с целевой толщиной 350–500 мкм. Химический состав металлизационных покрытий включал различные элементы в определенных соотношениях, мас. %:

– Cr ~ 6,6÷14,5; Ni ~ 4,4÷8,4; Mo ~ 2,5; Si ~ 2,0÷3,7;

Fe – основа;

– Cr ~ 13,0÷16,0; Ni ~ 7,3÷9,8; Mo ~ 3,5; Si ~ 2,9÷3,7;

Al ~ 1,0; Fe – основа;

– Cr ~ 17,7÷18,6; Ni ~ 8,5÷8,9; Ti ~ 0,6; Si ~ 0,5÷0,7;

Fe – основа.

Физико-механические свойства ЭДМ-покрытий находятся на низком уровне вследствие значительной пористости и оксидных прослоек между частицами. Металлизационные покрытия в чистом виде (без дополнительной пропитки или внешнего полимерного слоя) с применением проволок на основе железа (рис. 12, а) оказались не стойкими к коррозионным средам. При использовании проволоки на основе никеля (рис. 12, б) наблюдалась стойкость в кислой среде при недостаточной стойкости к средам, насыщенным CO_2 и H_2S , что говорит о неспособности обеспечить длительный защитный эффект. С целью снижения окисления частиц в процессе распыления была применена защитная атмосфера аргона (рис. 12, в и г). Получено повышение физико-механических свойств на 55 % по сравнению с аналогичной технологией и материалами, наносившимися на воздухе, при этом коррозионная стойкость осталась на неудовлетворительном уровне [66].

С целью герметизации пор покрытия используют пропиточные составы [67; 68]. В ходе исследования были применены пропиточные материалы на полимерной основе (эпоксидно-фенольная, акриловая, политетрафторэтиленовая) толщиной 70–150 мкм. Нанесение пропиточных составов показало повышение коррозионной стойкости относительно металлизационного слоя, однако на покрытии на основе железа даже небольшие повреждения пропитки приводят к его быстрому разрушению. Таким образом, использование покрытий из проволок на основе железа с пропиткой нецелесообразно.

Для повышения температуры факела распыления и тем самым большего расплавления частиц применяют активированную дуговую металлизацию (АДМ) в пропановоздушной среде [69]. Использование технологии АДМ с проволокой на железной основе показало улучшение физико-механических свойств покрытия (рис. 12, д). Однако в связи с горением пропановоздушной смеси в процессе нанесения в металлизационном слое также присутствуют оксидные прослойки, не стойкие к коррозионному воздействию агрессивной среды. Таким образом, применение технологии АДМ на проволоке с основой железа в чистом виде не рекомендуется. Нанесение пропитки на основе эпоксисилово-лачных смол позволило ограничить доступ коррозионной среды к материалу металлизационного слоя и тем самым предотвратить его коррозионное разрушение. Однако в области искусственного дефекта «царапина» слоя пропитки наблюдаются разрушение металлизационного слоя и образование продуктов коррозии на материале подложки.

Методом высокоскоростного газопламенного нанесения (ВСГПН) были нанесены порошковые самофлюсующиеся материалы на никелевой основе (рис. 12, е) и на основе карбидов вольфрама в кобальтовой матрице (рис. 12, ж) толщиной 300–350 мкм. Покрытия показали высокие физико-механические свойства с достаточной стойкостью в коррозионных средах. Слой ВСГПН-покрытия – более плотный, с меньшим количеством оксидных пленок между частицами, что достигается за счет большей скорости частиц и меньшего времени пребывания частиц в газовой окислительной среде, чем при нанесении ЭДМ. Применение порошковых материалов на основе карбидов вольфрама показало высокие физико-механические свойства покрытия (твердость, износостойкость), но при этом наблюдалась его высокая пористость, по которой распространяется агрессивная среда, что приводит к разрушению металла подложки.

На основании проведенных исследований приемлемые результаты получены при следующих условиях:

– металлизационный слой с проволокой на основе никеля с содержанием хрома ~18 %, молибдена ~13 %, нанесенный методом ЭДМ с последующей пропиткой эпоксисилово-лачным составом толщиной 70–150 мкм;

– металлизационный слой с порошковым самофлюсующимся материалом на основе никеля с содержанием хрома ~16 %, нанесенный методом ВСГПН.

Стоит отметить, что при равных исследованных свойствах себестоимость покрытия, нанесенного методом ВСГПН, ниже.

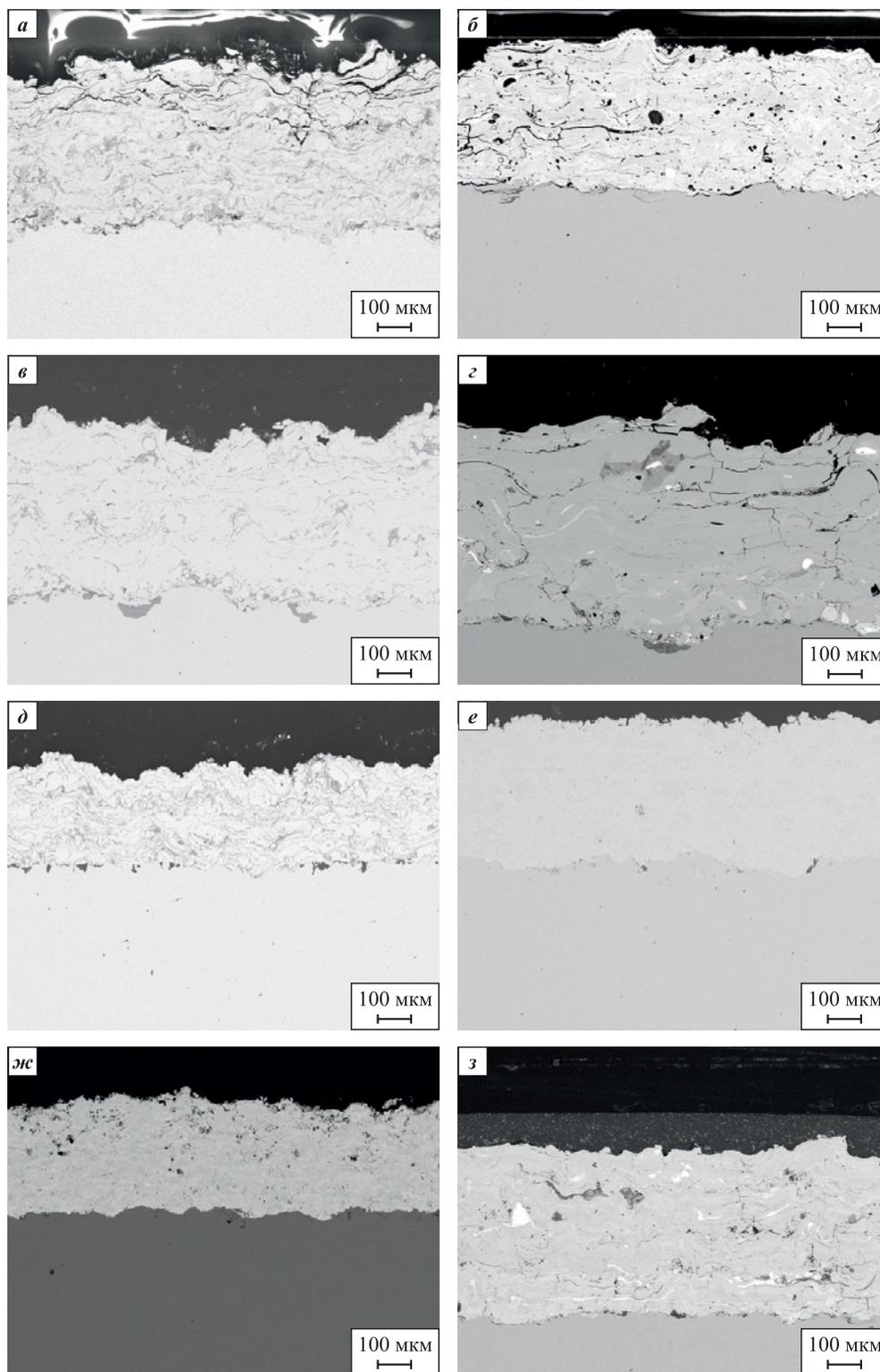


Рис. 12. Микроструктуры различных покрытий

- a* – ЭДМ, проволока на основе железа; *б* – ЭДМ, проволока на основе никеля;
- в* – ЭДМ в среде аргона, проволока на основе железа; *г* – ЭДМ в среде аргона, проволока на основе никеля;
- д* – АДМ, проволока на основе железа; *е* – ВСГПН, самофлюсующий порошок на основе никеля;
- жс* – ВСГПН, порошок на основе карбида вольфрама в кобальтовой матрице;
- з* – ЭДМ, проволока на основе никеля с пропиткой на основе эпоксिनволачной смолы

Fig. 12. Microstructure of the coating

- a* – EDM, iron-based wire; *б* – EDM, nickel-based wire; *в* – EDM in an argon environment, iron-based wire;
- г* – EDM in an argon environment, nickel-based wire; *д* – ADM, iron-based wire; *е* – VSGPN, self-fluxing nickel-based powder;
- жс* – VSGPN, tungsten carbide powder in a cobalt matrix; *з* – EDM, nickel-based wire impregnated with epoxy-novolac resin

Заключение

Внедрение антикоррозионных покрытий для защиты погружного оборудования, применяемого при добыче нефти, в первую очередь внутренней поверхности НКТ, началось в конце 1990-х годов с полимерных покрытий. Увеличение ресурса сопро-вождалось изменением состава покрытий (переход от эпоксидных смол на основе «Бисфенол А» к эпоксисилоклатным смолам) и методов их нанесения. Следствием изменения состава стало появление термического отверждения при температурах 170–200 °С. Дальнейшим этапом развития являлось создание двухслойных систем, сочетающих высокие барьерные свойства и способность противостоять отложению АСПО и неорганических солей. В настоящее время перед разработчиками лакокрасочных материалов (ЛКМ) стоит задача создания многофункциональных однослойных покрытий, сочетающих эти защитные свойства.

Параллельно совершенствовались состав и структура металлизационных покрытий. Классические покрытия, наносимые методом ЭДМ на основе железа (с учетом общей пористости до 10 % и наличия оксидных пленок по границам спекания), не обеспечивали барьерной защиты, что, в свою очередь, приводило к образованию продуктов коррозии на границе металл–покрытие и последующему быстрому разрушению. Существует два параллельных пути повышения эксплуатационной надежности таких покрытий: создание высокотемпературной полимерной пропитки для устранения пористости верхних слоев и внедрение технологии ВСГПН, обеспечивающей получение беспористых высоколегированных коррозионно-стойких покрытий. На сегодняшний день получены научные основы по применению данных методов, однако предстоит их внедрение на производственных площадках, а также работы по импортозамещению зарубежных компонентов.

Список литературы / References

1. Banerjee S. Developments and challenges of mature oil fields. *The Way Ahead*. 2013;9(3):11–13. <https://doi.org/10.2118/0313-011-TWA>
2. Abdel-Basset M., Al-Mufarej M., Al-Mutawa M., Chetri H., Anthony E., Al-Zaabi H., Bolanos N., Ruiz H., Harami K. Integrated production optimization workflow provides robust platform for significant oil gain to a mature oilfield. In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (Abu-Dhabi, UAE, 12–15 November 2018). 2018;D022S150R001. <https://doi.org/10.2118/193121-MS>
3. Стецок И.А. Анализ эффективности применения различных методов защиты ГНО скважин осложненного фонда ООО «РН-Пурнефтегаз». *Инженерная практика*. 2017;(8):40–43.
4. Stetsyuk I.A. Analysis of the effectiveness of various protection methods for CHO wells of the complicated fund of LLC “RN-Purneftegaz”. *Oilfield Engineering*. 2017;(8):40–43. (In Russ.).
4. Агафонов А.А., Наседкин И.Г., Новикова Н.В., Булдакова Н.С. Оценка эффективности применения магнитного индуктора для борьбы с АСПО на добывающем фонде ОАО «Удмуртнефть». *Инженерная практика*. 2020;(1):20–24.
5. Agafonov A.A., Nasedkin I.G., Novikova N.V., Buldakova N.S. Evaluation of the efficiency of using a magnetic inductor for combat cutting with ARPD on the production fund of PJSC “Udmurtneft”. *Oilfield Engineering*. 2020;(1):20–24. (In Russ.).
5. Митрошин А.В., Дубовцев А.С., Дулесова Л.Г. Анализ осложняющих факторов в процессе механизированной добычи нефти на предприятиях ПАО «ЛУКОЙЛ». *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2019;(6):57–60. [https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6\(330\)-57-60](https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6(330)-57-60)
5. Mitroshin A.V., Dubovtsev A.S., Dulesova L.G. Analysis of complicating factors during mechanized oil production at PJSC “LUKOIL” enterprises. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*. 2019;(6):57–60. (In Russ.). [https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6\(330\)-57-60](https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6(330)-57-60)
6. Fajobi M.A., Loto R.T., Oluwole O.O. Corrosion in crude distillation overhead system: A review. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2019;5:67. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0262-4>
7. El-Meligi A.A. Corrosion preventive strategies as a crucial need for decreasing environmental pollution and saving economics. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010;2:22–33. <https://doi.org/10.2174/1877610801002010022>
8. Fayomi O.S.I., Akande I.G., Odigie S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1378(2):022037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022037>
9. Hou B., Li X., Ma X., Du C., Zhang D., Zheng M., Xu W., Lu D., Ma F. The cost of corrosion in China. *nj Materials Degradation*. 2017;1:4. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0005-2>
10. Misra S., Baruah S., Singh K. Paraffin problems in crude oil production and transportation: A review. *SPE Production & Operations*. 1995;10(1):50–54. <https://doi.org/10.2118/28181-PA>
11. Kumar A. Perspectives of flow assurance problems in oil and gas production: A mini-review. *Energy & Fuels*. 2023;37(12):8142–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00843>
12. Sousa A.M., Ribeiro T.P., Pereira M.J., Matos H.A. Review of the economic and environmental impacts of producing waxy crude oils. *Energies*. 2023;16(1):120. <https://doi.org/10.3390/en16010120>
13. Городилова К.Е. Силикатно-эмалевое покрытие – эффективный способ защиты трубопроводов от коррозии

- и асфальто-смоло-парафиновых отложений. *Инженерная практика*. 2020;(5-6):66–69.
- Gorodilova K.E. Silicate-enamel coating – an effective method of protecting pipelines from corrosion and asphalt-resin-paraffin deposits. *Oilfield Engineering*. 2020;(5-6):66–69. (In Russ.).
14. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практик. рук.-во. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
 15. Латыпов О.Р. Эксплуатация нефтегазового оборудования в агрессивных средах. Уфа: УГНТУ, 2018. 151 с.
 16. Sousa A.L., Matos H.A., Guerreiro L.P. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: A review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2019;9:2091–2107. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0609-x>
 17. Юдин П.Е., Петров С.С., Максимук А.В., Князева Ж.В., Прокудин А.В. Особенности эксплуатации насосно-компрессорных труб в условиях скважин коррозионного фонда. *Коррозия. Территории Нефтегаз*. 2018;40(2):50–54.
Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V., Knyazeva Zh.V., Prokudin A.V. Features of operation of pump and compressor pipes in conditions of wells of the corrosion fund. *Korroziya. Territorii Neftegaz*. 2018;40(2):50–54. (In Russ.).
 18. Craig B.D. Evaluation and application of highly alloyed materials for corrosive oil production. *Journal of Materials for Energy Systems*. 1983;5(1):53–58.
 19. Lasebikan B.A., Akisanya A.R., Deans W.F. The mechanical behavior of a 25Cr Super duplex stainless steel at elevated temperature. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013;22:598–606.
 20. Hahn B., Konrad J., Schneider A., Stallybrass C. Steel alloy for ferritic steel having excellent creep strength and oxidation resistance at elevated usage temperatures: Patent 9080230B2 (US). 2015. <https://patents.google.com/patent/US9080230B2/en>
 21. Urech B.A., Stewart T., Fullerton P. System and method for producing bimetallic line pipe: Patent 2005/0251987A1 (US). 2005. <https://patents.google.com/patent/US20050251987>
 22. Шуголь А.А. Результаты испытаний лейнера из аустенитной стали как защитной системы от коррозии для насосно-компрессорных и линейных труб. *Территория Нефтегаз*. 2021;(11-12):22–27. <https://elibrary.ru/rnwvne>
Shugol A.A. Test results of austenitic steel liner as a corrosion protection system for tubing and line pipes. *Territoriya Neftegaz*. 2021;(11-12):22–27. <https://elibrary.ru/rnwvne>
 23. Павлов Д.Г., Каунов А.С. Защитная система для НКТ DCS inoxinside. В сб.: *Актуальные проблемы научного знания. Новые технологии ТЭК-2022*: Материалы VI Междунар. науч.-практич. конференции (Тюмень, 22 апреля 2022 г.). Отв. ред. С.Н. Нагаева. Тюмень: ТЮИУ, 2022. С. 134–138. <https://elibrary.ru/dlwik>
 24. Богатов Н.А., Богатов А.А., Салихьянов Д.Р. Лейнированные коррозионностойкие насосно-компрессорные трубы. *Сталь*. 2014;(11):86–88. <https://elibrary.ru/uinruv>
 25. Bogatov N.A., Bogatov A.A., Salikhyanov D.R. Lined corrosion-resistant tubing. *Steel*. 2014;(11):86–88. (In Russ.). <https://elibrary.ru/uinruv>
 26. McMillan J.S. Method of lining tubular members including rolling and crushing a liner: Patent 4923663 (US). 1990.
 27. Krips H., Podhorsky M. Hydraulisches Aufweiten — ein neues Verfahren zur Befestigung für Rohren. *VGB Kraftwerkstechnik*. 1976;56(7):456–464. (In Germ.).
 28. Vakili M., Koutník P., Kohout J. Addressing hydrogen sulfide corrosion in oil and gas industries: A sustainable perspective. *Sustainability*. 2024;16(4):1661. <https://doi.org/10.3390/su16041661>
 29. Liu Z.Y., Wang X.Z., Liu R.K., Du C.W., Li X.G. Electrochemical and sulfide stress corrosion cracking behaviors of tubing steels in a H₂S/CO₂ annular environment. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014;23:1279–1287. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0855-x>
 30. Ким С.К. Результаты ОПИ нефтепроводных труб и НКТ из сталей с повышенной коррозионной стойкостью на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-Коми». *Инженерная практика*. 2011;(11):44–52.
Kim S.K. Results of operational tests of oilfield pipelines and tubing made of steels with increased corrosion resistance at the fields of Lukoil-Komi. *Oilfield Engineering*. 2011;(11):44–52. (In Russ.).
 31. Cao J., Ma W., Huang W., Su Z., Zhu Y., Wang J. A novel inner wall coating-insulated oil pipeline for scale and wax prevention. *Processes*. 2023;11(7):1964. <https://doi.org/10.3390/pr11071964>
 32. McKen L.W., Hofmans J., Nelissen J. Engineered internal downhole coating solutions for corrosion & deposition control in downhole production tubulars. In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (Abu Dhabi, UAE, 11–14 November 2012). 2012, P. SPE-161204-MS. <https://doi.org/10.2118/161204-MS>
 33. Протасов В.Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: Недра, 2007. 375 с.
 34. Lauer R.S. The use of high performance polymeric coatings to mitigate corrosion and deposit formation in pipeline applications. In: *NACE Corrosion*. 2007. P. NACE-07028.
 35. Zeng Q., Kang L., Fan J., Song L., Wan S., Liao B., Guo X. Durable superhydrophobic silica/epoxy resin coating for the enhanced corrosion protection of steel substrates in high salt and H₂S environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;654:130137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130137>
 36. Sorensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E. Anticorrosive coatings: A review. *Journal of Coatings Technology Research*. 2009;6(2):135–176. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>
 37. Габдрафиков Р.Р. Повышение межремонтного периода работы добывающих скважин при использовании на-

- сосно-компрессорных труб с защитным покрытием на месторождениях Республики Коми. В сб.: *Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых-2022* (Архангельск, 1–30 апреля 2012 г.). Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2022. С. 97–99. <https://elibrary.ru/ekhvbs>
37. Askari M. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production—a review. *Applied Surface Science Advances*. 2021;6:100128. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100128>
 38. Eds. I. Inamuddin, R. Boddula, M.I. Ahamed, A.M. Asiri. *Polymers coatings: technology and applications*. John Wiley & Sons, 2020. 480 p.
 39. Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., Петров И.В., Ярема И.П., Сухомлин Д.А. Цинковые покрытия – основные современные системы защиты труб от коррозии. *Сталь*. 2018;(6):32–37.
Proskurkin E.V., Gelovani V.A., Sonk A.N., Petrov I.V., Yarema I.P., Sukhomlin D.A. Zinc coatings as modern systems for pipe corrosion protection. *Steel*. 2018;(6): 32–37. (In Russ.).
 40. Александров Е.В., Юдин П.Е., Князева Ж.В. Новая методика автоклавного теста для экспресс-анализа антикоррозийных покрытий. *Трубопроводный транспорт: Теория и практика*. 2015;49(3):3–11.
Aleksandrov E.V., Yudin P.E., Knyazeva Zh.V. New method of autoclave test for express analysis of anticorrosive coatings. *Pipeline transport: Theory and practice*. 2015;49(3):3–11. (In Russ.).
 41. Юдин П.Е., Князева Ж.В. Оценка барьерных свойств внутренних антикоррозийных покрытий нефтепроводных и насосно-компрессорных труб с помощью автоклавного теста. *Трубопроводный транспорт: Теория и практика*. 2016;53(1):3–8.
Yudin P.E., Knyazeva Zh.V. Evaluation of the barrier properties of internal anti-corrosive coatings of oil pipelines and pump-compressor pipes using an autoclave test. *Pipeline transport: Theory and practice*. 2016;53(1):3–8. (In Russ.).
 42. Bai J., Jin X., Wu J.T. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines. *Petroleum Science*. 2019;16(3):619–631. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0309-7>
 43. Liu S., Wang C., Liu S., Li K., Luo H., Fan W., Wang H. pH-responsive smart composite coating with active anti-corrosion and efficient scale inhibition properties. *Progress in Organic Coatings*. 2022;170:106973. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106973>
 44. Liang B., Sun Y., Bai Z., Li H., Shi Y., Lin D., Wang H. A novel UV-curable amphiphobic coating with dynamic air-layer copolymer brush offering stable dual-functional anti-scaling and anti-corrosion properties. *Progress in Organic Coatings*. 2024;194:108607. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107700>
 45. Guo Y., Wang J., Su X., Tang C., Wang J. Anti-scaling and anti-corrosive study on waterborne composite coatings based on siloxane-g-polybutadiene incorporated with PTFE and nano-SiO₂-EDTA. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2024;(November):1–9. <https://doi.org/10.1007/s11998-024-01011-5>
 46. Баранов Н.А., Юдин П.Е., Максимук А.В., Тараторин А.Н., Желдак М.В., Князева Ж.В., Петров С.С. СВЧ-установка для модификации полимерных покрытий внутренних поверхностей труб: Патент 2710776 С1 (РФ). 2020. <https://elibrary.ru/murfbl>
 47. Баранов Н.А., Желдак М.В., Макаров Е.А., Юдин П.Е., Максимук А.В., Петров С.С., Трофимов И.С., Богатов М.В. Лабораторно-исследовательский циркуляционный стенд для испытаний методов противодействия процессам седиментации и коррозии в колонне насосно-компрессорных труб: Патент 202556 (РФ). 2021.
 48. Максимук А.В., Юдин П.Е., Веревкин А.Г., Желдак М.В., Богатов М.В., Берков Д.В., Крысина Д.А., Вязгин Д.С., Иванов А.В. Лабораторный испытательный стенд для воспроизведения эксплуатационных условий внутри погруженной в нефтяную скважину колонны насосно-компрессорных труб при испытаниях различных методов противодействия коррозии и седиментации: Патент RU2802764С1 (РФ). 2023.
 49. Богатов М.В., Юдин П.Е., Веревкин А.Г., Берков Д.В. Влияние гидрофильности, олеофобности на образование асфальтосмолопарафиновых отложений. *Нефтегазовое дело*. 2022;20(6):114–123. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-6-114-123>
Bogatov M.V., Yudin P.E., Verevkin A.G., Berkov D.V. Influence of hydrophilicity and oleophobicity on asphalt-resin-paraffin deposits formation. *Petroleum Engineering*. 2022;20(6):114–123. (In Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-6-114-123>
 50. Берков Д.В., Костюк И.И., Юдин П.Е., Веревкин А.Г. Разработка стенда оценки стойкости внутренних защитных покрытий НКТ к неорганическим солеотложениям. *Нефтегазовое дело*. 2024;22(1):160–172. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-1-160-172>
Berkov D.V., Kostyuk I.I., Yudin P.E., Verevkin A.G. Development of a stand for evaluating the resistance of internal protective coatings of tubing to inorganic scaling. *Petroleum Engineering*. 2024;22(1):160–172. (In Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-1-160-172>
 51. Берков Д.В., Костюк И.И., Юдин П.Е., Веревкин А.Г. Possibility assessment for using protective coatings and polymer materials on tubing to prevent inorganic scaling on the inner surface of pipes. *International Review of Applied Sciences and Engineering*. 2024. <https://doi.org/10.1556/1848.2024.00819>
 52. Берков Д.В., Юдин П.Е., Веревкин А.Г. Исследование влияния шероховатости внутренних защитных покрытий насосно-компрессорных труб на их способность предотвращать образование гипсовых солеотложений. В сб.: *Современное перспективное развитие науки, техники и технологий: Сб. науч. статей 2-й Международ. науч.-технич. конференции* (Воронеж, 11 октября 2024 г.). Курск: ЗАО «Университетская книга», 2024. С. 64–76. <https://doi.org/10.47581/2024.TM-07/Berkov-Denis-01>
 53. Heydrich M., Hammami A., Choudhary S., Mockel M., Ratulowski J. Impact of a novel coating on inorganic

- scale deposit growth and adhesion. In: *Offshore Technology Conference* (Houston, Texas, May 2019). 2019. P. OTC-29218-MS.
<https://doi.org/10.4043/29218-MS>
54. Берков Д.В., Костюк И.И., Юдин П.Е., Веревкин А.Г. Применение защитных покрытий НКТ и ингибиторов солеотложения для предотвращения образования солеотложений. *Нефтегазовое дело*. 2024;22(5):113–126.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-5-113-126>
 Berkov D.V., Kostyuk I.I., Yudin P.E., Verevkin A.G. Application of protective coatings and scale inhibitors for tubing to prevent scaling. *Petroleum Engineering*. 2024;22(5):113–126. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-5-113-126>
 55. Джаббаров Ш.Н. Подверженность коррозии подземного оборудования по добыче нефти и газа. В сб.: *Точная наука: Статьи XVIII Междунар. науч. конференции «Техноконгресс»* (17 декабря 2017 г.). Кемерово: Изд. дом «Плутон», 2017. С. 3–7.
 56. Романов В.С., Гольдштейн В.Г., Васильева Н.С. Статистический анализ технологических нарушений в эксплуатации погружных электродвигателей. *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018;3-16(9):114–121.
 Romanov V.S., Goldshtein V.G., Vasilyeva N.S. Statistical analysis of technological violations in the operation of submersible electric motors. *Transactions of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences*. 2018; 3-16(9):114–121. (In Russ.).
 57. Князева Ж.В., Андриянов Д.И., Юдин П.Е., Васин Р.А. Исследование механизма углекислотной коррозии газотермических металлизационных покрытий, применяемых для защиты ПЭД. *Нефтегазовое дело*. 2023;21(5):168–181.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-5-168-181>
 Knyazeva Zh.V., Andriyanov D.I., Yudin P.E., Vasin R.A. Study of the mechanism of carbon dioxide corrosion of thermal spray metallization coatings used to protect submersible electric motors. *Petroleum Engineering*. 2023;21(5):168–181. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-5-168-181>
 58. Łatka L., Pawłowski L., Winnicki M., Sokołowski P., Małachowska A., Kozerski S. Review of functionally graded thermal sprayed coatings. *Applied Sciences*. 2020;10(15):5153.
<https://doi.org/10.3390/app10155153>
 59. Kumar P.A., Khurana V. A review – study of thermal spray coatings for corrosive wear. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*. 2016;2(3):1–6.
 60. Nguyen V.T., Thu Q.L., Nguyen T.A., Ly Q.C., Thi L.P., Thi H.P., Mai T.D.T. Arc thermal spray NiCr20 alloy coating: fabrication, sealant, heat treatment, wear, and corrosion resistances. *International Journal of Electrochemistry*. 2019;2019(1):8796958.
<https://doi.org/10.1155/2019/8796958>
 61. Князева Ж.В., Юдин П.Е., Амосов А.П., Петров С.С., Максимук А.В. Классификация причин разрушения металлизационного покрытия погружных электродвигателей при эксплуатации. *Научные технологии в машиностроении*. 2019;9(99):25–32.
https://doi.org/10.30987/article_5d2df0884cc457.62830322
 Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Amosov A.P., Petrov S.S., Maksimuk A.V. Classification of causes of destruction of metallization coating of submersible electric motors during operation. *Science intensive technologies in mechanical engineering*. 2019;9(99):25–32. (In Russ.).
https://doi.org/10.30987/article_5d2df0884cc457.62830322
 62. Князева Ж.В., Андриянов Д.И., Юдин П.Е., Васин Р.А. Исследования износостойкости и механизма абразивного износа газотермических металлизационных покрытий, используемых для защиты ПЭД. *Нефтегазовое дело*. 2023;21(1):90–102.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-1-90-102>
 Knyazeva Zh.V., Andriyanov D.I., Yudin P.E., Vasin R.A. Studies of wear resistance and mechanism of abrasive wear of thermal spray coatings used to protect submersible electric motors. *Petroleum Engineering*. 2023;21(1): 90–102. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-1-90-102>
 63. Дорофеева А.Г. Выявление причин разрушения корпусов погружных электродвигателей. В сб.: *Новые технологии – нефтегазовому региону: Материалы Междунар. науч.-практич. конференции* (Тюмень, 16–20 мая 2016 г.). Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2016. С. 207–210.
 64. Князева Ж.В., Юдин П.Е. Автоклавные испытания металлизационных покрытий. В сб.: *Перспективное развитие науки, техники и технологий: Научные статьи 10-й Междунар. науч.-практич. конференции* (Курск, 30 октября 2020 г.). Курск: Юго-Западный государственный университет, 2020. С. 74–78.
<https://doi.org/10.47581/2020/30.10.2020/МТО53/1/018>
 65. Юдин П.Е., Желдак М.В., Петров С.С., Александров Е.В., Манахов А.М. Лабораторный автоклав: Патент 130878 (РФ). 2013.
 66. Андриянов Д.И., Юдин П.Е., Князева Ж.В., Поздеева А.Ю., Амосов А.П. Влияние газовой среды напыления на свойства газотермических металлизационных покрытий. *Нефтегазовое дело*. 2024;22(4):115–125.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-4-115-125>
 Andriyanov D.I., Yudin P.E., Knyazeva Zh.V., Pozdeeva A.Yu., Amosov A.P. Influence of the spraying gas environment on the properties of thermal spray coatings. *Petroleum Engineering*. 2024;22(4):115–125. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-4-115-125>
 67. Поздеева А.Ю., Амосов А.П., Юдин П.Е. Материалы для пропитки пористых металлизационных газотермических антикоррозионных покрытий погружного нефтепромыслового оборудования. Часть 1. *Нефтегазовое дело*. 2024;22(2):156–164.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-2-156-164>
 Pozdeeva A.Yu., Amosov A.P., Yudin P.E. Materials for impregnation of porous metallized gas-thermal anticorrosive coatings of submersible oilfield equipment. Part 1. *Petroleum Engineering*. 2024;22(2):156–164. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-2-156-164>
 68. Поздеева А.Ю., Амосов А.П., Юдин П.Е. Материалы для пропитки пористых металлизационных газотер-

мических антикоррозионных покрытий погружного нефтепромыслового оборудования. Часть 2. *Нефтегазовое дело*. 2024;22(3):113–122.

<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-3-113-122>

Pozdeeva A. Yu., Amosov A. P., Yudin P. E. Materials for impregnation of porous metallized gas-thermal anticor-

rosive coatings of submersible oilfield equipment. Part 2. *Petroleum Engineering*. 2024;22(3):113–122. (In Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2024-3-113-122>

69. Коробов Ю.С. Анализ свойств газотермических покрытий: Учеб. пос. в 2 ч. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2016. 92 с.

Сведения об авторе



Information about the Author

Павел Евгеньевич Юдин – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета; директор по науке ООО «НПЦ «Самара»

 **ORCID:** 0000-0002-4517-3744

 **E-mail:** yudin@npcsamara.ru

Pavel E. Yudin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials of Samara State Technical University; Director of Science of Samara Scientific and Production Center, LLC

 **ORCID:** 0000-0002-4517-3744

 **E-mail:** yudin@npcsamara.ru

Статья поступила 25.12.2024 г.
Доработана 09.01.2025 г.
Принята к публикации 09.01.2025 г.

Received 25.12.2024
Revised 09.01.2025
Accepted 09.01.2025



**Зарегистрирован Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций.**

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79230

**Журнал распространяется агентством «Урал-Пресс»
Подписной индекс: 80752 (печатная версия)
05108 (электронная версия)**

