



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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**IV Всероссийская конференция
«Роль фундаментальных исследований при
реализации «Стратегических направлений
развития материалов и технологий их переработки
на период до 2030 года»**

Посвящается 130-летию со дня рождения Ивана Ивановича Сидорина

Материалы конференции

28 июня 2018 г.

Электронное издание

Москва

2018

УДК 621.7+669+667+666

ББК 30.3

Р68

Редакционная коллегия:

В.А. Дуюнова, к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»; М.С. Оглодков, к.т.н., начальник лаборатории; Д.С. Лаврищев, заместитель начальника отдела; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Роль фундаментальных исследований при реализации Р68 «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» : материалы IV Всероссийской конференции (г. Москва, 28 июня 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 386 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-27-2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Представлены доклады ведущих ученых и специалистов ВИАМ, а также других предприятий и научных организаций отрасли по следующим тематическим направлениям: аддитивные технологии; полимерные и металлические композиционные материалы (в том числе интеллектуальные); легкие сплавы на основе алюминия, титана, магния (в том числе алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности); жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана и никеля; технологии сварки и пайки конструкционных материалов; методы неразрушающего контроля; испытания в области оценки свойств материалов и элементов конструкций; комплексные системы защиты материалов от коррозии, старения и биоповреждений и др.

УДК 621.7+669+667+666

ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-27-2

© ФГУП «ВИАМ», 2018

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

В.В. Антипов – к.т.н., заместитель Генерального директора по металлическим материалам.

Заместители председателя:

В.А. Дуюнова – к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каньгин – начальник управления;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления;

Д.С. Лаврищев – заместитель начальника отдела;

М.С. Оглодков – к.т.н., начальник лаборатории;

Д.А. Браилко – начальник сектора;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Е.А. Пашкова – специалист по выставочной деятельности;

Е.В. Лахтикова – начальник сектора;

И.Ю. Ширяева – главный специалист по маркетингу;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

СОДЕРЖАНИЕ

Особенности совместного воздействия климатических и микробиологических факторов на сохраняемость свойств материалов...	8
Аверина А.Е.; Николаев Е.В.; Бухарев Г.М.; Славин А.В.	
Особенности определения коэффициента трения полимерных материалов на трибометре типа УМТ-3 МТ	17
Алифанов Е.В.; Чайкун А.М.; Горлов Д.С.; Венедиктова М.А.	
Применение магнитогидродинамической обработки для снижения содержания водорода в алюминиевых сплавах	33
Афанасьев-Ходыкин А.Н.; Мовенко Д.А.; Лаптев А.Б.	
Диффузионная сварка прецизионных узлов, имеющих форму тел вращения.....	46
Беляев С.Н.; Щербак А.Г.	
Прогнозирование влияния режима закалки на механические свойства листов из термически упрочняемого алюминиевого сплава В-1341	58
Бенариеб И.; Пучков Ю.А.; Клочков Г.Г.; Лощинин Ю.В.; Сбитнева С.В.	
Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: Направления и перспективы	71
Валуева М.И.; Зеленина И.В.; Ахмадиева К.Р.; Жаринов М.А.; Хасков М.А.	
Синтез углерод-углеродных и углерод-минеральных модифицирующих добавок для полимерных композиционных материалов.....	77
Ведагин А.А.; Мишаков И.В.; Красникова И.В.; Бауман Ю.И.	
Применение стеклоприпоев для герметизации специальных электрических соединителей	92
Горбокониин Н.В.; Смирнов Ю.Г.; Дровосеков С.П.; Аминов С.Ю.; Ордин Н.А.	

Электромеханическая обработка плазменных покрытий 102

Иванников А.Ю.; Радюк А.А.; Калита В.И.; Комлев Д.И.

Синтез композитов на основе поливинилового спирта с серебром, медью, железом, кобальтом и их исследование неразрушающими методами анализа 108

Ферапонтов Н.Б.; Иванов А.В.; Алов Н.В.; Гагарин А.Н.; Смирнова М.А.; Тиханова О.А.

Композиции для 3D печати и полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов..... 122

Кирин Б.С.; Ларионов С.А.; Мальшенков С.В.; Петрова Г.Н.; Сорокин А.Е.

Энергетически эффективная технология плазменного электролитического оксидирования сплава МЛ5 138

Козлов И.А.; Виноградов С.С.; Уридия З.П.; Дуюнова В.А.; Манченко В.А.

Изменение свойств материалов элементов конструкции авиационной техники в результате воздействия нестационарных дозвуковых воздушных потоков 152

Колосков А.А.; Иванов Д.А.

Защита медьсодержащих алюминиевых сплавов бесхроматными конверсионными покрытиями..... 165

Корякин А.С.; Кузенков Ю.А.; Олейник С.В.

Ингибированные ПЭО-покрытия на алюминиевых сплавах 179

Кузенков Ю.А.; Олейник С.В.; Руднев В.С.

Синтез слоистых металл интерметаллидных композитов с модифицированной структурой Al₃Ti и in-situ рентгеноструктурные синхротронные исследования процесса спекания 194

Лазуренко Д.В.; Батаев И.А.; Мали В.И.; Огнева Т.С.

Интерферометрический метод определения физических свойств композиционных материалов..... 209

Лесников Е.В.; Добровольский В.И.

Новый метод получения анизотропных двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением наполнителей с использованием 3D печати 213

Лобанов М.В.; Воронов В.А.; Ларионов С.А.; Петрова Г.Н.; Кондратьев С.А.; Говоров В.А.; Беляев А.А.; Медведев П.Н.; Гуляев А.И.; Краев И.Д.; Лебедева Ю.Е.; Кобзев Д.Е.; Блохин А.Н.; Сорокин А.Е.

Оценка монокристалличности металлических образцов на основе измерений проводимости в сильных магнитных полях 234

Мальцев А.Я.

Исследование возможности практического применения волоконных технологических лазеров в задачах ремонтного восстановления деталей авиационной техники..... 247

Никитин А.И.; Кульчин Ю.Н.; Гнеденков С.В.; Иванов М.Н.; Ионов А.А.; Машталяр Д. В.; Пивоваров Д.С.; Синябрюхов С.Л.; Субботин Е.П.; Шпаков А.В.; Яцко Д.С.

Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях климата Флориды и Аризоны... 268

Николаев Е.В.; Павлов М.Р.; Скирта А.А.; Славин А.В.; Аверина А.Е.

Структурно-фазовое состояние и остаточные напряжения в сварных соединениях алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных СТП..... 284

Пантелеев М.Д.; Бецофен С.Я.; Бакрадзе М.М.; Скупов А.А.; Белозор В.Е.

Применение нормальной направленной кристаллизации и физико-химического анализа к решению проблем разработки высокотемпературных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов 297

Петрушин Н.В.; Елютин Е.С.; Королев А.В.

Газодинамические однокомпонентные и композиционные защитные покрытия..... 325

Архипов В.Е.; Лондарский А.Ф.; Москвитин Г.В.; Пугачев М.С.

**Сокращение количества брака по газовой пористости в отливках
особого назначения из алюминиевого сплава ВАЛ-14..... 338**

Коротченко А.Ю.; Поляков Д.В.; Сивурова Т.И.

**Возможности микромеханических испытаний для оценки
механических свойств упрочняемых материалов..... 347**

Брунеткина Е.В.; Смирнов Ю.Г.; Собко С.А.

**Технологические особенности сварки корпусных конструкций из
титанового сплава ОТ4..... 356**

Гареев И.С.; Лобанов С.Н.; Писарев М.С.; Собко С.А.

**Использование кварцевой керамики при производстве различных
изделий 363**

Анашкина А.А.; Федорова В.В.

**Поверхностное упрочнение деталей из титановых сплавов
конструкционного и броневое назначения с использованием фаз
внедрения 369**

Гавзе А.Л.; Чусов С.Ю.

УДК 620

Особенности совместного воздействия климатических и микробиологических факторов на сохраняемость свойств материалов

Аверина А.Е.¹; Николаев Е.В.¹, к.т.н.; Бухарев Г.М.¹; Славин А.В.¹, д.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Изменение климатических условий эксплуатации сложных технических систем и совместного воздействия на них биологических и климатических факторов требует последовательного изменения подходов к проектированию, созданию и эксплуатации техники. Опережающие мероприятия по стандартизации порядка проведения климатической квалификации изделий с учетом влияния климатических, экологических и биологических условий позволит значительно сократить потери экономики от процессов коррозии, старения и биоповреждения сложных технических систем.

Ключевые слова:

биодеструкция материалов, климатические факторы, климатическое исполнение, микробиология, сложные технические системы.

Наиболее важным этапом в создании техники является назначение её климатического исполнения. Климатическое исполнение показывает, в каком климате и при каком воздействии внешних факторов может

работать тот или иной материал или изделие в течение назначенного периода эксплуатации. Предварительное определение климатического исполнения изделий позволяет не только обеспечить безопасную эксплуатацию в заданный период времени, но и значительно снизить затраты на ремонт и восстановление после поломок и разрушений изделий и сложных технических систем при воздействии климатических факторов [1–3].

Основное направление исследований лаборатории Климатической, микологической стойкости и пожаробезопасности неметаллических материалов заключается в реализации основных направлений Стратегического развития [1]: «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования», «Моделирование и прогнозирование климатической стойкости», «Развитие способов защиты от биологического поражения материалов, работающих в условиях различных климатических зон».

В условиях реальной эксплуатации сложных технических систем, изделий и, в том числе, воздушных судов материалы. Из которых изготовлены детали агрегаты и узлы изделий подвержены воздействию климатических факторов [4–7]:

- Температуры
- Влажности,
- Атмосферного давления,
- Осадков (дождь, град, снег),
- Солнечной радиации,
- Воздействию абразивных частиц,
- Ветра и т.д.

В случае воздействия на неметаллические материалы данное воздействие выражается в старении полимерных материалов –

перестроению химических связей между молекулами полимера, образованием дополнительных внутренних напряжений и, соответственно, появлению внутренних и наружных микротрещин, расслаиванию полимерных композиционных материалов и снижению адсорбции армирующих волокон и связующего полимера; деструкции поверхностного слоя и уносу полимера, наполнителей, оголению армирующих волокон и постепенному снижению толщины материала и ухудшению физико-механических характеристик.

При этом наибольшее влияние климат оказывает на эластомерные соединения, имеющие наибольшую подвижность полимерных цепей в теле полимера, минимальное количество сшивающих отдельные полимерные молекулы друг с другом, что обеспечивает подвижность молекул в составе полимерного материала и эластичность. Такие эластомерные материалы, как резины и герметики в зависимости от химического состава значительно различаются по степени изменения свойств в климатических условиях. Эластомерные материалы по степени деструкции под воздействием климатических факторов можно разложить в ряд натуральные каучуки – искусственные каучуки – кремнийорганические эластомеры – фторорганические эластомеры. То есть наибольшую склонность к климатическому старению проявляют наиболее реакционноспособные гидрофильные полимеры, наименьшую склонность – менее реакционно-способные [8–10].

Таким образом, на старение в условиях климата оказывает наибольшее влияние конкурирующие факторы температуры и ультрафиолета, вызывающие ускорение химических реакций на поверхности и теле полимера и влажность и количество осадков, приводящие к насыщению влагой, связыванию реакционно-способных групп за счет гидролиза и препятствуя прохождению химических реакций.

В случае воздействия на неметаллические материалы биологического фактора происходит 1) закрепление на поверхности микроорганизмов за счет пор, трещин, шероховатости поверхности специальными жгутиками, гифами, выделяемыми клеящими веществами, которые имеются в арсенале микроорганизмов, 2) заселение микроорганизмами происходит в случае наличия влажной поверхности или влажной атмосферы, необходимой для жизнедеятельности организмов, 2) рост микроорганизмов и образование колоний, прочно сцепленных с поверхностью, 3) изменение состава среды с которой взаимодействует поверхностный слой полимера. Как правило, метаболизм микроорганизмов возможен только в присутствии влаги, организмы на 50–99% состоят из воды и все продукты метаболизма являются водорастворимыми. Заселение поверхности и активный метаболизм организмов приводит к постоянному увлажнению поверхности и формированию на поверхности специфической кислоты, содержащей органические кислоты и растворители среды, 4) сформированная под пленкой микроорганизмов в зависимости от специфики метаболизма среда приводит к химическим превращениям в поверхностных слоях полимера и его старению [11].

В случае совместного воздействия климатических и микробиологических факторов на поверхность полимерного материала происходят последовательные процессы, зависящие от уровня значений и длительности воздействия приведенных выше климатических факторов и особенностей микрофлоры, заселяющей поверхность.

В ходе выполнения тематических работ проведены исследования изменения свойств неметаллических материалов при совместном воздействии климатических и микробиологических факторов.

Для оценки сохраняемости свойств, при последовательном воздействии климатических и микробиологических факторов в

лабораторных условиях были использованы образцы резин, герметиков, лакокрасочные покрытия.

Для климатического старения был выбран тропический режим согласно СТП 1-595-20-100-2002 в испытательной камере, позволяющей создать следующий циклический режим испытаний:

1 этап	$t = 50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	$\varphi = 98 \pm 2 \%$	$\tau — 8 \text{ ч}$
2 этап	$t = 20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	$\varphi = 98 \pm 2 \%$	$\tau — 12 \text{ ч}$
3 этап	$t = 20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	$\varphi = 50 \pm 10 \%$	$\tau — 4 \text{ ч}$

Общая продолжительность трех этапов одного цикла — 24 часа. Образцы материалов подвергались старению в течение 1 мес.

После климатического старения образцы вместе с контрольными образцами без климатического старения были заражены микробиологическими штаммами по методике ASTM G21-15.

Для выполнения данной работы были подготовлены споровые суспензии двух штаммов *Aspergillus niger*, выделенного с образцов материалов после натурной экспозиции в Тисо-Самшитовой роще Кавказского заповедника (Штамм «Сочи») и в натурно-имитационных условиях Тропической оранжереи Главного ботанического сада (Штамм «ГБС»).

Инкубация зараженных образцов материалов проводилась в течение 21 суток, при температуре 28°C и относительной влажности 90%.

После инкубации образцы были испытаны и определены их физико-механические характеристики.

Сравнительные испытания по воздействию климатических и микробиологических факторов на лакокрасочные покрытия показали, что на ЛКП более сильное воздействие осуществляется только при микробиологическом воздействии – изменение цвета при действии только климатических факторов составляет до 1,13, при действии штамма «Сочи» – до 11,41 соответственно. Таким образом, растущие микроорганизмы

вызывают изменение цвета ЛКП, за счет выделяющихся продуктов метаболизм. В случае микробиологического воздействия после климатического старения результаты окрашивания оказываются ниже, чем без климатического старения по причине уноса поверхностного слоя и летучих соединений из ЛКП при климатическом старении.

На герметики, несклонные к реакциям гидролиза (на основе кремний и фторорганических соединений) климатические и микробиологические факторы оказывает синергическое воздействие, при последовательном воздействии климатического старения и микробиологического воздействия, прочность связи герметиков при отслаивании становится ниже на 2,3% и 15,2% для штаммов «Сочи» и «ГБС» соответственно при сравнении с аналогичными испытаниями без климатического старения, только при микробиологическом испытании. При этом ведущую роль в падении данного показателя играет климатическое старение, о чем свидетельствует 24,1% падение значений прочности только при климатическом старении. Общее изменение прочности связи при отслаивании составляет 30–40%, изменение относительного удлинения – около 50%, изменение твердости по Шору – около 10 %. Герметик ВИТЭФ-1НТ слабо чувствителен к действию микробиологии.

Для герметиков подверженных гидролизу при последовательном воздействии климатических и микробиологических факторов происходит увеличение пластичности (на 11,6,3% для штамма «Сочи», на 25,9% для штамма «ГБС») и падение твердости (на 11,8% для штамма «ГБС»), что свидетельствует о процессе пластифицировании герметика при наличии влажной микробиологической пленки.

Аналогичное действие оказывает совместное влияние климатических и микробиологических факторов на резины – в зависимости от химического состава и реакционной способности материалов происходит

для гидрофобных герметиков – климатическое старение, для гидрофильных – пластифицирование под действием микроорганизмов.

Выводы

Обеспечение надежности эксплуатации и хранения технических изделий в условиях различных климатических зон должно выполняться с учетом результатов тестирования материалов на совместное воздействие климатических и микробиологических факторов.

Разработка неметаллических материалов должна проводиться с учетом особенностей эксплуатации и необходимых сроков службы, варьирование состава по степени гидрофильности и гидрофобности можно оптимизировать сроки сохраняемости таких свойств как твердость и пластичность, прочность адгезии и на разрыв.

Необходимо проведение мероприятий по стандартизации порядка проведения климатической квалификации изделий с учетом влияния климатических и биологических условий. Это позволит значительно сократить потери экономики от процессов коррозии, старения и биоповреждения сложных технических систем.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.

3. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы конструкционных материалов в водных

средах. // Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Сб. докл. III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 19.

4. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи //Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61–65.

5. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов. //Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2 (80). С. 36–57.

6. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий. //Стандарты и качество. 2016. № 11. С. 82–85.

7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков. //Пластические массы. 2016. №3-4. С. 58–64.

8. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натуральных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор. //Вопросы материаловедения. 2016. № 3. С. 126–137.

9. Бухарев Г.М., Лаптев А.Б., Яковенко Т.В., Бобырева Т.В. Роль оценки биологического фактора в обеспечении безопасной эксплуатации сложных технических систем в течение жизненного цикла. В сборнике: Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем сборник докладов II Всероссийской научно-технической конференции: посвящена 120-летию со дня рождения великого советского ученого, авиаконструктора Роберта Людвиговича Бартини). 2017. С. 21–30.

10. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2 (80). С. 36–57.

11. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов. Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 547–561.

УДК 621

Особенности определения коэффициента трения полимерных материалов на трибометре типа УМТ-3 МТ

Алифанов Е.В.¹, к.т.н.; Чайкун А.М.¹, к.т.н.;

Горлов Д.С.¹; Венедиктова М.А.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В докладе рассмотрено применение трибометра CETR УМТ-3МТ в исследованиях трибологических характеристик полимерных материалов. Представлена принципиальная схема его работы, а также проведено сравнение способов определения коэффициента трения на этом приборе с применяемыми в промышленности стандартными методиками. В качестве практического применения приведены результаты исследования трибологических свойств модельных систем нескользащих покрытий, где в качестве полимерной основы взято однокомпонентное алкидно-уретановое связующее, а в качестве абразивного наполнителя применялся песок и электрокорунд различного фракционного состава. В работе приводятся значения коэффициентов трения указанных модельных систем, как в сухом состоянии, так и «утопленных» в воде. В работе предпринята попытка объяснить полученные результаты с точки зрения современных трибологических теорий. Представленные данные могут быть использованы при разработке нескользащих покрытий, которые активно применяются, в различных сферах народного хозяйства.

Ключевые слова:

полимеры, несскользящие покрытия, трибология, коэффициент трения, полиуретан, наполнители.

Понимание механизма взаимодействий, которые возникают при контакте эластомерных материалов с твердой поверхностью или между собой, крайне важно для материалововеда или конструктора. Это позволяет описать такие важные процессы, как качение и скольжение автомобильных покрышек на мокрой и сухой дороге, оценить и оптимизировать текстуру дорожных покрытий, в том числе взлетно-посадочных полос аэродромов, создавать обувные подошвенные резины обеспечивающие комфорт и безопасность передвижения в различных погодных условиях [1].

Следует учитывать фактор трения при оценке работоспособности эластомерных деталей в условиях существенного растяжения [2]. При наличии эластомерного компонента (каучука) в рецептурах полимерных композиционных материалов (ПКМ), фактор трения влияет на трещиностойкость, характер и степень накопления повреждений [3, 4].

Важно учитывать трение при подборе уплотняющих материалов, применяемых в подвижных соединениях, это позволяет снижать потери мощности механизмов, правильно подбирать смазки.

Интенсивностью трения определяется такой важнейший параметр, как износ, который во многом определяет срок службы изделия.

Стоит отметить, что исторически исследования эффектов поверхностного трения проводилось в основном для твердых тел. Было показано [5], что в этом случае имеют место два сочетающихся процесса: упругого (адгезионного) контакта и пластичного (деформационного) - царапания (так называемое «пропахивание») более мягкого материала более твердым. Преобладание того или иного процесса определяется

природой контактирующих материалов, шероховатостью поверхности и приложенного к телу нормального давления.

В случае, если одно из контактирующих тел является эластомером, обладающим способностью к высокоэластической деформации, добавляется дополнительный (гистерезисный) элемент, вносящий вклад в процессы взаимодействия поверхностей трущихся тел. При скольжении эластомера по твердой поверхности отдельные молекулярные цепи поверхностного слоя взаимодействуют с молекулами подложки, образуя локальные связи. Во время скольжения происходит растяжение этих связей, их отрыв и релаксация, далее образуются аналогичные связи в новых зонах контакта и процесс повторяется. За счет этого явления происходит дополнительная диссипация энергии (адгезионное рассеивание) и сила трения растет. При этом адгезионная составляющая взаимодействия – это четко выраженное поверхностное свойство, в то время как гистерезисная составляющая зависит от вязкоупругих свойств эластомера. Согласно теории, локальные силы адгезии препятствуют скольжению, и в материале возникают упругие деформации, которые приводят к накоплению энергии в элементах, находящихся в адгезионной связи с контртелом. Когда упругие силы превысят силы адгезии, происходит разрыв адгезионных связей и элементы сокращаются (рефлексируют). Таким образом, макромолекулы поверхностных слоев эластомера испытывают постоянное воздействие ускоряющих и тормозящих сил различной амплитуды, а разность между этими силами и есть сила торможения скольжения, соответствующая силе трения. Исследователями было установлено, что коэффициент адгезионного трения прямо пропорционален тангенсу угла механических потерь эластомера и обратно пропорционален его твердости.

Исследования показали [6], что адгезионная и гистерезисная компоненты силы трения резин изменяются в зависимости от температуры

и скорости воздействия, аналогично характеру изменения вязкоупругих свойств резин и принципу температурно-временной суперпозиции. Также, было определено, что при определенной температуре увеличение скорости скольжения приводит к изменению силы трения по кривой с двумя максимумами: адгезионным в области низких скоростей и гистерезисным, в области крайне высоких скоростей. При этом повышение температуры воздействия сдвигает максимумы в сторону больших скоростей скольжения.

Определение коэффициента трения полимерных материалов описывается в различных отраслевых нормативных документах. Например, ГОСТ 27492-87 «Материалы электроизоляционные пленочные и листовые. Определение коэффициента трения» описывает методику, согласно которой полимерный материал обертывают вокруг «салазок» имеющих определенную массу, далее эти «салазки» двигают по контртелу с определенной скоростью и измеряют силу сопротивления. Данная методика также позволяет определить усилие сдвига. Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно определить статический и динамический коэффициент трения. Типичный для данного эксперимента график представлен на рисунке 1.

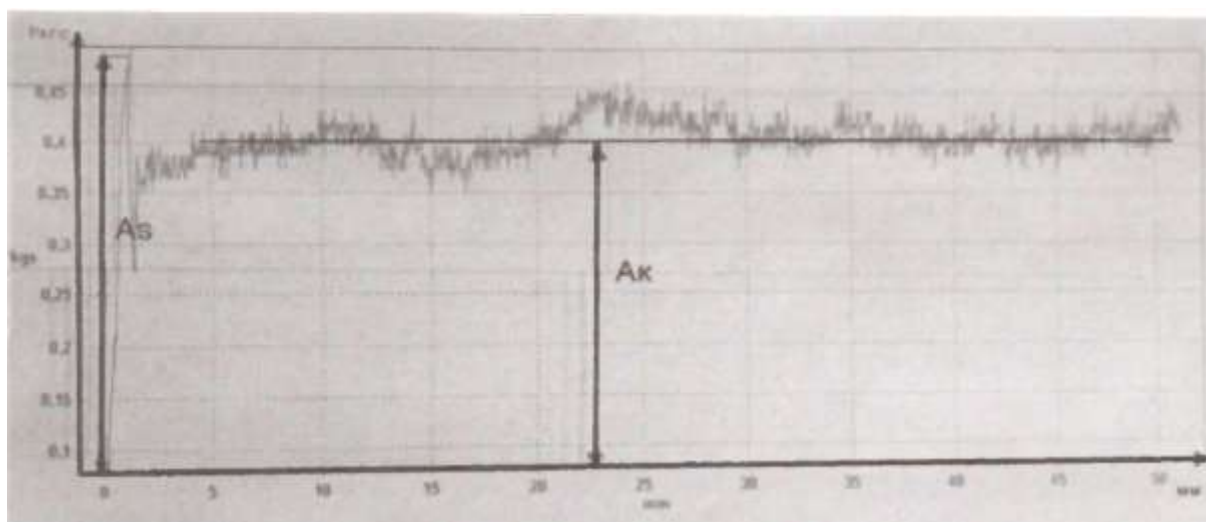


Рис. 1 – Типовая диаграмма для определения коэффициента трения по ГОСТ 27492-87

Схожие принципы определения коэффициентов трения применяются и в ГОСТ 12.4.083-80 «Материалы для низа специальной обуви. Метод определения коэффициента трения скольжения», при оценке коэффициента трения строительных материалов и др. Каждый нормативный документ при этом определяет формы, массы образцов, а также скорости скольжения. Стандартизация позволяет успешно сравнивать различные материалы между собой. Однако, учитывая тот факт, что на коэффициенты трения, особенно эластомерных материалов, оказывает существенное влияние контактное давление и скорость скольжения, использование данных методик в исследовательских целях довольно затруднительно.

Экспериментальное изучение коэффициента трения для нескользких покрытий проводилась на трибометре CETR UMT-3MT, представляющем из себя лабораторный прибор для изучения фрикционных свойств различных материалов. Внешний вид универсального трибометра CETR UMT-3MT представлен на рисунке 2.



Рис. 2 – Внешний вид трибометра CETR UMT-3MT

Прибор позволяет реализовать схему контактного взаимодействия пальчик-пластина. Пальчик является неподвижным образцом, а пластина совершает линейное поступательное движение. Диапазон скоростей скольжения доступный для данного прибора составляет от 0,001 до 10 мм/с, при этом может быть задана нормальная нагрузка от 1 до 1000 Н. Испытания могут проводиться, как на воздухе, так и в жидкой среде. Длина пути скольжения в данном приборе может варьироваться в диапазоне от 0,05 до 15 мм и зависит от конструкционных особенностей исследуемых образцов, а так же от исследовательских задач. Показателями процесса фрикционного взаимодействия в измерительной системе прибора являются непрерывная запись нормальной силы, сближения контактирующих тел, силы трения, пути трения и коэффициента трения. Прибор укомплектован термокамерой способной обеспечивать нагрев образцов до 350°C.

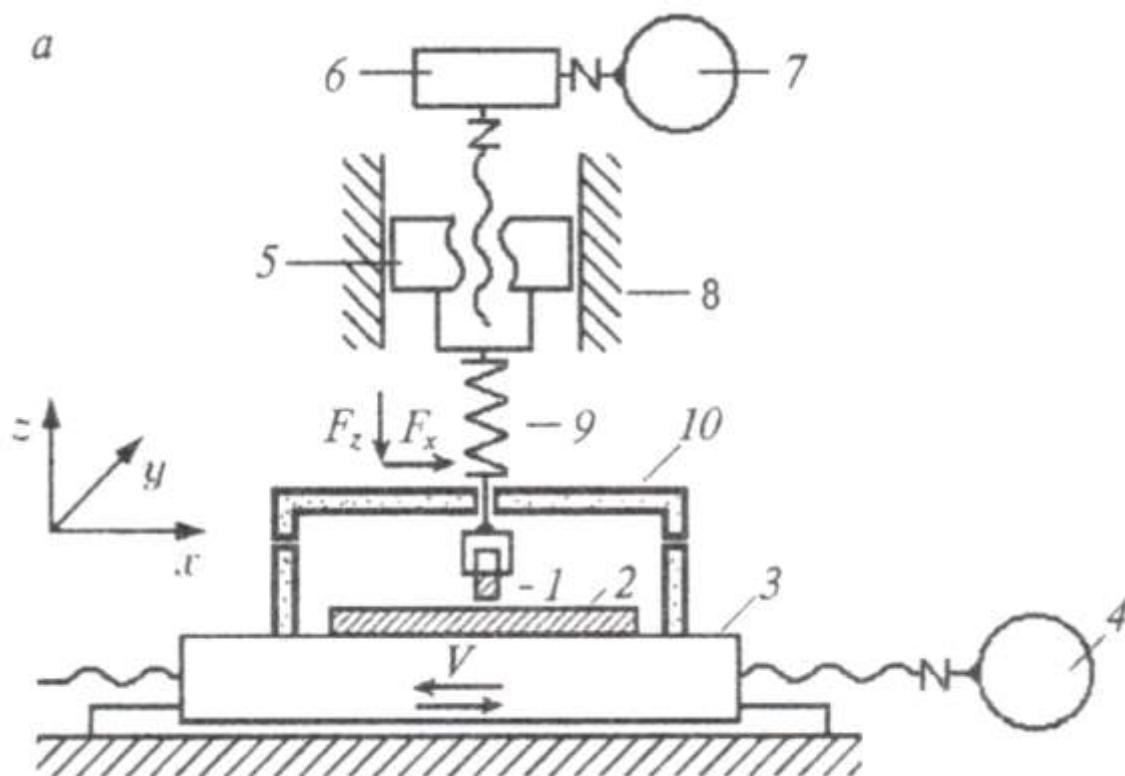


Рис. 3 – Принципиальная схема трибометра

Принципиальная схема трибометра представлена на рисунке 3. Контробразец-пластина 2 закреплена на панели (предметном столике) 3, которая приводится в движение приводом 4 в линейное поступательное движение. Образец-палец 1 закреплён на держателе, который в свою очередь смонтирован на упругом элементе 9. Нормальная нагрузка подается на образец через упругий сменный элемент посредством винтовой передачи 5, которая приводится в движение через редуктор 6 электродвигателем 7. Упругий элемент представляет собой двухкомпонентный датчик, предназначенный для измерения действующих на образцы нормальной силы и силы трения (F_z и F_x). Измерительная система трибометра оснащена функцией обратной связи электродвигателя 7 с датчиком сил, которая позволяет поддерживать заданную нормальную нагрузку F_z на постоянном уровне. Таким образом, нагружающая система трибометра позволяет проводить испытания образцов при заданной постоянной нагрузке.

Необходимо отметить, что прибор может быть оснащён редуктором способным обеспечить вращательное движение предметного столика. Это дает возможность моделировать однонаправленное движение в паре трения. При этом нужно учитывать, что траектория является круговой и скорость воздействия на разные участки неподвижного образца будут зависеть от их удаленности от оси вращения.

Схожий прибор для исследования коэффициента трения резин использовался в работах [7–9]. При этом в качестве исследуемого образца, использовались резиновые кольца прямоугольного сечения, наклеенных на стальную подложку, закрепленную на предметном столике. В качестве контртела использовался полированный диск из нержавеющей стали. Контртело крепилось на планшайбе, которая устанавливалось на сферическом шарнире и удерживалось от вращения поводковой системой.

Сферический шарнир позволял обеспечить равномерное распределение давления на контакте образца с контртелом.

Одним из прикладных применений знаний о трибологических характеристиках полимерных материалов является создание противоскользящих покрытий. Так для качественного обслуживания авиационной техники требуется удобство и безопасность перемещения персонала по внешней поверхности летательных аппаратов. В связи с этим, ступеньки, поручни, площадки и другие рабочие поверхности летательных аппаратов необходимо покрывать специальными противоскользящими материалами. Покрытия со специальными требованиями по уменьшенному скольжению применяются также в других областях промышленности. Увеличенный коэффициент трения является важнейшей характеристикой палубных покрытий. Нескользкие покрытия применяются в производственных помещениях и строительстве.

Важнейшим функциональным свойством нескользящего покрытия является коэффициент трения. В данной работе [10] представлены экспериментальные данные по коэффициенту трения модельных систем на основе связующего на базе алкидно-уретанового лака (ТУ 2311-273-05800142-2006) с функциональными добавками. В качестве абразивных наполнителей применялись песок (ГОСТ 9428-73) и электрокорунд (ГОСТ 28818-90) различных фракций, типичные наполнители для данной цели [11–12].

В качестве контртела использовался полиуретан на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 ТУ 2294-003-46898377-2001. Данный полимер был выбран, исходя из задачи моделировать материал обувной подошвы, входящей в контакт с рабочими поверхностями авиационной техники. Полиуретан, является полимером, относящимся к наиболее скользким материалам, широко применяемых в обувной промышленности, однако при этом он характеризуется высокой износостойкостью.

Применение такого материала позволяет определять коэффициент трения с высокой воспроизводимостью результатов. Твердость SKU ПФЛ-100 составляет 92 единицы по Шору А.

Определение коэффициента трения проводились на трибометре SETR UMT-3MT с использованием привода R33HE350 для возвратно-поступательного движения при температуре 20°C согласно СТО 1-595-2-507-2016. Время – 30 сек, контртело – пальчик из полиуретана, диаметр пальчика – 13 мм, длина цилиндра – 13 мм, пластинки – образцы алюминиевого сплава Д16 с противоскользящими покрытиями, нагрузка – 10 Н, частота колебаний – 0,5 Гц, амплитуда колебаний – 15 мм. Испытания проводились при температуре окружающего воздуха (23±3)°С, без использования смазок – трение в сухую, относительная влажность воздуха (50±10)%, а также при погружении (затоплении) пластинки с нескользящим покрытием в воду. Данные режимы моделируют начало проскальзывания обувной подошвы по сухому нескользящему покрытию и при наличии проливов воды или водных суспензий.

Результаты исследования по коэффициенту трения экспериментальных композиций с различным количеством песка фракции менее 750 мкм представлены в таблице 1.

Таблица 1

Коэффициент трения экспериментальных композиций, наполненных песком фракции менее 750 мкм

Номер композиции	Содержание песка, масс%	Коэффициент трения сухого покрытия	Коэффициент трения при испытании в воде
1	10	0,45	0,47
2	20	0,75	0,59
3	30	0,66	0,51

Было отмечено, что увеличение содержания песка не приводит к увеличению коэффициента трения экспериментальных систем. Причем при их нанесении кистью наблюдалась ярко выраженная неоднородность

распределения частиц абразивного наполнителя по поверхности, кроме того, при определении коэффициента трения происходило выделение (выкрашивание) крупных частиц абразивного наполнителя из полимерной матрицы. Все это указывает на то, что данный тип наполнителя не подходит для получения покрытия со стабильными свойствами.

Для устранения указанных недостатков были исследованы экспериментальные системы с песком меньшей фракции в качестве абразивного наполнителя.

Данные по коэффициенту трения экспериментальных систем при различных количествах песка фракции менее 250 мкм представлены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициент трения экспериментальных систем наполненных песком фракции менее 250 мкм

Номер композиции	Содержание песка, масс%	Коэффициент трения сухого покрытия	Коэффициент трения при испытании в воде
4	10	0,5576	0,4819
5	20	0,6511	0,5535
6	30	0,6021	0,6689

Анализ результатов показал, что уменьшение размера частиц песка приводит к получению более равномерного покрытия, однако, при нанесении кистью его нельзя назвать однородным на всех участках образца. При определении коэффициента трения происходило выкрашивание крупных частиц абразивного наполнителя из полимерной матрицы. Представленные данные указывают на улучшение характеристик экспериментальных систем с песком фракции менее 250 по сравнению с образцами с применением песка фракции менее 750, однако, их характеристики также не являются удовлетворительными.

Полученные в работе результаты показали, что при применении в качестве абразивного наполнителя песка наблюдается максимумы по коэффициенту трения при концентрации в 20%, при увеличении

концентрации до 30% наблюдается его некоторое снижение. Это можно объяснить, тем, что основной причиной сопротивления движения контртела вдоль плоскости покрытия с большими и ярко выраженными неровностями, является их вдавливание в полимерную матрицу на существенную глубину и возникающие в результате этого сильные локальные напряжения (наличие таких напряжений объясняется выкрашиванием крупных частиц песка в процессе эксперимента). Учитывая высокую твёрдость и стойкость к разрыву применяемого в эксперименте полиуретана, данные напряжения могут существенно увеличивать коэффициент трения, в том числе за счет значительного роста гистерезисной составляющей трения. При увеличении концентрации абразивного наполнителя наблюдается увеличения площади контакта эластомер-покрытие, что при заданном в эксперименте давлении приводит к меньшему вдавливанию частиц, гистерезисная составляющая трения уменьшается, при этом рост адгезионной составляющей трения, вызванный увеличением поверхности контакта, очевидно, не компенсирует эту потерю.

Применение загустителей различных типов в лакокрасочной промышленности позволяет улучшить технологические свойства и однородность систем. Считается, что загустители препятствуют быстрому осаждению крупных частиц, что является крайне актуальным. В качестве загустителя в экспериментальных композициях несскользящего покрытия с использованием песка фракции меньше 250 мкм использовались стеклянные микросферы. Известны данные, согласно которым, микросферы также способны придавать материалам несскользящие свойства [14].

Данные по коэффициенту трения экспериментальных композиций при различных количествах песка фракции менее 250 мкм с добавлением 2,5% стеклянных микросфер представлены в таблице 3.

Коэффициент трения экспериментальных систем, наполненных песком фракции менее 250 мкм, с добавлением 2,5% стеклянных микросфер

Номер композиции	Содержание песка, масс%	Коэффициент трения сухого покрытия	Коэффициент трения при испытании в воде
7	10	0,6438	0,6505
8	20	0,6332	0,6567
9	30	0,5671	0,5521

Отмечено улучшение диспергирования частиц песка при применении стеклянных микросфер. Однородность нанесенной пленки улучшилась, однако, при определении коэффициента трения происходило выкашивание крупных частиц.

Для экспериментальных систем, где в качестве загустителя применены стеклянные микросферы, уменьшение коэффициента трения с увеличением содержания абразивного наполнителя может объясняться тем, что частицы песка в более наполненных системах в значительно меньшей степени выступали над поверхностью покрытия (покрытия выглядели более однородным, по сравнению с покрытиями без микросфер), их доля в гистерезисной составляющей силы трения была не так велика. При этом, всплывающие в процессе формирования покрытия за счет своей низкой плотности на поверхность стеклянные микросферы, при заданной в эксперименте нагрузке, уже обеспечивали достаточную шероховатость и при высокой степени контакта, объем затеканий полиуретана в имеющиеся неровности был достаточен для обеспечения высокой гистерезисной составляющей силы трения. При этом, увеличении концентрации песка уменьшало плотность этого контакта, что и приводило, очевидно, к снижению коэффициента трения.

Проведенные исследования показали, что применение песка в качестве абразивного наполнителя для нескользких покрытий позволяет

добиться коэффициента трения более 0,5, что соответствует требованиям, предъявляемым к нескользящим покрытиям. При этом положительным моментом является то, что не происходит падения коэффициента трения при испытаниях в воде. Однако, системы с его применением характеризуются высокой неоднородностью и выкрашиванием крупных частиц. Причем, в первую очередь наблюдается потеря более крупных частиц.

Данные по коэффициенту трения экспериментальных систем, наполненных 40% масс. электрокорунда различных фракций, представлены в таблице 4.

Таблица 4

Коэффициент трения экспериментальных систем, наполненных 40% масс. электрокорунда различных фракций представлены

Номер композиции	Содержание песка, масс%	Коэффициент трения сухого покрытия	Коэффициент трения при испытании в воде
10	F60	0,6351	0,6911
11	F70	0,558	0,5551
12	F100	0,5882	0,7036
13	F120	0,5861	0,6109
14	F180	0,556	0,7038

Из представленных данных видно, что коэффициент трения всех испытуемых систем превышает 0,5, при этом при испытании в водной среде коэффициент трения не понижается, а даже отмечается его рост. Выкашивание частиц из полимерной матрицы при определении коэффициента трения наблюдалась при применении более крупных фракций электрокорунда – F60, F70, F100 (т.е. в системах с высокой дисперсностью абразивного наполнителя). В системах, наполненных мелкодисперсными фракциями F120 и F180, выкашивания не наблюдалось. Однородность покрытий улучшается с уменьшением размера частиц наполнителя.

Аналогично системам с песком, для систем с электрокорундом, мы наблюдаем плавное снижение коэффициента трения с увеличением дисперсности абразивного наполнителя. Это также объясняется тем, что с уменьшением размера частиц при заданной концентрации абразивного наполнителя имеет место увеличение поверхности контакта и снижение гистерезисной составляющей силы трения.

Выводы

Понимание механизма взаимодействий, которые возникают при контакте эластомерных материалов с твердой поверхностью или между собой является крайне актуальным.

В отличие от твердых тел, где различают два типа поверхностного взаимодействия: упругого (адгезионного) контакта и пластичного (деформационного) - царапания (так называемое пропахивание) более мягкого материала более твердым, в случае, если хотя бы одним из контактирующих тел является эластомером, обладающий способностью к эластической деформации, добавляется дополнительный (гистерезисный) элемент, вносящий вклад в процессы трения.

Определение коэффициента трения полимерных материалов описывается в различных отраслевых нормативных документах (ГОСТах), которые позволяет успешно сравнивать материалы различных типов между собой. Однако, учитывая тот факт, что на коэффициенты трения, особенно эластомерных материалов, оказывает существенное влияние контактное давление и скорость скольжения, использование данных методик в исследовательских целях довольно затруднительно.

Трибометры типа CETR UMT-3MT позволяют измерять коэффициент трения материалов различного типа, в том числе и эластомерных, в широком диапазоне скоростей скольжения, при различных нормальных нагрузках, проводить испытания, как на воздухе, так и в жидкой среде в широком интервале температур.

Показано типичное исследование коэффициентов трения модельных систем нескользящего покрытия проведенное на трибометре SETR UMT-3MT и представлены объяснения полученных результатов с точки зрения современной теории трения эластомеров.

Литература

1. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Горлов Д.С., Венедиктова М.А. Особенности механизма трения эластомерных материалов различных типов. Теоретические и практические аспекты (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №1 (61). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.03.2018). DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-1-8-8.
2. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Повреждаемость материалов при статическом растяжении. Авиационные материалы и технологии, 2015, № 4 – С. 91–94.
3. Крылов В.Д., Яковлев Н.О., Курганова Ю.А., Лащинов О.А.. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии. 2016, № 1, - С. 79–82.
4. Мурашов В.В. Оценка степени накопления напряжений структуры ПКМ деталях и конструкциях неразрушающими методами. Авиационные материалы и технологии 2016, № 3, С. 73–82
5. Мур Д. Трение и смазка эластомеров. М.: Химия, 1977. 262 с.
6. Kummer H.W., Meyer W.E. New theory permits better frictional coupling between tire and road // Automobile congress. Munich, 1966. Paper №B11
7. Морозов А.В., Петрова Н.Н. Методика оценки коэффициента трения уплотнительных резин. Трение и износ. 2016, т.37, №2, С. 162–167.

8. Морозов А.В. Экспериментальное определение статического и динамического коэффициента трения скольжения эпиламированных материалов. Трение и износ. 2014, т.35 №2, С. 114–119.

9. Морозов А.В., Муравьева Т.И., Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Амосова В.Н., Загорский Д.Л. Исследование трибологических и адгезионных свойств морозостойких резин. Каучук и резина, 2015, №6, С. 22–26.

10. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Горлов Д.С., Венедиктова М.А. Трибологические характеристики алкидных покрытий с абразивными наполнителями различной дисперсности Труды ВИАМ: электрон. науч. - технич. журн. 2018. № 4 (64). ст. 10 С. 84–90 URL: <http://www.viam-works.ru>

11. Antislip coating materials: pat. KR20150024368 (A); publ. 06.03.15.

12. Antiskid elastic coating and mfg. technology thereof: pat. CN1483518 (A); publ. 24.03.04.

13. Williamson N., O'Donoghue M., Datta V.J. Overview of Anti-Slip Coatings for Structural Steel // Journal of Protective Coatings & Linings. 2003. June. P. 41–49. URL: <http://www.paintsquare.com/jpcl/>(дата обращения: 20.03.2018).

14. N. Williamson, M O'Donoghue, V.J. Datta, Overview of Anti-Slip Coatings for Structural Steel. www.paintsquare.ru JPCL • June 2003.

УДК 621

Применение магнитогидродинамической обработки для снижения содержания водорода в алюминиевых сплавах

Афанасьев-Ходыкин А.Н.¹; Мовенко Д.А.¹, к.т.н.; Лаптев А.Б.¹, д.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В 2017 году на основании сделанных выводов изготовлена пилотная установка для МГДО расплава с промежуточным ковшом, которая имитирует реальный технологический процесс производства алюминиевых сплавов. Пилотная установка включает ковш с поддержанием температуры 670–680 °С. МГДО производится непосредственно в ковше, после чего обработанный расплав выливается в графитовый кокиль. Таким образом нивелируется процесс кристаллизации и образования зеренной структуры в магнитном поле, перераспределение ионизированных атомов металлов и образования анизотропии в кристалле. Установка нацелена на максимальное удаление водорода из расплава, так как в ней используется полученный оптимальный режим обработки: время обработки до 30 мин, линейная скорость при вращении источников магнитного поля 5 м/с.

Результатом использования установки получены сплавы 1417М и АК-19 с большей прочностью и пластичностью, с равномерной зеренной структурой и отсутствием анизотропии.

Ключевые слова:

алюминиевые сплавы, магнитогидродинамическая обработка, электроперенос, церий, лантан.

Разрабатываемая технология может быть использована при выплавке алюминиевых сплавов с уникальными свойствами – снижение содержания водорода в сплаве приводит к уменьшению пористости и увеличению значений как предела прочности, так и относительного удлинения сплавов/

Разрабатываемая технология имеет явное преимущество перед другими промышленными методами снижения содержания газов в алюминиевых сплавах, как продувка инертным газом, химическое удаление, электроперенос и вакууммирование расплавов, которое заключается в низкой энергоемкости процесса при достижении равноценной эффективности удаления водорода.

Определение локального химического состава материала проведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 3,0 нА. Получены изображения микроструктуры материала в режиме отраженных электронов (рис. 1–4). Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

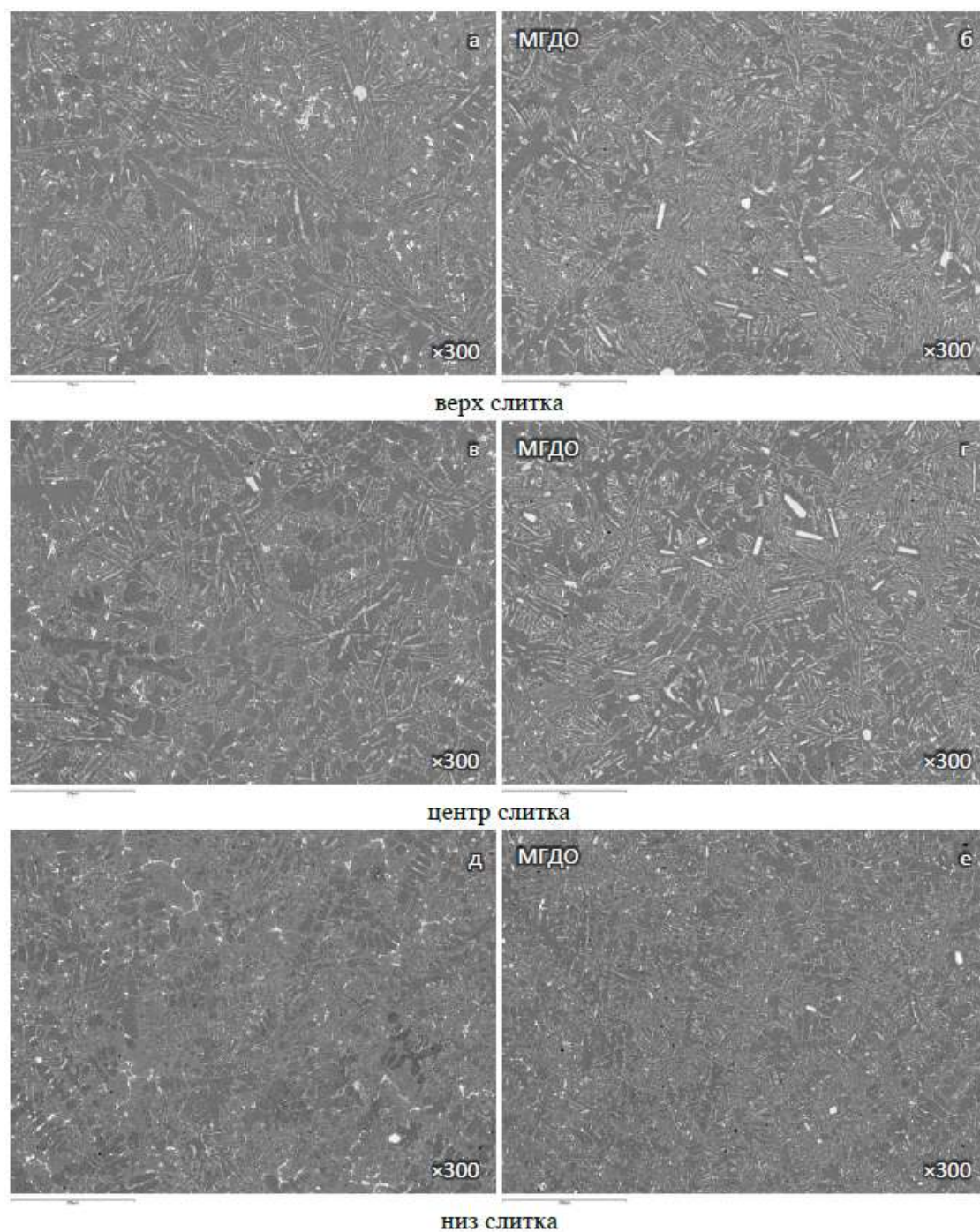
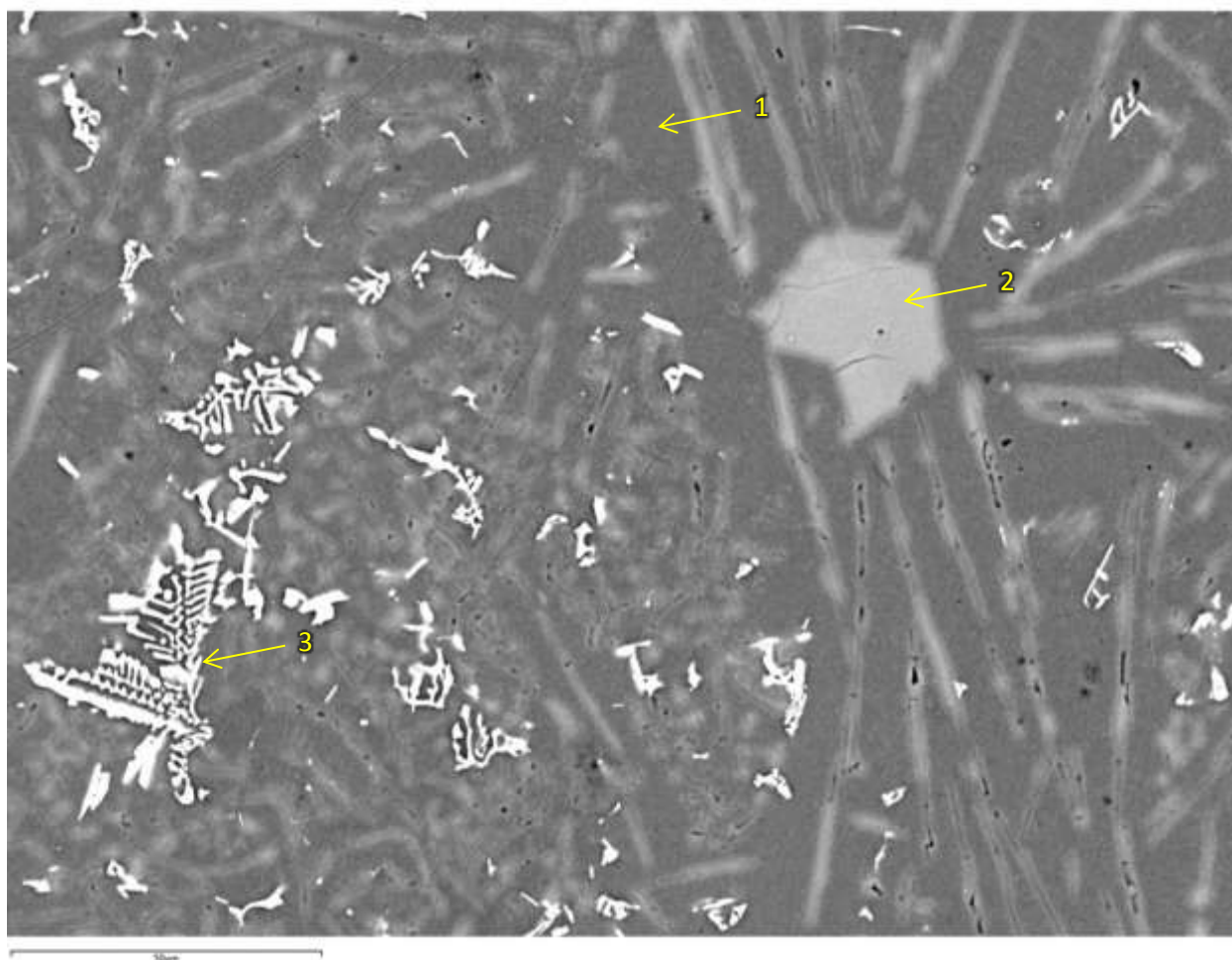
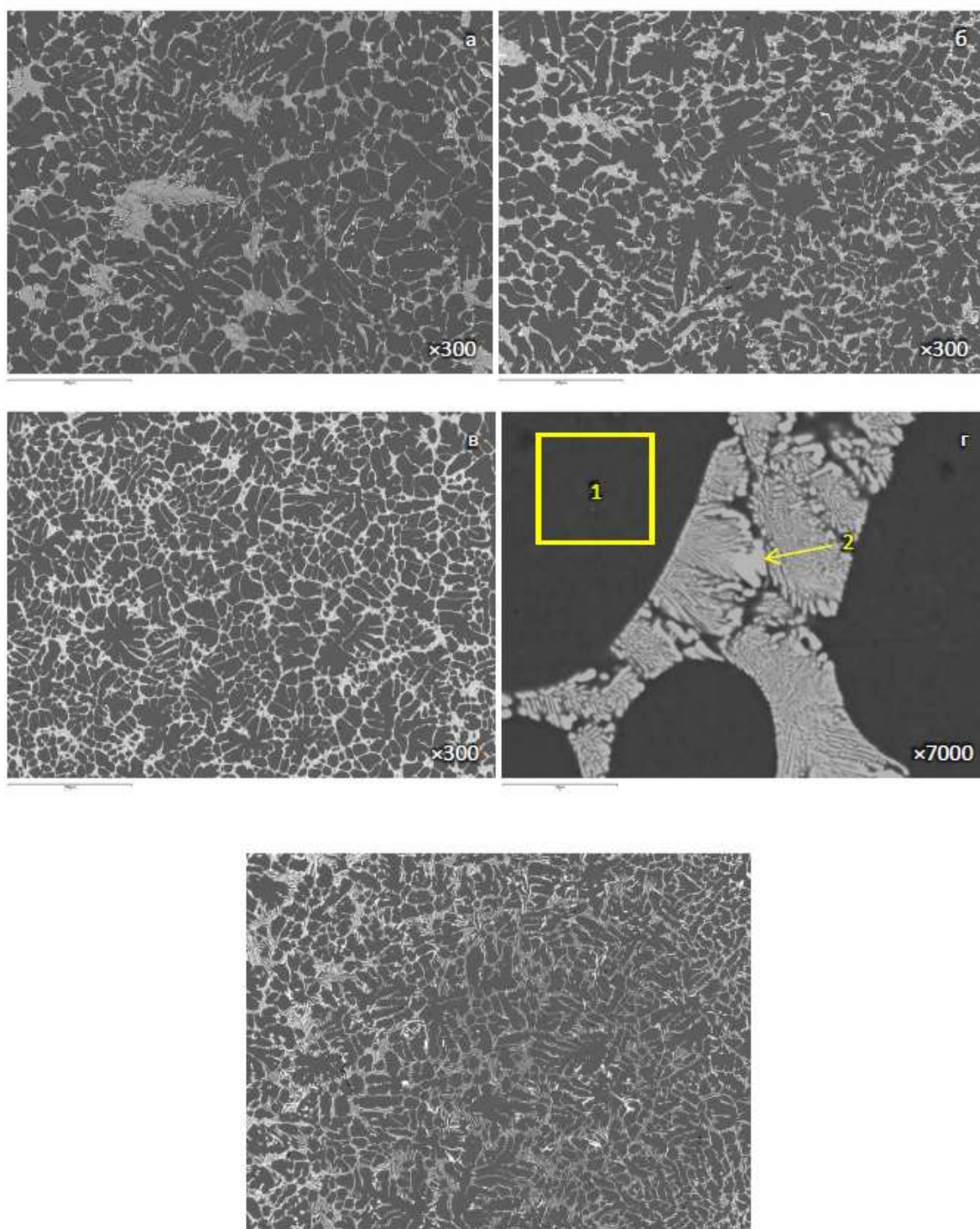


Рис. 1 – Микроструктура сплава АК19 в исходном состоянии (а, в, д) и после МГДО (б, г, е)



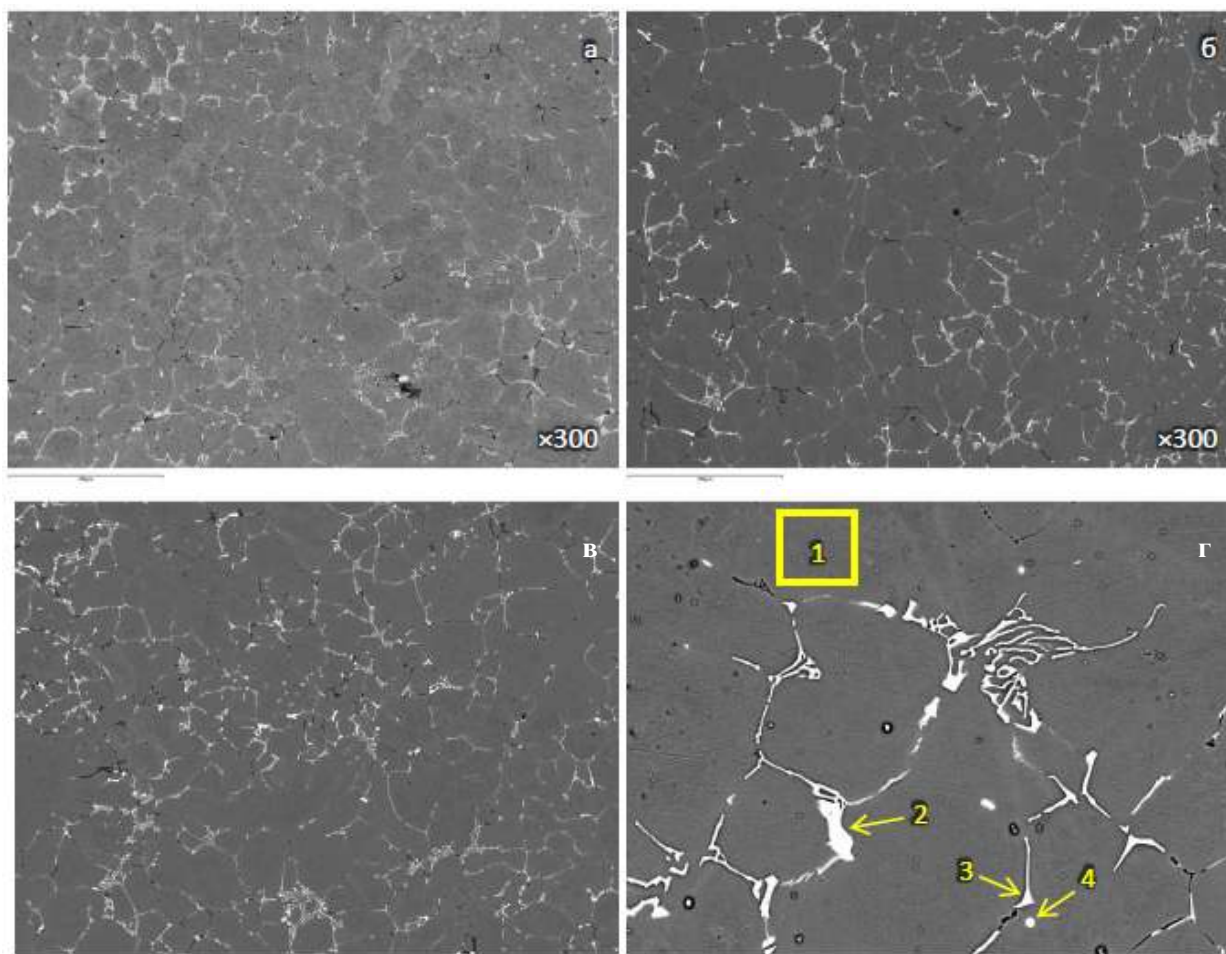
Место измерения	Содержание элементов, % масс.			
	Al	Si	Mn	Fe
1	98,3	1,8		
2	0,6	99,4		
3	62,1	8,7	7,0	22,2

Рис. 2 – Микроструктура сплава АК19. Элементный состав структурных составляющих



Место измерения	Содержание элементов, % масс.		
	Al	Ce	La
1	100,0	14,5	7,8
2	77,6		

Рис. 3 – Микроструктура сплава 1417: а – верх слитка; б – середина слитка; в – низ слитка. Элементный состав структурных составляющих (г)



Место измерения	Содержание элементов, % масс.							
	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu	La	Ce
1	0,5	98,3	0,8	0,4				
2	2,8	23,9	22,0				20,2	31,2
3		61,5	9,0	8,3	20,4	0,8		
4	5,7	65,2	21,1			2,6	1,7	3,8

Рис. 4 – Микроструктура сплава АМГ6 после МГДО: а – верх слитка; б – середина слитка; в – низ слитка. Элементный состав структурных составляющих (г)

Определение локального химического состава материала проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер Z=4) до U

($Z=92$), для количественного анализа – от Na ($Z=11$) до U ($Z=92$). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Результаты анализа приведены в табл. 1. Элементный состав образцов представляет собой среднюю величину по результатам трех измерений.

Таблица 1

Локальный химический состав образцов.

Образец	Содержание элементов, % масс.					
	Mg	Al	Si	Mn	La	Ce
AK19						
верх		83,1	16,9			
середина		83,9	16,1			
низ		86,0	14,0			
AK19 МГДО						
верх		82,7	17,3			
середина		82,6	17,4			
низ		84,0	16,0			
AMГ6						
верх	0,6	97,7	1,2	0,5		
середина	0,6	97,6	1,2	0,6		
низ	0,6	97,6	1,2	0,6		
AMГ6 МГДО						
верх	0,6	97,7	1,2	0,5		
середина	0,5	97,6	1,3	0,5		
низ	0,6	97,4	1,5	0,6		
1417						
верх		95,3	0,1		1,6	3,0
середина		94,8	0,1		1,8	3,3
низ		95,0	0,1		1,6	3,3
1417 МГДО						
верх		93,9	1,1		1,7	3,3
середина		93,8	1,0		1,9	3,3
низ		94,1	1,0		1,7	3,2

Из результатов, полученных при МРСА и оптической микроскопии сплавов после МГДО и без обработки можно сделать вывод, что пилотная установка позволяет получать слитки без свойственной МГДО анизотропии и перераспределения элементов между нижней и верхней частями слитка. В экспериментах со сплавами АК-19 и 1417М получены

гомогенные равнозеренные структуры, с равномерно ориентированным по всем плоскостям зернами.

Кроме того, на разработанной пилотной установке значительно увеличивается качество слитков. На рис. 5 приведены сравнительные фотографии микроструктуры слитков, полученных на установке в 1 этапе и на пилотной установке.

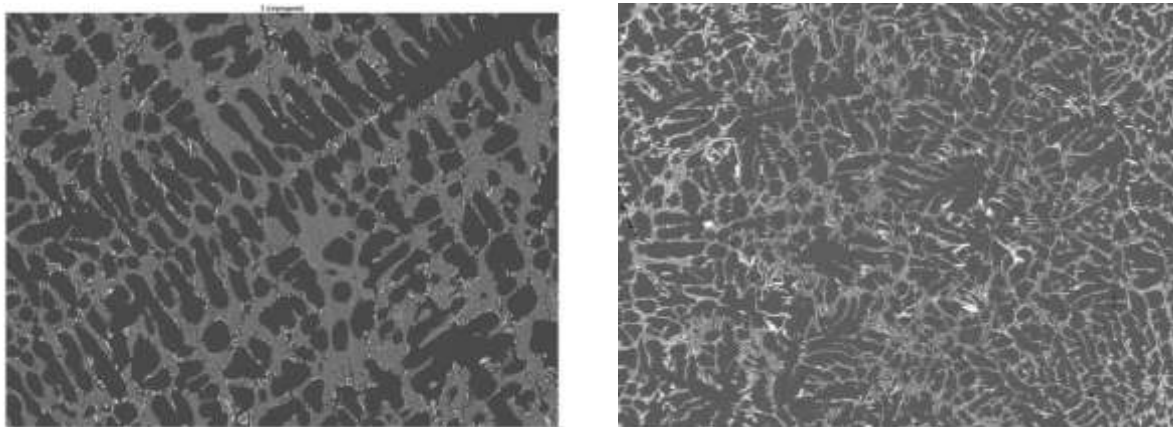


Рис. 5 – слева приведена структура сплава полученного на лабораторной установке в 1 этапе выполнения работ, справа – на пилотной установке во втором этапе

Из Рис. 5 видно, что сплав 1417М после выплавки в пилотной установке имеет меньший размер зерна, в нем отсутствует анизотропия и интерметаллидная фаза распределена в большей степени на границах зерен.

Исследование изменения механических характеристик в слитках после проведения МГДО

В таблицах 2 и 3 приведены результаты механических испытаний при растяжении образцов алюминиевых сплавов.

Образцы, размеры которых a_0 и b_0 приведены в таблице, испытывались с предварительной нагрузкой 0,1 МПа, Скорости E-модуля 1 мм/мин, скорости испытания (растяжения) 50 мм/мин.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов из сплава 1417 на растяжение
в исходном состоянии и с МГДО

1417М							
	№ обр	δ , при F_{\max}	Фразр МПа	a_0 , мм	b_0 , мм	S_0 , мм ²	σ_b , Мпа
	1	5,0	535,0	1,7	11,0	18,5	29,0
	2	6,3	355,0	1,5	11,0	16,9	21,0
	3	5,0	726,0	1,6	11,0	17,3	42,0
	ср. знач.	5,4					30,6
1417М МГДО							
	№ обр	d_l при F_{\max}	Фразр МПа	a_0 , мм	b_0 , мм	S_0 , мм ²	Мпа
	1	7,7	1370,0	1,6	11,0	17,8	76,9
	2	4,9	736,0	1,6	11,0	17,3	42,6
	3	3,5	814,0	1,7	11,0	18,2	44,8
	ср. знач.	5,4					54,7

Таблица 3

Результаты испытаний образцов из сплава АК-19 на растяжение
в исходном состоянии и с МГДО

АК-19							
	№ обр	δ , при F_{\max}	Фразр МПа	a_0 , мм	b_0 , мм	S_0 , мм ²	σ_b , Мпа
	2	1,6	1730,0	1,5	11,0	16,6	104,4
	4	1,3	1790,0	1,6	10,8	17,4	103,0
	5	1,2	1790,0	1,7	10,8	18,1	98,8
	ср. знач.	1,4					102,1
АК-19 МГДО							
	№ обр	d_l при F_{\max}	Фразр Н	a_0 , мм	b_0 , мм	S_0 , мм ²	Мпа
	1	1,2	1740,0	1,6	11,2	17,9	97,4
	3	1,0	1530,0	1,7	11,1	18,8	81,6
	4	2,5	2930,0	1,7	10,9	18,0	163,1
	ср. знач.	1,6					114,0

Ошибка измерений составляла не более 10%, крайние значения выборки в расчетах не учитывались.

Из таблиц 2 и 3 видно, что МГДО увеличивает как предел прочности алюминиевых сплавов, так и их пластичность.

Результаты определения содержания водорода в полученных слитках приведены в Таблице 4.

Таблица 4

Результаты определения водорода в слитках алюминиевых сплавов

	Исходное		Ошибка, %	МГДО		Ошибка, %	Изменение содержания водорода, %
АК-19	0,39	0,02		0,10	0,01		
	0,42	-0,02		0,11	-0,01		
	0,40	0,40	-3,8	0,10	0,10	-8,3	74±8
1417М	0,28	0,01		0,18	-0,03		
	0,29	-0,01		0,13	0,02		
	0,29	0,29	-3,2	0,15	0,15	16,3	47±16
АМГ6	0,35	0,01		0,16	-0,02		
	0,38	-0,01		0,11	0,03		
	0,37	0,37	-2,9	0,14	0,14	19,0	63±19

Из табл. 4 видно, что разработанная пилотная установки и технология удаления водорода с использованием МГДО снижает количество растворенного водорода на 47–74%, что в значительной мере улучшает прочностные характеристики алюминиевых сплавов. Данные результаты получены при фиксированных параметрах обработки – относительная скорость перемещения источников магнитного поля – 5 м/с, время обработки – 2 минуты, температура обработки 670–680°С.

Выводы

В разработанной пилотной установке для МГДО расплава реализовано индуцирование пульсирующего электрического поля вращающимися источниками магнитного поля. В пилотной установке нивелировано влияние разницы времени воздействия МГДО на расплав максимально в середине слитка, но там минимальное значение тока, следовательно действие МГДО максимально на расстоянии 2–3 мм от стенки тигля, обращенной к ИМП.

Показано, что при включении в технологию разливки алюминиевого сплава системы для МГДО можно добиться:

- увеличения прочности и пластичности алюминиевых сплавов на 10–20%;
- равномерной структуры;
- отсутствия анизотропии кристаллической структуры.

Равномерного распределения легирующих элементов по всему объему слитка.

Снизить содержание водорода на 50–70% с минимальными энергозатратами..

На третьем этапе планируется:

На основании полученных в ходе выполнения работы результатов сформирован план реализации исследований в виде перспективного технологического процесса получения сплавов с пониженным содержанием водорода, что обеспечит более низкую пористость, меньшее количество дислокаций, повышенную прочность и пластичность.

1 – необходимо оптимизировать процесс МГДО для каждого сплава индивидуально.

2 – выработать критерии влияющие на всю совокупность свойств сплава – концентрацию водорода, размер зерна, распределение интерметаллидных фаз.

3 – определить промышленный технологический процесс для внедрения МГДО и экономически обосновать эффективность новшества.

ПОДДЕРЖКА: работа выполнена в рамках проекта 16-43-242013 р_офи_м "Влияние индуцируемого электрического поля на ионы водорода в расплаве алюминиевого сплава" при поддержке ФБУ "Российский фонд фундаментальных исследований", правительства Красноярского края, Краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Литература

1. Лаптев А.Б., Первухин М.В., Белова Н.А., Тимофеев В.Н., Мовенко Д.А. Перспективный метод электропереноса атомов легирующих элементов в алюминиевых сплавах магнитогидродинамической обработкой расплава. В сборнике: IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат" посвящена 110-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Николая Митрофановича Склярова: материалы конференции. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2017. С. 7.

2. Первухин М.В., Тимофеев В.Н., Лаптев А.Б. Разработка технологии литья алюминиевых сплавов при воздействии магнитогидродинамической обработки расплава. В сборнике: Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2017. С. 240–259.

3. Anatoly B. Laptev, Michail V. Pervukhin, Alexander N. Afanasiev-Khodykin, Victor N. Timofeev, Dmitry A. Movenko, Alena E. Averina. The control of anisotropy in aluminum alloy casting by the magnetohydrodynamic treatment method. International Journal of Engineering and Technology. 2018. T. 10. № 2. С. 497–503.

4. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Фенольно-каучуковые клеи, модифицированные карборанами/ Клеи. Герметики, Технологии. 2017. № 6. С. 2–6.

5. Лаптев А.Б., Первухин М.В., Мовенко Д.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Тимофеев В.Н., Галушка И.А. Исследование влияния магнитогидродинамической обработки сплава 1417М на структуру и содержание в нем водорода. Вопросы металловедения. 2017. Т. 91. № 3. С. 35–43.

6. Лаптев А.Б., Первухин М.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Тимофеев В.Н., Мовенко Д.А., Галушка И.А. Электроперенос ионов легирующих

элементов в алюминиевых сплавах магнитогидродинамической обработкой расплава. Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 10. № 8. С. 1031–1041.

7. Первухин М.В., Тимофеев В.Н., Лаптев А.Б. Разработка технологии литья алюминиевых сплавов при воздействии магнитогидродинамической обработки расплава. В сборнике: Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2017. С. 240–259.

8. Оспенникова О.Г. Лаптев А.Б., Первухин М.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Тимофеев В.Н., Мовенко Д.А. "Влияние электрических полей на структуру при магнитогидродинамической обработке алюминиевого сплава". Электromеталлургия, 2018 г. № 6. С. 2–8.

УДК 621.791.18

Диффузионная сварка прецизионных узлов, имеющих форму тел вращения

Беляев С.Н.¹, к.т.н.; Щербак А.Г.¹, д.т.н.

serenible@mail.ru, ascherbak@gmail.com

¹ОАО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор, Санкт-Петербург

Аннотация:

Представлены схемы и расчетные методики построения процесса сварки бериллиевых узлов, обеспечивающие управление процессами пластического деформирования. Приведены примеры практического использования при сварке реальных бериллиевых конструкций.

Ключевые слова:

диффузионная сварка, давление термического натяга, деформация, бериллий, управляющие факторы.

Введение

В современном точном приборостроении широко применяются материалы, обладающие целым рядом ценных конструкционных свойств, однако реализация неразъемных соединений этих материалов методами сварки плавления и пайки вызывает проблемы. Примером является бериллий, материал, имеющий малый удельный вес, уникальное значение удельного модуля упругости, который в 5–6 раз выше, чем у большинства металлов, и высокую размерную стабильность, что определяет использование конструкций из бериллия, как основного узла

гироскопических приборов в авиастроении, ракетной и космической технике, объектах морского флота [1]. Кроме того широкое применение бериллия в датчиках регистрации ионизирующего излучения обусловлено большой проникаемостью для мягкого рентгеновского излучения, в 17 раз превышающей аналогичную характеристику у алюминия [2]. Решение проблемы реализации неразъемных соединений из бериллия связано с использованием диффузионной сварки в вакууме (ДСВ), определяемой как T, P, t – процесс (T – температура, P – давление, t – время). Это способ, не содержащий принципиальных ограничений по соединяемым материалам, а иногда являющийся наиболее приемлемым, если не единственно возможным, средством получения конкретных узлов [3, 4]. Известные примеры ДСВ конструкций из бериллия [5, 6] с получением качественных герметичных соединений только подтверждают актуальность исследований в направлении использования этого способа соединения.

Постановка задачи

Наибольший интерес в точном приборостроении вызывает технология ДСВ прецизионных узлов, в том числе и из бериллия, имеющих форму тел вращения, когда сварка осуществляется по плоским кольцевым и телескопическим поверхностям сопряжения и требуется создания равномерного сварочного давления по всему периметру сварного шва. При этом важным аспектом технологии сварки бериллиевых узлов является обеспечение возможности регулирования деформации в условиях сварочного давления термического натяга, с точностью до единиц микрометра, поскольку конечная точность конструкций после финишной обработки составляет десятые и сотые доли микрометра. Давление термического натяга создается за счет различных значений термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) материалов сварочного модуля и свариваемых деталей.

Целью работы являлось выявление эффективных технических решений и средств обеспечения процесса ДСВ прецизионных узлов из бериллия, имеющих форму тел вращения, с использованием сварочного давления термического натяга.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих основных задач:

- выявление исходных условий и принципов построения процесса сварки с регулированием пластических деформаций;
- создание средств математического обеспечения процесса управления микропластическими деформациями при сварке с использованием согласованной совокупности основных параметров сварочного модуля и термомеханического цикла сварки;
- разработка схем практической реализации сварки реальных узлов.

Методика эксперимента

Экспериментальные исследования были связаны с разработкой технологии ДСВ прецизионных бериллиевых узлов из типов бериллия ДГП-56 и ТИП-56 с содержанием основного материала не менее 98,8 и 98,5% соответственно, и крупностью зерен ~56 мкм по кольцевым и телескопическим поверхностям сопряжения. Процесс ДСВ осуществлялся в вакуумных установках в вакууме порядка 10^{-5} – 10^{-6} мм рт.ст. Сварочное давление обеспечивалось конструкцией сварочного модуля за счет различной величины термических коэффициентов линейного расширения свариваемых деталей и элементов модуля.

После сварки определялось соответствие сварного шва техническим требованиям по герметичности – течь гелия не более $6,65 \cdot 10^{-15}$ м³Па/с и контролировалась величина сварочных деформаций.

Экспериментальная часть

Схему диффузионной сварки прецизионных сферических узлов по кольцевым поверхностям сопряжения можно наглядно представить на

примере тонкостенной сферической оболочки (рис.1), получаемой соединением по плоскостям разреза двух одинаковых полусфер. В общем виде сварочный модуль (рис. 1), обеспечивающий создание термического натяга $P_{ТН}$, представляет собой замкнутую систему, которая включает в себя свариваемые детали (Д), пуансоны (П) и стяжки (С), жёстко фиксирующие между собой пуансоны [7]. Для расчёта деформации деталей ε_d в процессе ДСВ используются параметры сварочного модуля и термомеханического цикла сварки: высота l_0^d , l_0^p , l_0^c , деталей, кольцевых пуансонов и стяжек соответственно (стяжки равномерно размещены по периметру пуансонов), а также физико-механические и теплофизические свойства элементов сварочного модуля.

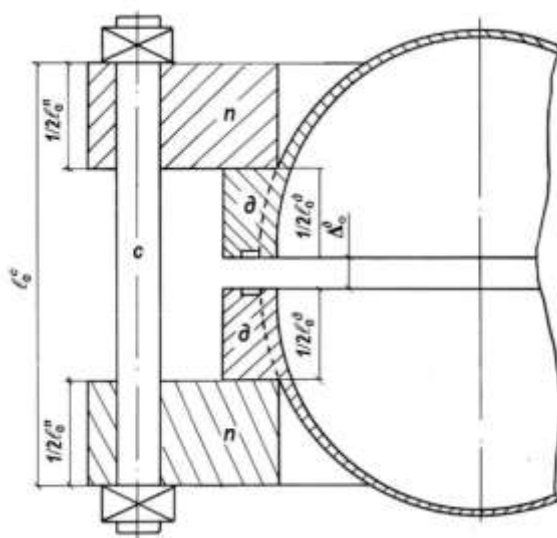


Рис. 1 – Схема ДСВ тонкостенных полусфер.

д – детали (полусферы), п – пуансоны, с – стяжки, l_0^d , l_0^p , l_0^c , высота деталей, кольцевых пуансонов и стяжек, Дд – исходный зазор между полусферами

Можно определить следующие исходные условия, позволяющие решить поставленные задачи.

1) Формирование заведомо избыточной по сравнению с требуемым для образования соединения значением величины суммарной деформации стяжек и деталей $\Sigma\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_d$ при отсутствии деформации пуансонов ε_p ($\varepsilon_p = 0$) за счет использования высокопрочного материала пуансонов.

2) Выявление технологических приемов регулирования соотношения деформаций и стяжек ε_c и деталей ε_d в интервале температур $\Delta T_{св}$.

3) Построение процесса деформирования при сварке, обеспечивающего на начальном этапе преимущественное деформирование стяжек, а по мере приближения к температуре сварки $T_{св}$ – деформирование деталей.

В общем виде моделирование и расчёт процесса сварки давлением связаны с использованием выражений, определяющих три основных состояния системы сварочного модуля: начальное, промежуточное (когда исходный зазор Δ^d между деталями становится равным нулю при температуре стыковки T_c), и конечное [8]. Из этих выражений, при $\varepsilon_n = 0$ можно получить зависимость для расчета величины суммарной деформации $\Sigma\varepsilon$:

$$\Sigma\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_d = l_0^c(1 + \alpha_c\Delta T_{св}) + l_0^n(1 + \alpha_n\Delta T_{св}) + l_0^d(1 + \alpha_d\Delta T_{св}), \quad (1)$$

где $\Delta T_{св} = (T_{св} - T_c)$, α_c , α_n и α_d – термические коэффициенты линейного расширения материалов стяжек, пуансонов и деталей.

В качестве основного технологического приема был принят выбор интервала температур $\Delta T_{св}$ и значений l_0^n и l_0^c , обеспечивающих деформацию $\Sigma\varepsilon$, заведомо превышающую суммарную погрешность, которая определяется люфтами исходной сборки, отклонениями в размерах и свойствах материала стяжек и деталей. Далее осуществлялось расчленение этого интервала на два этапа, с созданием условий преимущественного деформирования на первом этапе стяжек для выравнивания и обеспечения симметрии сварочных напряжений, и увеличением на втором этапе, близком к значению $T_{св}$, степени деформирования деталей. Это достигается введением промежуточной температуры T_p , определяемой из условия $T_c < T_p < T_{св}$, и формированием температурных интервалов: $T_p - T_c$ и $T_{св} - T_p$, с соотношением этих

интервалов в пределах, которые обеспечивают экспериментально установленную долю 5–15% деформации ε_d в общей деформации $\Sigma\varepsilon$.

В данном случае используется предложенная А.К. Кочергиным [9] зависимость $\sigma_{TT} = \sigma_T \left(1 - \frac{T_p}{T_{пл}}\right)^2$, где σ_T - значение предела текучести материала при 298К, предела текучести материала σ_{TT} в процессе сварки от гомологической температуры процесса (отношение текущей температуры к температуре плавления данного материала – $T/T_{пл}$).

Таким образом, рассматривая зависимости от температуры пределов текучести материалов стержней σ_{TT}^c и деталей σ_{TT}^d и выбирая материал стержней с температурой плавления $T_{пл}^c$, большей, чем температура плавления свариваемых деталей $T_{пл}^d$, можно обеспечить условия, когда для каждого интервала температур δT (как это показано на рис. 2) будет иметь место большее уменьшение величины приращения $\delta\sigma_{TT}^d$ по сравнению со значением $\delta\sigma_{TT}^c$.

Оперируя при обозначении сопротивления деформациям понятием критического параметра $P_{кр}$, равного произведению предела текучести σ_{TT} используемого материала при данной температуре на площадь поперечного сечения элемента (т.е. $P_{кр} = \sigma_{TT} \cdot S$), можно обеспечить пересечение в заданной точке (точка Р – рис. 2) зависимостей $P_{кр}^d(T)$ и $P_{кр}^c(T)$, что будет иметь место при определённой температуре T_p в момент времени t_p (рис. 2).

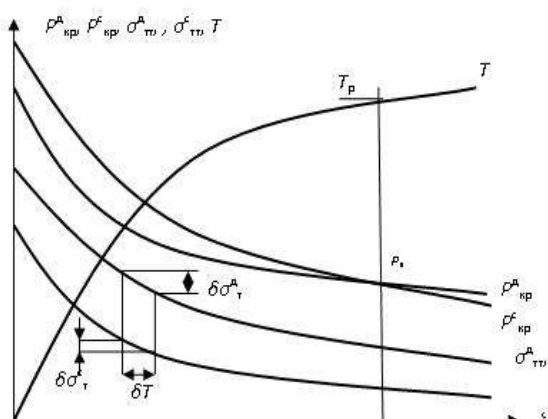


Рис. 2 – Зависимости $\sigma_{ТТ}$ и критических параметров $P_{кр}=\sigma_{ТТ}\cdot S$ от температуры

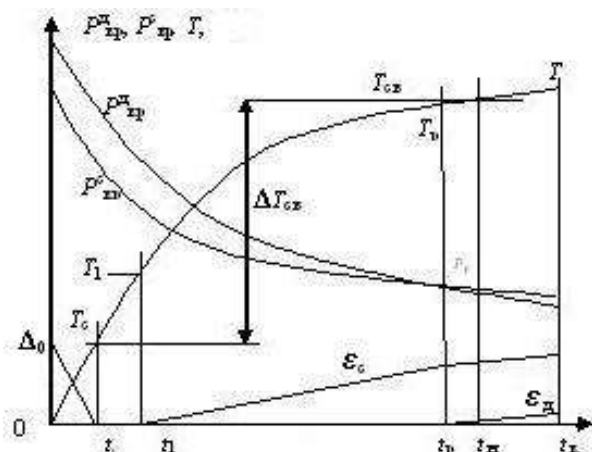


Рис. 3 – Временные зависимости основных параметров процесса сварки

Причём при температурах, меньших значения T_p (левее точки P), будет иметь место соотношение $P_{кр}^c < P_{кр}^d$, а при температурах, больших, чем T_p , (правее точки P), – соотношение $P_{кр}^c > P_{кр}^d$. Исходя из равенства критических параметров для стяжек и свариваемых деталей при температуре T_p в точке P, можно записать:

$$\sigma_{Т}^c \cdot (1 - T_p/T_{пл}^c)^2 \cdot S^c = \sigma_{Т}^d \cdot (1 - T_p/T_{пл}^d)^2 \cdot S^d \quad (2)$$

а учитывая необходимость выполнения условия $T_p < T_{св}$, при достаточно близких их значениях, т.е. задавая $T_p = K \cdot T_{св}$, где K – коэффициент, равный (0,9...0,98), выражение (3) можно записать в виде:

$$\sigma_{Т}^c \cdot S^c \cdot (1 - K \cdot T_{св}/T_{пл}^c)^2 = \sigma_{Т}^d \cdot S^d \cdot (1 - K \cdot T_{св}/T_{пл}^d)^2, \quad (3)$$

$$\text{откуда следует } S^c = \frac{\sigma_{Т}^d \cdot S^d \cdot (T_{пл}^c)^2 \cdot (T_{пл}^d - K \cdot T_{св})^2}{\sigma_{Т}^c \cdot (T_{пл}^d)^2 \cdot (T_{пл}^c - K \cdot T_{св})^2}, \quad (4)$$

где $T_{пл}^c$, $T_{пл}^d$ – температура плавления стяжек и деталей соответственно, $\sigma_{Т}^c$, $\sigma_{Т}^d$ – предел текучести при комнатной температуре материалов стяжек и деталей соответственно, S^c , S^d – площади поперечных сечений стяжек и деталей соответственно, K – коэффициент, равный отношению $T_{св}/T_p = (0,9-0,95)$.

Расчет необходимой величины сварочного давления термического натяга производится на основании известных выражений [9],

учитывающих значения ТКЛР линейных размеров и модулей упругости материалов свариваемых полусфер и узлов сварочного модуля.

Совмещая зависимости, характеризующие изменение параметров сварки во времени и зависимости критических параметров $P_{кр} = \sigma_{ТТ} \cdot S$ от температуры для свариваемых деталей и стяжек, можно графически представить процесс сварки (рис. 3). В процессе нагрева с момента времени t_1 при температуре T_1 до момента времени t_p (температура T_p) будет иметь место гарантированное деформирование стяжек. Это приведёт к равномерному распределению давления между всеми стяжками за счет устранения погрешностей сборки, и, в конечном счёте, к тому, что сварочная нагрузка будет одинакова по всему периметру сварного шва. При этом на данной стадии процесса деформации свариваемых деталей практически не происходит, т.к. имеет место соотношение $P_{кр}^д > P_{кр}^с$.

В качестве управляющих факторов процесса сварки по представленной схеме можно определить температуру сварки $T_{св}$, температуру плавления $T_{пл}^с$, геометрические параметры $l_0^с$ и $S^с$ и предел текучести $\sigma_T^с$ материала стяжек, а также высоту l_0^n пуансонов.

Дальнейший рост температуры приводит к тому, что при $T > T_p$ величина $P_{кр}^д$ становится меньше, чем $P_{кр}^с$, и начинается преимущественное деформирование деталей.

В качестве примера практической реализации можно привести технологический процесс, где осуществлялась сварка бериллиевой тонкостенной сферы с фланцами. В качестве материала стяжек при сварке использовался ковар 29НК, имеющий температуру плавления (1450°C) более высокую, чем бериллий (1283°C). Условия деформирования задавались выбором диаметра стяжек, временем нагрева от температуры 920°C до температуры сварки $T_{св}$, составлявшей (1020–1030)°C, порядка 15–20 минут, что обеспечивало заданную деформацию фланцев. Материалом пуансонов являлась сталь 12Х18Н10Т. Предлагаемая схема

сварки обеспечивала деформацию стяжек $\varepsilon_c=0,30-0,35$ мм при деформации осадки одноосного сжатия фланцев ε_d порядка 0,03 мм т.е. соотношение $\varepsilon_c/\varepsilon_d$ составляло величину $\sim 10-12$, причём до 0,25 мм из деформации стяжек ε_c осуществлялось на этапе нагрева до температуры T_p . Равномерность указанной деформации осадки ε_d по периметру сварного шва при этом составляла $\pm 0,002$ мм. Прочность герметичного сварного шва составляла величину 320–360 МПа.

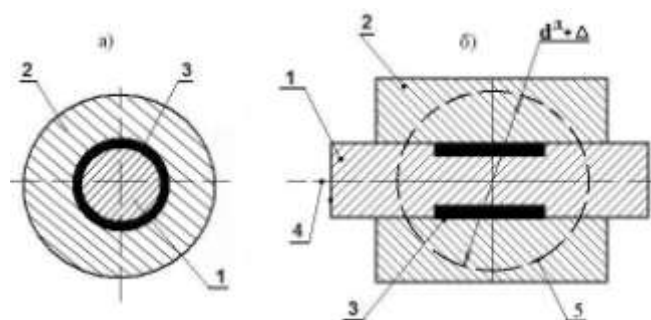


Рис. 4 – а) поперечное сечение (перпендикулярно оси вращения); б) продольное сечение (через ось вращения); 1 – охватываемый цилиндр; 2 – охватывающая втулка; 3 – профилированная кольцевая проточка, заполненная материалом армирующего элемента; 4 – ось вращения; 5 – наружная сферическая поверхность заготовки ротора диаметром $d^L+\Delta$

На рис. 4 представлена схема изготовления сплошной бериллиевой сферы [8], основанная на диффузионной сварке по телескопической поверхности сопряжения цилиндра и втулки с предварительным выполнением на цилиндре кольцевой профилированной проточки, заполненной материалом медного армирующего элемента. После сварки, базирясь от торца цилиндра, вытачивается сфера заданного диаметра с требуемой ориентацией армирующего элемента относительно ее центра.

В данном случае имеет место схема сварки с использованием осесимметричного давления термического натяга, которое ориентировано к оси цилиндра. При этом управление давлением термического натяга $P_{т/н}$, величиной деформации обжатия ε_d и скоростью деформирования $\dot{\varepsilon}$, производится посредством использования таких параметров, как время сварки t , интервалы температур и время деформирования, а также

геометрических параметров сварочного модуля (диаметры d и зазоры Δ), а и теплофизических свойств материалов сварочного модуля (ТКЛР, α). Очевидно, что эти параметры можно определить, как управляющие.

Деформацию ε_d заготовки, используя выражения, определяющие последовательные переходы системы сварочного модуля из начального состояния в промежуточное и конечное состояния [8], можно определить по выражению:

$$\varepsilon_d = d_2 \cdot (1 + \alpha_d \cdot \Delta T_c) \cdot (1 + \alpha_d \cdot \Delta T_{cb}) - D_1 \cdot (1 + \alpha_{об} \cdot \Delta T_c) \cdot (1 + \alpha_{об} \cdot \Delta T_{cb}) \quad (3)$$

где α_d , $\alpha_{об}$ – ТКЛР деталей и обоймы соответственно, d_2 – наружный диаметр заготовок ротора, D_1 – внутренний диаметр сварочной обоймы, ΔT_c – интервал температур от комнатной до температуры стыковки, ΔT_{cb} – интервал от температуры стыковки до температуры сварки.

Практическая реализация представленной схемы сварки заключалась в проведении процесса при температурах сварки 1023–1123 К. Температура сварки составляла величины, меньшие, чем в приведенном выше примере для тонкостенных полусфер. Это было обусловлено тем, что в зоне сварного шва имело место взаимодействие бериллия с медью, выступавшей в качестве армирующего элемента, а образование избыточного количества интерметаллических соединений в системе бериллий–медь являлось нежелательным. Наружный диаметр d охватываемого цилиндра и внутренний диаметр d_1 охватывающей втулки составляли 8 мм и выполнялись из условия обеспечения при сборке заготовок натяга величиной (0,02–0,06) мм, а наружный диаметр d_2 охватывающей втулки из корундовой керамики был выбран $d_2 = 12$ мм при начальном диаметральном зазоре $\Delta = 0,04^{+0,005}$ мм.

Деформации обжатия бериллиевого узла при различных зазорах Δ составляли от 25 мкм при $T_{cb} = 1023$ К, до 45 мкм при $T_{cb} = 1123$ К. При этом деформации некруглости $\varepsilon_{ц}$ наружной поверхности цилиндрической

заготовки (в поперечном сечении) в зависимости от скорости процесса деформирования $\dot{\epsilon}_d$ лежали в интервале 5–10 мкм.

Заключение

1. Сформулированы условия выполнения прецизионной диффузионной сварки в вакууме бериллиевых узлов, имеющих форму тел вращения, по плоским кольцевым и телескопическим поверхностям сопряжения с использованием давления термического натяга, обеспечивающие регулируемые и равномерные микропластические деформации свариваемого узла за счет перераспределения деформаций между элементами сварочного модуля.

2. Разработана методика расчета процесса сварки, основанная на использовании согласованной совокупности основных характеристик сварочного модуля, свойств материалов сварочного модуля и параметров термомеханического цикла сварки.

3. Выявлены управляющие параметры процесса ДСВ и разработана и апробирована при изготовлении реальных изделий совокупность технологических приемов, методов и средств, обеспечивающих управляемый характер процесса микропластического деформирования прецизионных узлов.

Литература

1. Ландау Б.Е., Электростатический гироскоп со сплошным ротором. СПб.: «ЦНИИ Электроприбор», «Гироскопия и навигация», № 1, 1993, С. 6–12.

2. Бериллий. Наука и технология /пер. с англ. под ред. Тихинского Г.Ф. и Папилова И.И., М.: Металлургия, 1984, 624 с.

3. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1976, 312 с.

4. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов, М. : Академия, 2006. — 208 с.
5. М А Комаров, Л С Гитарский, Сварка бериллия, "Сварочное производство", №7 956, 2014, С. 26–31.
6. Гаврюсов В.И. Метод прецизионного соединения тонкостенных сферических изделий из бериллия. "Морское приборостроение", вып.9, 1972 г. ЦНИИ "Электроприбор".
7. Удовиков А.С., Беляев С.Н., Щербак А.Г., Способ изготовления ротора шарового гироскопа, патент РФ № 2289790, МПК G01C25/00, G01C19/06, публикация 20.12.2006 г., бюлл. № 35.
8. Беляев С.Н. «Исследование процессов прецизионного формообразования сферических элементов узлов гироскопов с использованием прогрессивных методов выполнения неразъемных соединений», диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Санкт-Петербург, ГНЦ РФ ОАО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», 2009 г.
9. Кочергин А.К., Шестаков А.И. "К вопросу о зависимости между давлением и температурой при прессовой и диффузионной сварке". - Сб. Сварка, Судостроение, 1968, №11, С.118–120.
10. Г.В.Конюшков, Ю.Н.Копылов "Диффузионная сварка в электронике". Энергия, М., 1974, с.73.

УДК 669.715:621.78

Прогнозирование влияния режима закалки на механические свойства листов из термически упрочняемого алюминиевого сплава В-1341

Бенариеб И.^{1,2}; Пучков Ю.А.², к.т.н.; Клочков Г.Г.¹, к.т.н.;

Лощинин Ю.В.¹; Сбитнева С.В.¹

benar1294@gmail.com, putchkov_bmstu@mail.ru

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», Национальный исследовательский университет (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Аннотация:

Исследован характер фазовых превращений сплава В-1341 системы Al-Mg-Si при охлаждении от температуры закалки методами дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Расчетным способом построена диаграмма изотермических фазовых превращений для термически упрочняемого сплава В-1341. Показано, что предложенная модель теории закалочного фактора позволяет достоверно прогнозировать дисперсионное упрочнение листов из сплава В-1341-Т1 в зависимости от скорости охлаждения при закалке.

Ключевые слова:

деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si, закалка, дисперсионное упрочнение, диаграмма изотермических фазовых превращений, прогнозирование свойств, теория закалочного фактора.

Введение

Деформируемые термически упрочняемые сплавы системы Al-Mg-Si (авиали) нашли широкое применение в авиационной и автомобильной промышленности благодаря хорошему сочетанию эксплуатационных и технологических свойств. Для упрочнения данных сплавов проводят термическую обработку, включающую закалку, обеспечивающую получение пересыщенного твердого раствора (ПТР), и последующее старение, при котором в алюминиевой матрице образуются когерентные и полукogerентные упрочняющие частицы β'' - и β' -фаз.

Закалка является ключевым фактором термической обработки изделий из дисперсионно упрочняемых сплавов. При замедленном охлаждении от температуры закалки происходит частичный распад ПТР, приводящий к снижению потенциала дисперсионного упрочнения сплава при старении и снижению коррозионной стойкости. Чрезмерно высокие скорости охлаждения могут приводить к значительным остаточным напряжениям и короблению, особенно при закалке фасонных изделий. Таким образом, проблема выбора оптимального режима закалки изделий из дисперсионно-упрочняемых сплавов актуальна и требует комплексного подхода к решению.

В настоящее время для выбора режима охлаждения при закалке, как правило, используют экспериментальный метод, который требует больших затрат. Альтернативой экспериментальному методу является расчетный метод с применением компьютерных технологий и математического

моделирования. «Компьютерные методы моделирования структуры и свойств материалов при их создании и работе в конструкции» являются одним из стратегических направлений развития материалов и технологий до 2030 года [1].

На сегодняшний день разработка программы по выбору режимов закалки изделий из дисперсионно упрочняемых сплавов затруднена ввиду отсутствия адекватной математической модели, описывающей влияние режима охлаждения при закалке на структурные изменения и свойства сплава. По имеющимся данным наиболее достоверную и полезную информацию об этой связи дает теория закалочного фактора, позволяющая прогнозировать дисперсионное упрочнение σ в разных точках изделия в зависимости от режима закалки и природы сплава [3]:

$$\sigma(Q) = \sigma_{\min} + (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) \cdot \exp -k_1 \cdot Q^n \quad 0,5, \quad (1)$$

где σ_{\min} – минимальное значение прочности сплава, полученное после закалки и старения; σ_{\max} – максимальное значение прочности сплава, полученное после закалки и старения; k_1 – коэффициент; Q – закалочный фактор; n – степенной показатель.

В данной модели ключевым звеном математической связи между режимом закалки и получаемыми свойствами является Q – закалочный фактор, соответствующий относительной доли распада ПТР при закалке. Величина закалочного фактора зависит от режима охлаждения при закалке и чувствительности ПТР к распаду:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{v_{\text{охл}}(T) \cdot \tau_c(T)}, \quad (2)$$

где T_1 – температура закалочной среды; T_2 – температура нагрева под закалку; $v_{\text{охл}}$ – функция скорости охлаждения; τ_c – функция С-кривой диаграммы изотермических фазовых превращений (ДФП).

Цель настоящей работы заключалась в применении теории закалочного фактора для прогнозирования дисперсионного упрочнения листов из сплава В-1341-Т1 в зависимости от режима охлаждения при закалке.

Материал и методы исследований

Объектом исследования служил промышленный лист из сплава В-1341-Т, изготовленный на ОАО «КУМЗ». Сплав В-1341 является усовершенствованной модификацией сплава АВ (1341), разработанной ФГУП «ВИАМ» с целью обеспечения регламентированной рекристаллизованной структуры [2]. Химический состав исследуемого сплава определен методом спектрального анализа по ГОСТ 7727 на оптико-эмиссионном спектрометре Magellan Q8, % масс.: 0,6 Mg; 1,0 Si; 0,2 Cu; 0,12 Ca; 0,2 Fe; 0,3 Mn; 0,01 Cr; 0,01 Zn; 0,06 Ti.

Для прогнозирования механических свойств с помощью теории закалочного фактора требовалось определить неизвестные параметры модели (1) с помощью экспериментально полученных данных, отражающих влияние режима охлаждения при закалке на структуру и механические свойства сплава.

Для исследования влияния режима охлаждения при закалке на механические свойства сплава В-1341-Т1 проведены механические испытания на растяжение образцов согласно ГОСТ 1497 и ГОСТ 11701 на испытательной машине Zwick Roell Z100. Стандартные плоские образцы размером 150×30×0,6 мм вырезались из листа вдоль направления прокатки. Термообработка заключалась в нагреве в камерной печи НКО 7.7.10/7 фирмы «Накал» до температуры 535°C, выдержке в течение 10 минут и закалке либо в воде, либо на воздухе, либо в асбесте на воздухе. При

закалке в воду перенос садки осуществлялся в течение 5 секунд. В садке на одном из образцов устанавливалась термопара с целью определения скорости охлаждения при закалке. Не позднее 3–5 минут после закалки образцы отправляли в термостат на старение при температуре 170°C в течение 14 часов. Кроме того, часть исходных образцов подвергли отжигу при температуре 400°C в течение 1 часа.

Исследование влияния режима охлаждения при закалке на микроструктуру сплава В-1341-Т1 проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопах JEM 200СХ фирмы «JEOL» при ускоряющем напряжении 160 кВ и Теспаі G2 F20 фирмы «FEI Europe B.V., P.O.» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max80Т для ПЭМ. Исходным материалом для исследования служили образцы, полученные после механических испытаний на растяжение. Образцы для электронной микроскопии вырезали на электроэрозионном станке АРТА-120 в форме дисков диаметром 3 мм и толщиной 0,5–0,7 мм. Затем диски шлифовали до толщины 100 мкм. Исследования проводили на фольгах, полученных методом струйной полировки в кислотно-спиртовом электролите, охлажденном до минус 40°C на установке «TENUPOL-5» фирмы STRUERS.

Для исследования характера фазовых превращений, происходящих в сплаве при распаде ПТР в условиях охлаждения от температуры закалки, проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на высокотемпературном калориметре DSC 404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH. В качестве объекта исследования использовались прямоугольные образцы размером 4×4×0,6 мм с массой 26 мг, вырезанные из листа сплава В-1341-Т на прецизионном электроискровом станке фирмы АРТА-120. Режим

измерения заключался в нагреве системы со скоростью 20 К/мин до температуры 540°C, затем следовала выдержка в течение 20 минут и охлаждение с заданной скоростью. Защитной средой служил гелий. Результаты измерений регистрировались на компьютере и представлялись в виде термограмм – кривых ДСК, отражающих температурную зависимость теплового потока исследуемого образца.

Результаты исследований и их обсуждение

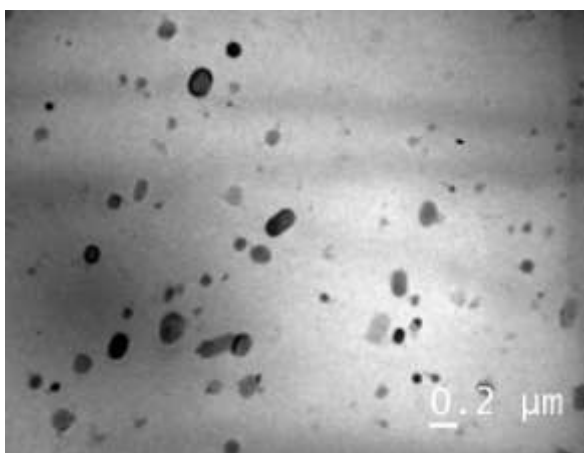
Из результатов исследования фазового состава сплава В-1341-Т1 методом ПЭМ (рис. 1) установлено, что микроструктура всех образцов состоит из алюминиевого твердого раствора, мелкодисперсных иглообразных частиц β' - или β'' -фазы [4], образовавшихся при старении, и крупных включений дисперсоидов округлой формы (до 200 нм), содержащих по данным РСМА Mn, Si, Mg, Fe (дисперсоиды – выделения, образующиеся во время гомогенизационного отжига, содержащие вышеперечисленные элементы [5]).

В образце, охлажденном в асбесте на воздухе со скоростью $V_{\text{охл}}=50$ К/мин, (рис. 1в) помимо указанных фаз обнаружены локализованные на дисперсоидах крупные иглообразные частицы (до 0,8 мкм), расположенные по взаимно перпендикулярным направлениям $\langle 100 \rangle$ матрицы. Кроме того, по данным РСМА эти частицы содержат магний и кремний, при этом в окружающих их участках твердого раствора наблюдаются области, обедненные магнием и кремнием. Следовательно, можно предположить, что эти частицы образовались при закалке и соответствуют метастабильной β' -фазе.

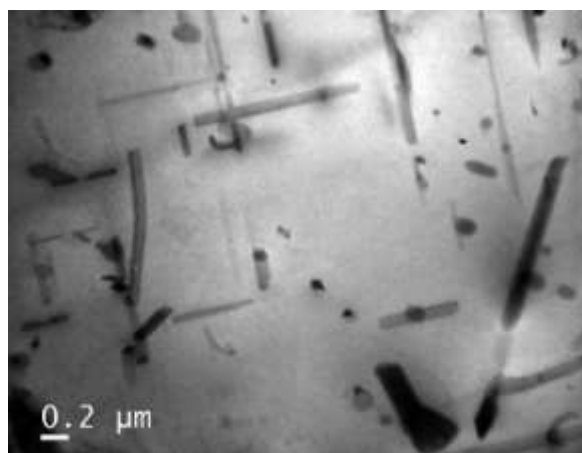
Известно, что наличие даже малого содержания (десятые доли процента) переходных металлов (марганца, железа) в алюминиевых сплавах существенно снижает устойчивость ПТР во время охлаждения при закалке ввиду облегченного образования выделений на дисперсоидах [6]. Поэтому распад ПТР при замедленном охлаждении происходит по

гетерогенному механизму с выделением грубых частиц β' -фазы на поверхности дисперсоидов. Сделанное заключение согласуется с результатами работ [7–13], в которых проводились аналогичные исследования.

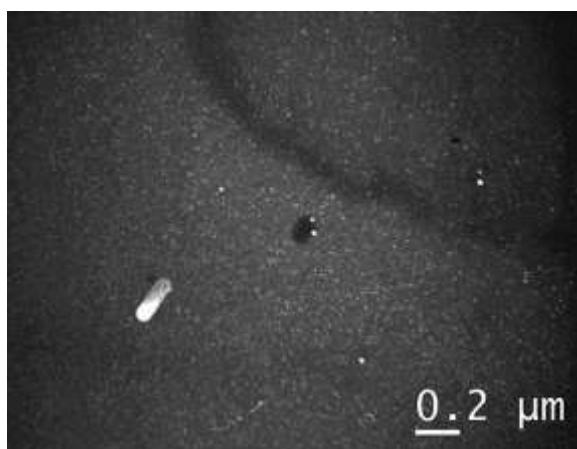
а)



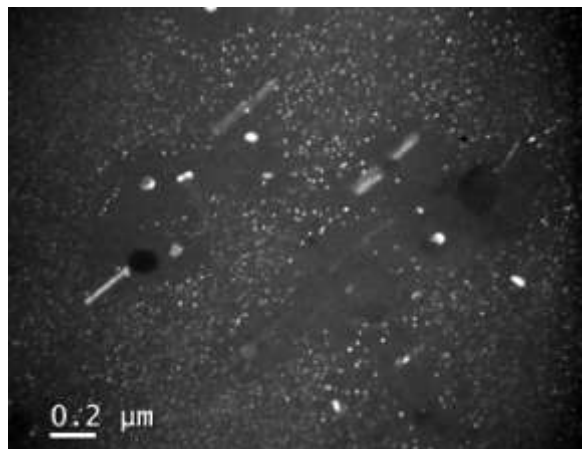
б)



в)



г)



а) закалка в воде (светлое поле)

б) закалка на воздухе в асбесте (светлое поле)

в) закалка в воде (темное поле)

г) закалка на воздухе в асбесте (темное поле)

Рис. 1 – Изображения микроструктуры сплава В-1341-Т1 в объеме зерна, полученные методом ПЭМ

На рисунке 2 представлены полученные методом ДСК термограммы для разных скоростей охлаждения сплава В-1341-Г в диапазоне температур от 540 до 250°C. В кривых ДСК при охлаждении наблюдаются два экзотермических пика: высокотемпературная реакция и низкотемпературная реакция. Наиболее вероятно, что высокотемпературная реакция соответствует выделению стабильной фазы β (Mg_2Si), а низкотемпературная реакция – метастабильной фазы β' . При высоких скоростях охлаждения выделение стабильной фазы подавляется и происходит выделение метастабильной фазы в температурном диапазоне 400...300°C. Сделанные выводы согласуются с результатами ПЭМ и с выводами работы [10], в которой проводились аналогичные исследования.

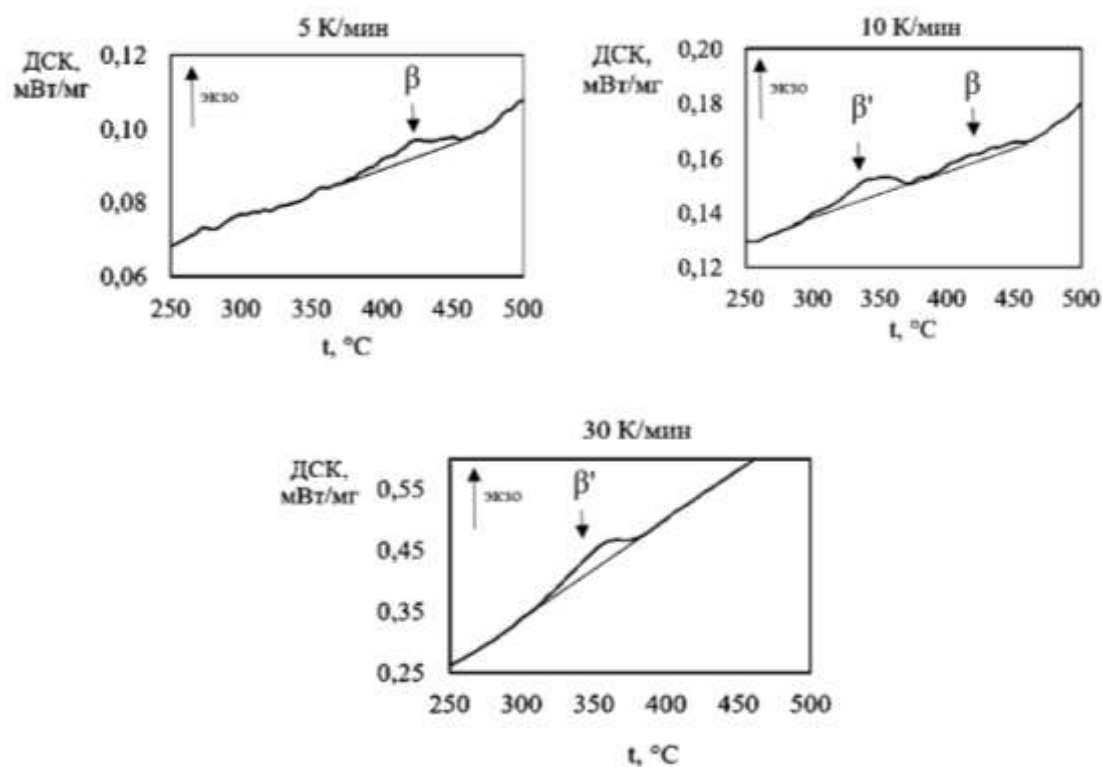


Рис. 2 – Кривые ДСК при охлаждении сплава В-1341 от температуры закалки

С целью определения неизвестного параметра k_5 уравнения С-кривой [14] по результатам определения температуры максимумов выделения

метастабильной β' -фазы по методу Киссинжера [15] оценили энергию активации выделений, которая составила 145 кДж/моль.

Полученные экспериментальные данные механических испытаний, ДСК и ПЭМ позволили использовать модель теории закалочного фактора для прогнозирования дисперсионного упрочнения листов из сплава В-1341. По методике, описанной в работе [14], была построена С-кривая ДФП при выделении 0,5% β' -фазы для исследуемого сплава В-1341 (рис. 3). Критическая скорость охлаждения составила 50 К/с. Кроме того, на основе результатов работы [11] построены С-кривые ДФП при выделении метастабильной β'' -фазы и стабильной β -фазы.

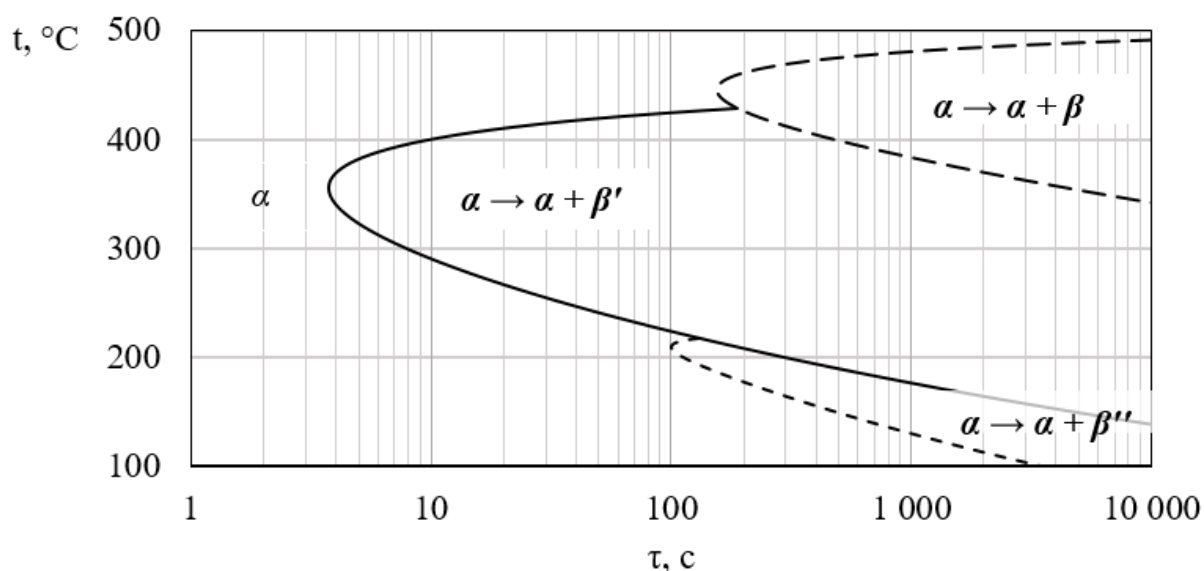


Рис. 3 – Диаграммы изотермических фазовых превращений сплава В-1341: сплошные линии – расчет; штриховые линии – аппроксимация

Для прогнозирования прочности исследуемого сплава В-1341 использовано выражение (1). При этом σ_{\max} и σ_{\min} определены по результатам механических испытаний; показатель n , зависящий от формы выделений, был принят равным 1,5 для иглообразных выделений.

На основе построенной С-кривойДФП и экспериментально определенной скорости охлаждения при закалке листа из сплава В-1341 по выражению (2) определен закалочный фактор и по формуле (1) рассчитаны предел прочности и условный предел текучести, значение которых, как видно из таблицы 1, близки к экспериментальным.

Таким образом, можно заключить, что предложенная модель позволяет с достаточно высокой точностью прогнозировать прочностные показатели листов из исследуемого сплава В-1341 в зависимости от скорости охлаждения при закалке.

Таблица 1

Влияние скорости охлаждения и закалочного фактора на условный предел текучести сплава В-1341-Т1

№	$V_{\text{охл}}$, К/с	Q	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа
1	-	∞	80±2	156±4
2	1	40	197±2 / 191	248±3 / 246
3	5	12	268±2 / 267	300±2 / 308
4	10	5	284±4 / 282	318±4 / 321
5	1900	0	288±5	325±4

Примечание: числитель – экспериментально определенные значения $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\text{в}}$, знаменатель – рассчитанный значения $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\text{в}}$

Заключение

Методами ДСК и ПЭМ исследован характер фазовых превращений сплава В-1341 системы Al-Mg-Si при охлаждении от температуры закалки. Методом ДСК установлено, что интенсивный распад ПТР происходит в интервале температур 450...300°С: при скоростях охлаждения ниже 10 К/мин наблюдается преимущественное выделение стабильной β -фазы в

интервале температур 450...400°C, а при скоростях охлаждения от 10 до 30 К/мин – метастабильной β' -фазы в интервале температур 400...300°C. Методом ПЭМ показано, что при замедленном охлаждении ($V_{\text{охл}}=50$ К/мин) распад пересыщенного твердого раствора приводит к выделению метастабильной β' -фазы по гетерогенному механизму на дисперсоидах.

Расчетным способом на основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма изотермических фазовых превращений для термически упрочняемого сплава В-1341 системы Al-Mg-Si. Критическая скорость охлаждения при выделении 0,5% β' -фазы составила 50 К/с.

Показано, что модель прогнозирования свойств на основе теории закалочного фактора позволяет достоверно (с погрешностью не более 4 %) прогнозировать прочность листов из сплава В-1341-Т1 в зависимости от скорости охлаждения при закалке.

Литература

1. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №. 5. С. 7–17.
2. Ключков Г. Г. Структура и свойства листов из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al-Mg-Si //Труды ВИАМ. 2017. №. 12. С. 3–3.
3. Staley J.T. Quench Factor Analysis of Aluminum Alloys. Mat. Sci. Tech., 1987. 3 (11): pp. 923–935.
4. Алексеев А.А., Бер Л.Б. Диаграммы фазовых превращений при старении сплавов систем Al-Cu и Al-Mg-Si-(Cu) // Технология легких сплавов. 1991. №3. - С. 18–20.

5. Milkereit B., Starink M. J. Quench sensitivity of Al–Mg–Si alloys: a model for linear cooling and strengthening //Materials & Design. – 2015. – Т. 76. – С. 117–129.
6. Диаграммы изотермического распада раствора в алюминиевых сплавах. В. Г. Давыдов, В.В. Захаров, Е. Д. Захаров, И. И. Новиков. Справочник под ред. И. И. Новикова. М-, «Металлургия», 1973, с. 152.
7. Пучков Ю. А., Фам Хонг Фу. Влияние режимов охлаждения при закалке на структуру и свойства сплавов системы Al-Mg-Si // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 4. С. 37–42.
8. Пучков Ю. А. и др. Исследование распада переохлажденного твердого раствора алюминиевого сплава В-1341 // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2017. – №. 7. – С. X-X.
9. Bratland D. H. et al. Overview No. 124 Modelling of precipitation reactions in industrial processing //Acta Materialia. – 1997. – Т. 45. – №. 1. – С. 1–22.
10. Milkereit B., Schick C., Kessler O. Continuous cooling precipitation diagrams depending on the composition of aluminum-magnesium-silicon alloys //12th International Conference on Aluminium Alloys, The Japan Institute of Light Metals. – 2010. – С. 407–412.
11. Milkereit, L. Giersberg, O. Kessler, G. Schick. Isothermal time-temperature precipitation diagram for an aluminum alloy 6005A by in situ DSC experiments. Materials. 2014. V. 7. pp. 2631–2649.
12. Shang B. C. et al. Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy //Materials & Design. – 2011. – Т. 32. – №. 7. – С. 3818–3822.
13. Li. H., Zeng. C., Han, M., Liu. J., Lu. X. Time-temperature-property curves for quench sensitivity of 6063 aluminum alloy. Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 2013, V. 23, pp. 38–45.

14. Бенариеб И., Пучков Ю.А. Разработка методики расчета параметров С-кривых диаграмм температура-время-свойство деформируемых сплавов системы Al-Mg-Si // Заготовительные производства в машиностроении. – 2018. – Т.16, №. 2. – С. 83–89.

15. Лощинин Ю. В., Пахомкин С. И., Фокин А. С. Влияние скорости нагревания при исследовании фазовых превращений в алюминиевых сплавах методом ДСК //Авиационные материалы и технологии. – 2011. – №. 2. – С. 3–6.

УДК 621

Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: Направления и перспективы

Валуева М.И.¹, к.т.н.; Зеленина И.В.¹; Ахмадиева К.Р.¹;

Жаринов М.А.¹; Хасков М.А.¹, к.х.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

*Представлены основные тенденции и перспективы в области разработки и применения углепластиков. Показаны последние работы ВИАМ, проводимые в рамках **Комплексного научного направления № 13 «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» – «Полимерные композиционные материалы» (ПКМ).***

Ключевые слова:

углепластик.

Высокотемпературные углепластики находят применение в теплонагруженных деталях и агрегатах высоко- и средненагруженных конструкций изделий авиационной техники: детали перспективных двигателей (спрямляющие лопатки, лопатки высокоскоростной ступени компрессора, воздухозаборник, входное устройство сепаратора), элементы планера самолетов (обтекатель, носок крыла, элероны, киль), в том числе

сверхзвуковых и самолетов с малой радиолокационной заметностью, в элементах ВКС (закрылки кормовой части, несущие конструкции).

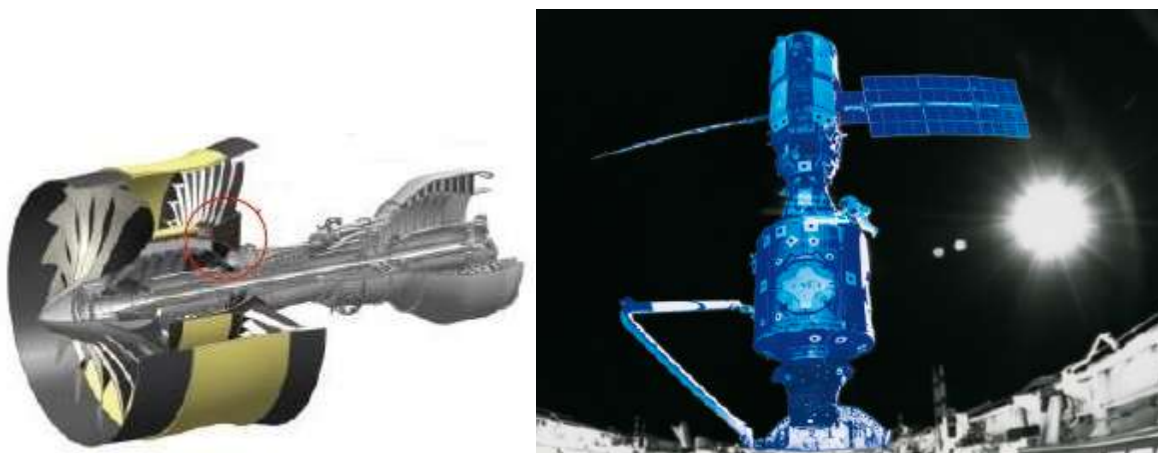


Рис. 1 – Области применения высокотемпературных ПКМ

В настоящее время в мире применяются высокотемпературные (до 230–350°C) углепластики на основе полиимидных (PI), бисмалеимидных (BMI), фталонитрильных, фенолтриазиновых и др. связующих.

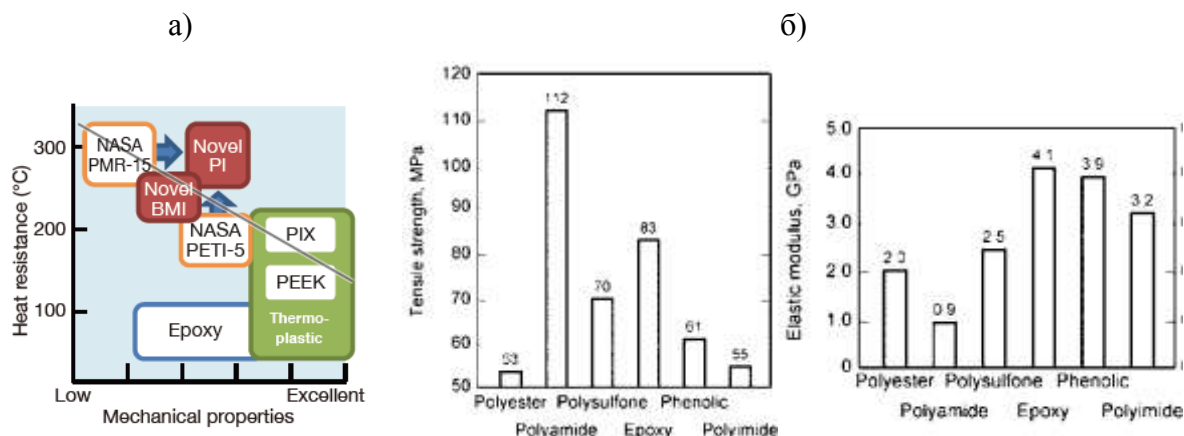


Рис. 2 – Применение полимерных матриц в различных температурных зонах (а), механические свойства терморезистивных полимерных матриц (б)

ФГУП «ВИАМ» обладает многолетним опытом по созданию ПКМ, в частности высокотемпературных углепластиков на основе термостойких терморезистивных полимерных матриц. На рабочую температуру 180–200°C разработаны углепластики марок ВКУ-42 (на основе цианэфириной

полимерной матрицы ВСТ-32 и равнопрочной ткани с поверхностной плотностью ~ 160 г/м²) и ВКУ-48 (цианэфирная полимерная матрица ВСТ-1210 / равнопрочная ткань с поверхностной плотностью ~ 200 г/м²).

Первые результаты работ по созданию углепластиков с рабочей температурой свыше 250°C, были получены в 1970–1980-х гг.

На основе полиаминоимидного связующего ПАИС-104 и углеродной ленты ЭЛУР-П разработан углепластик марки КМУ-8 с максимальной рабочей температурой 250°C.

На основе полиимидного растворного связующего серии СП-97 с использованием жгутового и ленточных углеродных наполнителей разработаны углепластики серии КМУ-2, предназначенные для работы при температурах до 280–300°C. Углепластик марки ВКУ-21 на основе связующего марки СП-97к на рабочую температуру до 300°C разработан с использованием в качестве армирующего наполнителя углеродной ткани саржевого переплетения. Температура стеклования углепластика зависит от конечной температуры формования и составляет от ~ 280 °C до ~ 350 °C.

На основе макрогетероциклического связующего марки ИП-5 и однонаправленной углеродной ленты в 2006г. разработан углепластик марки ВКУ-14 на рабочую температуру до 370°C (кратковременно – до 400°C) и технология изготовления из него широкохордной лопатки вентилятора авиационного двигателя.

В 2013–2014 гг. разработаны состав и технология получения фталонитрильного связующего марки ВСН-31 и углепластиков на его основе серии ВКУ-38 с применением жгутового, однонаправленного ленточного и равнопрочного тканого углеродных наполнителей с рабочими температурами до 300°C (кратковременно – до 350°C). Разработана технология изготовления элементов рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК) (кольцевого элемента и лопатки) из данных углепластиков. Температура плавления порошкового связующего

составляет 180–190°C. Конечная температура формования углепластика составляет 300°C, температура дополнительной термообработки – 350–375°C. Температура стеклования углепластика более 420°C.



Связующее ВСН-31



Кольцевой элемент
РКЦК из
углепластика



Лопатки РКЦК из
углепластика



РКЦК из
углепластика

Рис. 3 – Термостойкие материалы на основе связующего ВСН-31

В ФГУП «ВИАМ» продолжают исследования по разработке составов и технологий получения высокотемпературных углепластиков.

Проводятся работы по совершенствованию технологии изготовления РКЦК на основе термостойкого фталонитрильного связующего марки ВСН-31: разрабатывается технология получения лопаточного элемента из объемно-армированной тканой преформы взамен тканого наполнителя, что позволит упростить технологический цикл изготовления изделия.

В 2017 г. разработано новое полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51, позволяющее получить углепластик с рабочей температурой до 300°C. Связующее предназначено для получения препрегов ПКМ как из раствора, так и с использованием расплавного метода. Температура стеклования, определенная методом динамического механического анализа (ДМА), углепластика на основе углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 составляет 360–370°C (Рисунок 4).

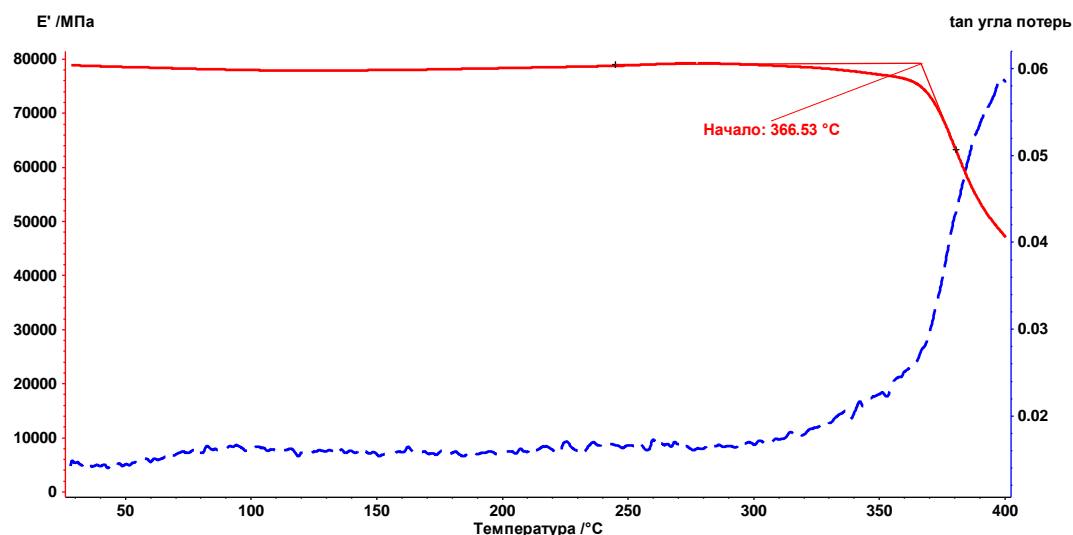


Рис. 4 – Температура стеклования углепластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51, определенная методом ДМА

В рамках работ по направлению высокотемпературных углепластиков продолжается разработка новых связующих и углепластиков на их основе: полиимидного связующего марки ВС-54 на рабочую температуру 250°C для получения углепластиков по препреговой технологии; фенолтриазинового связующего марки ВС-55 на рабочую температуру 250°C для получения углепластиков по безавтоклавной технологии (вакуумная инфузия, RTM) (Рисунок 5); бисмалеимидных связующих для получения углепластиков с широким диапазоном рабочих температур.

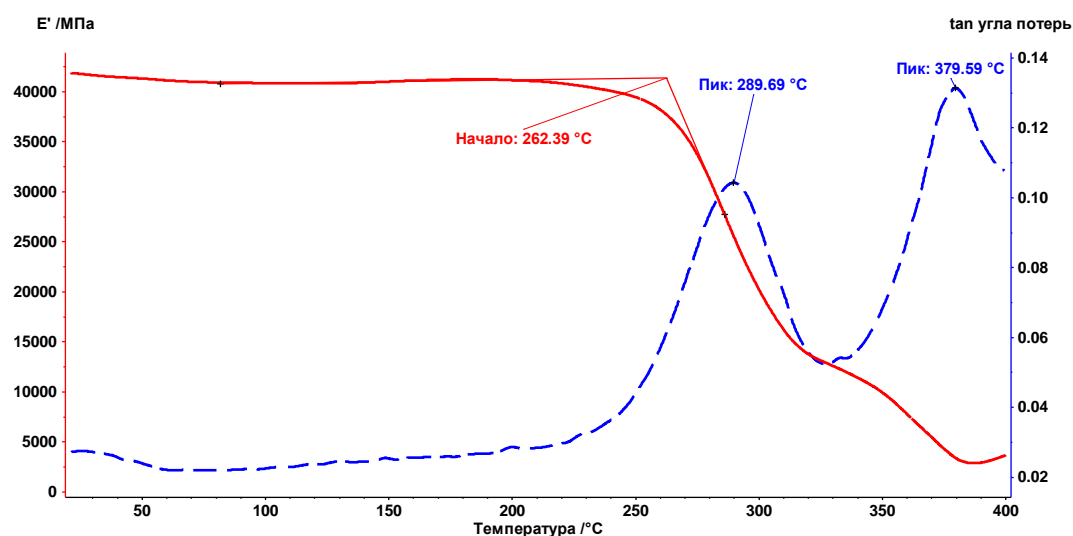


Рис. 5 – Температура стеклования углепластика на основе фенолтриазинового связующего марки ВС-55, определенная методом ДМА

Основные тенденции и перспективы при ведении новых разработок:

- Расширение температурного диапазона и повышение эксплуатационных характеристик материалов за счет разработки связующих различных классов, модификации составов.

- Замена импортных углеродных армирующих наполнителей отечественными. ФГУП «ВИАМ» организовано собственное производство углеродных тканей – равнопрочных с поверхностной плотностью 200 и 280 г/м² и однонаправленных с поверхностной плотностью 200 г/м². От выбранного наполнителя во многом будут зависеть физико-механические характеристики получаемых углепластиков.

- Проведение разработок с использованием нескольких альтернативных армирующих наполнителей; поиск аналогов по компонентной базе химических веществ для синтеза полимерных матриц.

- Проведение разработок с использованием различных текстильных форм армирующих наполнителей. Так, взамен жгутового и тканого наполнителей углепластиков на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31 будет разработана технология получения изделий с использованием объемно-армированных тканых преформ.

- Повышение эксплуатационной надежности за счет снижения пористости и степени влагопоглощения ПКМ. Обеспечение параметров безопасности в т.ч. пожаробезопасности для возможности использования материалов в конструкциях обитаемых отсеков летательных аппаратов.

Следует отметить, что разрабатываемые материалы характеризуются высокими значениями кислородного индекса, а также пониженной горючестью по сравнению с эпоксидными связующими.

УДК 541.128.3 + 66.017

Синтез углерод-углеродных и углерод-минеральных модифицирующих добавок для полимерных композиционных материалов

Ведягин А.А.¹, к.х.н.; Мишаков И.В.¹, к.х.н.; Красникова И.В.¹, к.х.н.;
Бауман Ю.И.¹, к.х.н.

vedyagin@catalysis.ru; mishakov@catalysis.ru; irv.krasnikova@gmail.com;
bauman@catalysis.ru

¹ФБГУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Аннотация:

Для улучшения прочностных характеристик полимерных изделий в их состав часто вводят армирующие добавки в виде углеродных или минеральных волокон. Армирующий эффект может быть усилен за счет модифицирования поверхности волокон нановолокнистым углеродом.

Ключевые слова:

макроволокнистые армирующие добавки, адгезия, прочностные свойства, углеродные нановолокна, каталитический пиролиз.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), в частности, армированные пластики, производятся и широко применяются с середины XX века [1]. В настоящее время авиакосмическая, ракетно-космическая промышленность, судостроение и машиностроение активно используют ПКМ, которые состоят из полимерной матрицы и наполнителя. Среди

армирующих компонентов выделяют дисперсные, волокнистые, слоистые и зернистые наполнители. При этом наиболее востребованными считаются ПКМ на основе волокнистых наполнителей, поскольку они позволяют контролировать свойства композита в широком диапазоне [2]. Широкий интерес привлекают композиционные материалы на основе углеродного [3]. На долю стеклопластиков приходится около 90% волокнистых композитов, производимых в мире [4]. В последнее время, базальтовое волокно рассматривается как более дешёвый аналог стекловолокна при создании теплоизоляционных материалов [5, 6]. Таким образом, стекловолокна, а также углеродные и базальтовые волокна представляются перспективными объектами для дальнейшего изучения.

Известно, что прочность композитов определяется не только свойствами самих армирующих компонентов, а также зависит от уровня адгезии в системе «наполнитель/матрица», равномерности распределения и ориентации армирующей добавки в структуре полимера [7]. Как правило, армирующие волокна характеризуются сравнительно гладкой и бездефектной поверхностью, что приводит к более низким показателям прочности композиционных материалов от потенциально возможных значений [8, 9]. В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка методов контролируемого модифицирования поверхности волокон [10]. Среди существующих на данный момент методов следует отметить один активно развиваемый подход, в основе которого лежит каталитическое разложение углеводородов различной природы. Метод позволяет получать слой углеродных нановолокон (УНВ) на поверхности модифицируемых макроволокон (МВ) [11]. Получающиеся в результате структуры УНВ/МВ в литературе носят название иерархических или гибридных материалов [12, 13]. Несмотря на то, что большое количество опубликованных работ посвящено синтезу углеродных нанотрубок, модифицирование нановолокнами является более перспективным

направлением [14]. Данный процесс можно проводить при значительно более низких температурах [15], что практически исключает снижение прочности исходных волокон. Следует отметить, что комплексные исследования в области создания гибридных систем УНВ/МВ представляются актуальной научной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке универсального метода наномодифицирования углеродных и минеральных макроволокон, основанного на каталитическом газофазном разложении углеводородов, а также исследованию их физико-механических свойств и оценке перспектив применения в полимерных композиционных материалах.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В качестве исходных макроволоконистых материалов были использованы: углеродное волокно УКН-М 5000 (ООО «Аргон», Россия); углеродная нить УКН-М 12К (Toho Tenax Group, США); углеродная ткань плотного плетения (ООО «Аргон», Россия); активированная углеродная ткань марки AW1101 (Taiwan CO); базальтовое волокно СВ-Б-13-4С (ООО «Завод базальтовых материалов», Россия); кремнезёмная ткань (ООО «Аргон», Россия).

Для нанесения активных компонентов на поверхность макроволокон были использованы нитраты никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) и кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), уксуснокислый никель ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), железо щавелевокислое ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), гидроксид аммония и лимонная кислота.

При синтезе УНВ на поверхности МВ использовали: этилен (C_2H_4); C_1 -смесь углеводородов (метан – 90 об.%); C_2 - C_4 -смесь углеводородов (этан – 3.5 об.%, пропан – 81.5 об.%, изо-бутан – 8.4 об.%, н-бутан – 6.6 об.%); аргон и водород высокой чистоты.

Экспериментальные методики

Методика исследования кинетических закономерностей роста УНВ

Исследование кинетики процесса разложения углеводов на поверхности макроволокна с образованием углеродного продукта проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащённом весами Мак-Бена [16]. Перед подачей углеводородного сырья проводили стадию восстановления катализатора в токе водорода в течение 15 минут. В ходе эксперимента регистрировали изменение массы навески образца.

Наработку опытных партий модифицированных волокон проводили в большом и малом роторных реакторах [17]. Рабочий интервал температур процесса составлял 400–700°C. Нагрев образца в реакторе производили в потоке аргона с задержкой на температуре 350°C для разложения предшественника катализатора. Далее по достижению температуры реакции проводили восстановление катализатора в потоке водорода в течение 15 минут, после чего в реактор подавали поток углеводорода (смеси углеводородов) в течение 5–30 минут. По окончании процесса реактор охлаждали в потоке инертного газа.

Методика создания композиционных материалов на основе трубного полиэтилена

Основой для разработки композитов трубного назначения выбран полиэтилен марки ПЭ80Б. ПЭ80Б – полиэтилен низкого давления средней плотности класса ПЭ80 (ТУ 2243-046-00203521-2004). Материал представляет собой гранулы чёрного цвета размером 2–5 мм. Дополнительно был использован полиэтилен с индексом 100 четырёх различных предприятий производителей: ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия), LH4100BL («Daelim Industrial», Корея); PE6949Cblack (486H3) (ОАО «Нижнекамск нефтехим», Россия); H1000PC («SCG Plastics», Тайвань).

Методика получения дисперсно-армированных композитов аналогична промышленной технологии получения полиэтиленовых наполненных материалов: в полиэтилен марки ПЭ80Б методом перегрануляции вводили наполнитель. Формование гранул и их экструдирование для получения опытных образцов осуществляли на пластикордере «BRABENDER».

Методика создания композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильных резин

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильных резин БНКС-18АН изготавливали по режимам, принятым для базовой резины [18]. Количество вводимых волокон варьировали в диапазоне 0.05 – 5 м.ч., что соответствует 0.03 – 3 мас.%. Смешение проводили на пластикордере «Брабендер» с использованием миксера В50 ЕНТ с овальными (тангенциальными) роторами «Бенбери» и лабораторных вальцах Polymix 110L фирмы «Брабендер» (Германия).

Методика создания композиционных материалов на основе политетрафторэтилена

ПКМ получали путём сухого смешения компонентов в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 3000 об/мин. Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 11262-80).

Физико-химические методы анализа

Текстурные характеристики углеродных материалов (удельную поверхность $S_{уд}$, объем пор $V_{пор}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Изотермы адсорбции снимали при 77 К на автоматизированном приборе ASAP-2400 (“Micromeritics”, США).

Структуру и морфологию углеродного продукта и ПМК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-6460 (“JEOL”, Япония). Для детального

изучения структуры углеродного наноматериала методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали прибор JEM-2010CX (“JEOL”) с ускоряющим напряжением 100 кВ и коэффициентом сферической абберации линзы объектива 2.8 мм при разрешении по линиям 1.4 Å.

Качественное исследование прочности закрепления слоя УНВ на поверхности МВ проводили с помощью обработки ультразвуком (Сапфир, Россия, 50 Вт, 0.5 л, 35 кГц). Для визуализации изменений образцы исследовали методом ПЭМ.

Количественное исследование прочности закрепления слоя УНВ в гибридных системах проводили с помощью погружного ультразвукового технологического аппарата (УЗТА-0,4/22-ОМ-1) с максимальной мощностью 400 Вт при частоте 23 кГц. В ходе экспериментов варьировали мощность обработки при фиксированном времени (5 минут). Испытания проводили в водном растворе, после чего раствор декантировали, а образец высушивали и анализировали.

Исследование физико-механических характеристик армированных полимеров

Исследование физико-механических характеристик дисперсно-армированных композитов на основе полиэтилена (ПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) производили согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной разрывной машине UTS-2 при скорости движения траверс 50 мм/мин [19]. Результат считался удовлетворительным при условии разброса механических показателей в пределах 5%.

Показатель предела текучести материалов определяли в эксперименте на кратковременную прочность при растяжении на стандартных образцах-лопатках (тип 2, ГОСТ 11262-80). Обработка результатов проводилась по результатам исследования пяти образцов полиэтиленового композита.

Физико-механические характеристики бутадиен-нитрильных резин были определены в соответствии с ГОСТ 270-75 на образцах типа 2 на разрывной машине «Shimadzu Autograph». Исследования износостойкости при абразивном износе были проведены на машине трения МИ-2 согласно ГОСТ 426-77 [20].

Результаты исследований и их обсуждение

Оптимизация условий синтеза УНВ на поверхности МВ

На первом этапе работы были установлены оптимальные условия модифицирования макроволокон: концентрация и состав катализатора на поверхности МВ, а также способ его нанесения; состав реакционной смеси.

Согласно полученным данным (Табл. 1), оптимальной концентрацией нанесённого активного компонента (АК) является 2.5 мас.%. Это обусловлено тем, что при относительно небольшом количестве АК выход углеродных нановолокон можно контролировать в достаточно широком диапазоне значений (до 240%), варьируя продолжительность процесса разложения углеродного предшественника.

Таблица 1

Данные кинетических испытаний образцов Ni/УМВ в каталитическом разложении этилена при 600°C

№	Количество Ni, мас.%	τ_d , мин	Выход УНВ, мас.%	Производительность АК, $g_C/g_{Ni} \cdot \text{мин}$
1	10	8	348	4.35
2	2.5	5	240	20.78
3	1	4.5	125	31.35
4	0.5	4	103	45.63

τ_d – время дезактивации катализатора.

Сопоставляя активность катализаторов, полученных различными способами, установлено, что для образцов на основе гидроксида никеля выход продукта существенно меньше, чем для образцов, приготовленных пропиткой нитратом никеля (Табл. 2). При этом образцы на основе гидроксида никеля характеризуются более продолжительной работой катализатора (до 20 мин), что в несколько раз превышает значения, полученные для пропиточных образцов.

Таблица 2

Влияние метода нанесения активного компонента на активность и стабильность катализаторов 2.5 мас.% Ni/УМВ в каталитическом разложении этилена при 600°C

N	Условия приготовления	$Y_{\text{УНВ}}$, %	τ_d , мин	Производительность, $\Gamma_C/\Gamma_{\text{Ni}} \cdot \text{мин}$
1	Пропитка по влагоёмкости нитратом никеля	240	5	20.78
2	Нанесение гидроксида никеля на поверхность макроволокна	68	20	1.36
3	Осаждение гидроксида никеля на поверхности макроволокна	75	21	1.44

$Y_{\text{УНВ}}$ – выход углеродного продукта; τ_d – время дезактивации катализатора.

Известно, что скорость роста углеродных нановолокон обратно пропорциональна размеру активной частицы катализатора [21]. В то же время уменьшение диаметра активного компонента закономерно приводит к его более быстрой дезактивации, тогда как более крупные частицы в ходе процесса могут подвергаться редиспергированию, давая рост новым нановолокнам [22].

Более того, пропитка макроволокон раствором нитрата никеля позволяет получать более однородные и тонкие углеродные нановолокна

($d_{\text{УНВ}}=20\div 100$ нм), в отличие от нанесения гидроксида никеля или его осаждения на поверхность МВ. В двух последних случаях формируются УНВ диаметра 300–600 нм, характеризующиеся сегментированной структурой (Рис. 1).

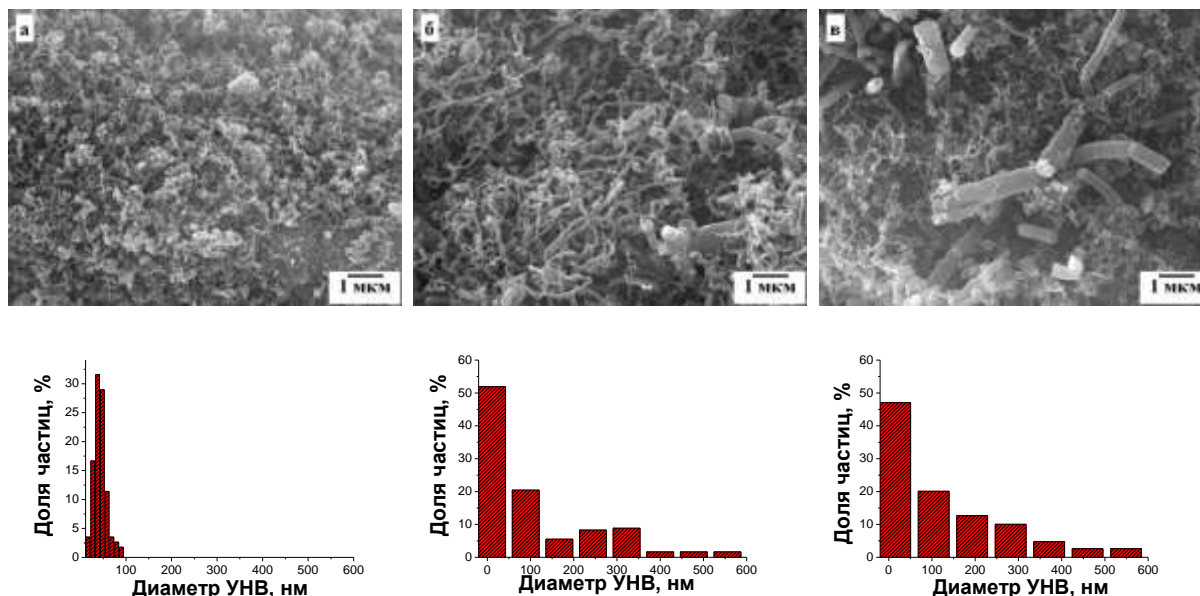


Рис. 1 – Влияние метода нанесения активного компонента на морфологию УНВ и распределение волокон по диаметру: *а* – пропитка Ni(NO₃)₂; *б* – нанесение Ni(OH)₂; *в* – осаждение Ni(OH)₂. Реакционные условия: C₂H₄; 600 °С; выход УНВ ~ 20 %

Исследование кинетики разложения незамещённых углеводородов показало, что при использовании этилена выход УНВ превышает на порядок таковые значения для C₂-C₄ и C₁ (240, 45 и 2%, соответственно). Таким образом, применение этилена позволяет достигать высоких выходов углеродного продукта (240 %), тогда как выбор других источников углерода ведёт к быстрой деактивации катализатора.

Необходимо отметить, что формирование слоя УНВ на поверхности МВ, приводит к увеличению S_{БЭГ} от 60 до 260 раз в зависимости от условий получения образца (до 80 м²/г).

Исследование прочности закрепления УНВ на поверхности МВ

Важным аспектом в случае дальнейшего использования структурированных углерод-углеродных и углерод-минеральных

гибридных материалов является прочность закрепления слоя нановолокон на поверхности макроволокна. Нами была разработана специальная методика для изучения эволюции поверхности гибридных материалов, основанная на совместном использовании УЗ-обработки и метода просвечивающей электронной микроскопии. Для испытаний были синтезированы гибридные материалы с близким выходом УНВ (36–50%). Результаты испытаний, проведённых в соответствии с описанной методикой, показали, что при последовательном воздействии ультразвуком происходит отрыв части слоя УНВ от поверхности макроволокон. Относительная прочность закрепления УНВ на поверхности уменьшается в ряду углеродное волокно >> базальтовое волокно \geq кремнезёмная ткань.

Армирование полимерных матриц УНВ/МВ материалами

Было установлено, что введение углерод-углеродных гибридных материалов в полимерную матрицу позволяет увеличивать их прочностные характеристики. Например, при введении в полимерную матрицу полиэтилена ПЭ-80 исходных углеродных волокон приводит к получению жёсткого композита с высокими значениями прочности при пределе текучести ($\sigma_T=23.8$ МПа) и модуля упругости ($E=1499$ МПа), в то время как деформационные характеристики полиэтилена снижаются на 2 порядка ($\epsilon_p=6.0$ %). Введение углерод-углеродных гибридных материалов не только позволяет повысить прочность композита (26.3 МПа), но также получить материал с улучшенными параметрами эластичности: удлинение при разрыве (ϵ_p от 43.3 до 278.9%). Количество армирующей добавки для введения в состав трубного полиэтилена ПЭ-80 составляло 10 мас.%. Данный эффект достигается за счет образования дополнительных связей «волокно – полиэтилен» (Рис. 2. б), что свидетельствует о более сильном адгезионном взаимодействии наполнителя и матрицы.

Модифицирование бутадиен-нитрильных резин углерод-углеродными гибридными материалами также приводит к увеличению

физико-механических характеристик композитов. Например, при введении 1–3% углерод-углеродных гибридных материалов в составе композита происходит скачкообразное повышение износостойкости композитов в три раза (с 4.31 до 1.36 см³). Кроме того, при термическом старении данных образцов на воздухе было зафиксировано увеличение относительного удлинения (111 и 123%) и прочности при разрыве по сравнению со значениями для исходной бутадиен-нитрильной резины. Подобный эффект может быть объяснён улучшением адгезии между матрицей бутадиен-нитрильного полимера и наномодифицированной поверхностью углеродного волокна.

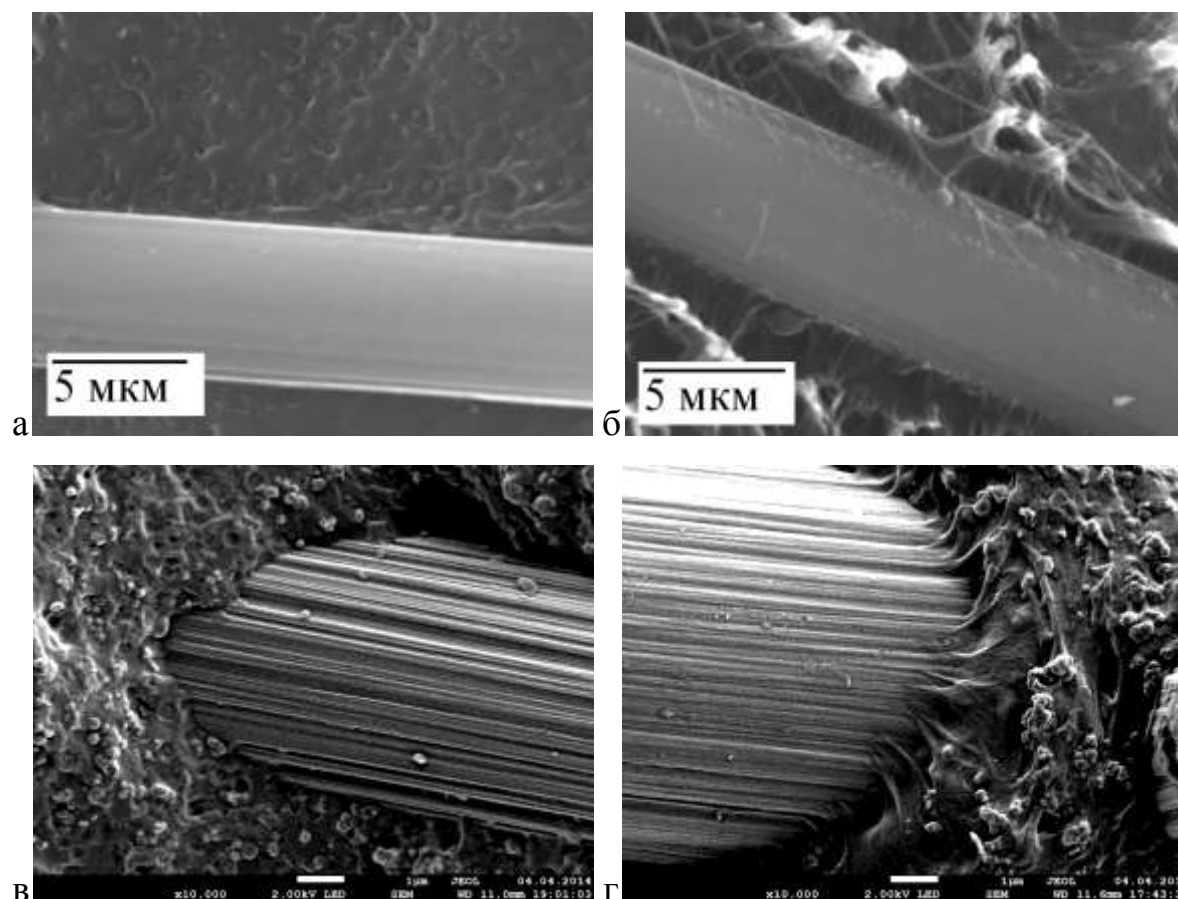


Рис. 2 – Снимки СЭМ: полиэтиленовых композитов с добавками: *а* – УМВ, *б* – гибридный материал 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ; бутадиен-нитрильной резины с добавками: *в* – УМВ, *г* – 0.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ

Исследования межфазовой границы «наполнитель – эластомерная матрица» методом СЭМ показали, что полимерная матрица образует чётко

выраженные сцепки с поверхностью модифицированного волокна, либо плотно её покрывает, что свидетельствует об улучшенной адгезии на границе раздела фаз (Рис. 2. г). Это в свою очередь приводит к повышению износостойкости этих композитов. В то же время следует отметить, что прочность при разрыве конечного композита практически не изменяется.

На основании результатов, полученных при исследовании гибридных систем УНВ/МВ в модифицировании полимерных композиционных материалов, можно сделать вывод о том, что введение гибридных образцов, вне зависимости от типа используемого полимера, позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между наномодифицированным волокном и полимерной матрицей.

Заключение

В ходе выполнения данной работы был разработан каталитический метод наномодифицирования поверхности углеродных и минеральных макроволокон, позволяющий получать гибридные материалы УНВ/МВ с регулируемым выходом углеродных нановолокон, структурой и толщиной наноструктурированного слоя. Было показано, что метод применим для модифицирования различных типов изделий на основе углеродных и минеральных макроволокон (фибра, нити, ткань). Относительная прочность закрепления УНВ на поверхности макроволокна уменьшается в ряду углеродное волокно \gg базальтовое волокно \geq кремнезёмная ткань, что объясняется эпитаксиальным характером роста углеродных наноструктур на поверхности графитизированной подложки. С использованием методов физико-механических и триботехнических испытаний полимерных композитов показано, что разработанный метод модифицирования поверхности макроволокон позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между наномодифицированным волокном и полимерной матрицей различного состава (полиэтилен, политетрафторэтилен, бутадиен-нитрильные резины).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710086-6). Работы по созданию полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена марки ПЭ80Б, бутадиен-нитрильных резин и политетрафторэтилена с использованием углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем были проведены совместно с сотрудниками ИПНГ СО РАН (г. Якутск).

Литература

1. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. №1. С. 57–65.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. под ред. А.А. Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 560 с.
3. Kafi A., Huson M., Creighton C., Khoo J., Mazzola L., Gengenbach T., Jones F., Fox B. Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites. // Composites Science and Technology. 2014. V. 94. P. 89–95.
4. Армирующие волокна для пластмасс: виды и свойства. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1588.
5. Sfarra S., Ibarra-Castanedo C., Santulli C., Paoletti A., Paoletti D., Sarasini F., Bendada A., Maldague X. Falling weight impacted glass and basalt fibre woven composites inspected using non-destructive techniques. // Composites: Part B. 2013. V. 45. P. 601–608.
6. Lee J.H., Rhee K.Y., Park S.J. The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites. // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. . 6838–6843.

7. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-Пресс, 2007. 192 с.
8. Wang G.J., Liu Y.W., Guo Y.J., Zhang Z.X., Xu M.X., Yang Z.X. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma. // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201. P. 6565–6568.
9. Deng C., Jiang J., Liu F., Fang L., Wang J., Li D., Wu J. Influence of graphene oxide coatings on carbon fiber by ultrasonically assisted electrophoretic deposition on its composite interfacial property. // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 272. P. 176–181.
10. Gao S., Mader E., Plonka R. Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion. // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 2892–2901.
11. Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 859–865.
12. Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., Chou T.W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites // *Journal of Applied physics*. 2002. T. 91. №. 9. С. 6034–6037.
13. Rahmanian S., Thean K.S., Suraya A.R., Shazed M.A., Mohd Salleh M.A., Yusoff H.M. Carbon and glass hierarchical fibers: Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites. // *Materials and Design*. 2013. V. 43. P. 10–16.
14. Schaefer J.D., Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C.-S., Minaie B. Effects of electrophoretically deposited carbon nanofibers on the interface of single carbon fibers embedded in epoxy matrix. // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 2750–2759.
15. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. // *Carbon*. 2013. V. 58. P. 2–39.

16. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Закономерности разложения хлорсодержащих углеводов на металлах подгруппы железа. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598–603.
17. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Технология получения углеродных наноразмерных нитей по механизму карбидного цикла. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 26–31.
18. Шадрин Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. // Перспективные материалы. 2014. № 8. С. 50–56.
19. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Москва: Изд-во стандартов, 1986.
20. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Москва: Стандартиформ, 2008.
21. Baker R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. // Carbon. 1989. V. 27. N. 3. P. 315–323.
22. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: Новосибирск: 1995. – 518 с.

УДК 621.792.4/8

Применение стеклоприпоев для герметизации специальных электрических соединителей

Горбокони́н Н.В.¹; Смирнов Ю.Г.¹; Дровосеков С.П.¹, к.т.н.;
Аминов С.Ю.¹; Ордин Н.А.¹

yu.smirnov@vniitf.ru

¹ *Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»)*

Аннотация:

В данной работе описан процесс герметизации специальных электрических соединителей пайкой с применением стеклоприпоев различных составов близким по коэффициенту линейного термического расширения с материалами элементов конструкций.

Ключевые слова:

пайка, стеклоприпой, титановый сплав, керамика, жаростойкая хромистая сталь, герметичность, рабочая температура, коэффициент линейного термического расширения.

Введение

Выбор стеклоприпоя с необходимым значением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР), обеспечивающего герметичность и диэлектрические параметры систем, таких как

сопротивление изоляции, а также жаростойкость и стойкость к агрессивным средам – одно из основных требований, предъявляемых к конструкциям специальных электрических соединителей.

Целью работы является разработка технологии герметизации специальных электрических соединителей различного назначения с обеспечением вышеперечисленных требований.

Известны несколько способов получения паяных вакуумно-плотных металлокерамических соединений – пайка предварительно металлизированных керамических материалов твёрдыми припоями, пайка по активной технологии, пайка стеклоприпоем.

Высокотемпературные электрические соединители, изготавливаемые в России, имеют рабочую температуру, как правило, до 510°C в среде защитного газа. В качестве изоляторов используются стёкла С74-2, С-52, С48-4 и др. Контакты электрических соединителей изготавливаются, как правило, из ковара, никелевых сплавов, алюмеля, хромеля, молибдена. Корпус – из нержавеющей стали и титановых сплавов.

Основная трудность при изготовлении спаев металл–стекло – металл либо металл–стекло–керамика состоит непосредственно в подборе компонентов стекла, керамики и металла с достаточно близкими значениями коэффициентов линейного термического расширения во всем диапазоне от температуры плавления стекла до минимальной рабочей температуры изделия. Даже небольшое различие в коэффициентах термического расширения может привести к образованию микротрещин и разгерметизации изделия. Также конструкция изделия должна обеспечивать сжатый спай, так как все стеклянные и керамические материалы отлично работают на истирание и сжатие и очень плохо на растяжение и изгиб [1].

Нельзя исключать влияние высокой температуры и агрессивных сред, таких как воздух и морская вода, которые негативно влияют на

целостность материалов конструкции электрических соединителей. Правильный подбор материалов немаловажный критерий при проектировании конструкций и разработки технологий герметизации изделий.

Традиционные стекла не вполне удовлетворяют поставленным требованиям в части жаростойкости (не ниже 600°C) и стойкости в агрессивных средах.

Выбирая способ пайки, предпочтение отдали пайки стеклоприпоем, так как при этом есть возможность изготовления многоштырьковых конструкций [2]; применение стеклоприпоев также обеспечивает и электроизоляционные свойства, препятствуя появлению короткого замыкания между токоведущими деталями электрического соединителя.

Разработка технологии герметизации высоковольтного соединителя

Основные требования, предъявляемые к паяному соединению высоковольтного соединителя:

- стойкость в воздушной среде;
- стойкость при температуре не ниже 600°C;
- герметичность;
- материал припоя должен быть химически совместим и согласован по КЛТР с титаном ВТ1-0 (ВТ20) и керамикой типа ВК94-1, а именно $(7,0-8,0) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$.

Высоковольтный соединитель состоит из двух гермопереходов соединённых между собой специальным образом.

Гермопереход состоит из титанового корпуса (рисунок 1), штыря (рисунок 2), являющимся проводником и изолированного от корпуса керамическим изолятором (рисунок 3). В качестве герметизирующего материала используется стеклоприпой.

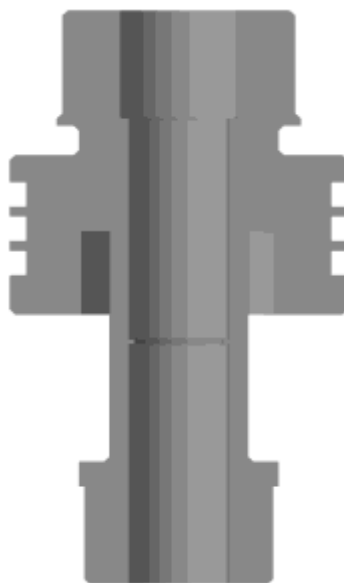


Рис. 1 – Корпус гермоперехода

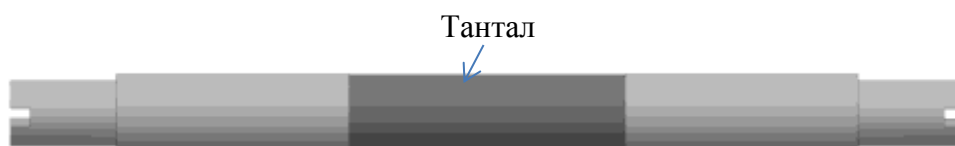


Рис. 2 – Штырь



Рис. 3 – Изолятор

Таким образом, при проведении исследований необходимо было:

- 1) выбрать состав стеклоприпоя;
- 2) выплавить стеклоприпой;
- 3) определить технологические параметры режима пайки гермопереходов.

Стеклоприпой, используемый в конструкции, должен иметь температуру размягчения не ниже 600°C , не содержать в составе оксидов щелочных металлов (калий, натрий и др.) для исключения процессов

электролиза стекла и сохранения диэлектрических свойств при высоких температурах.

Стекло в твёрдом состоянии, является изолятором. Однако в расплавленном состоянии стекло проводит электрический ток. При повышении температуры по мере размягчения стекла электрическое сопротивление его уменьшается, причём у разных стёкол по-разному. Наибольшим электрическим сопротивлением обладают стекла с небольшим содержанием ионов щелочных металлов, а также стекла, содержащие малоподвижные ионы (свинец, барий). Часто напряжение, подаваемое на контакты в электрических соединителях, достигает десятков киловольт, а поэтому всегда существует опасность перегрева стекла. При этом стекло может стать проводником, произойдёт замыкание или частичный электролиз стекла, в результате чего нарушается однородность состава стекла, ухудшаются его свойства [3].

Кроме того, стеклоприпой должен хорошо растекаться по поверхности керамики и металла.

В РФЯЦ-ВНИИТФ был разработан стеклоприпой, состоящий из трехкомпонентной оксидной системы: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. КЛТР стекла равен $(7,3\text{-}7,5)\cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, температура размягчения под нагрузкой составляет 610°C .

Выплавку стеклоприпоя проводили в платиновом тигле на воздухе нагревом токами высокой частоты при температуре $(1300\text{--}1350)^\circ\text{C}$, время выдержки 60–90 мин. Сырьём для выплавки являлись порошки химически чистых соединений размерами частиц не более 50 мкм, а именно: SrCO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 .

Для определения режимов пайки проводили эксперименты по растеканию стеклоприпоя по материалам конструкции гермопереходника, а именно по титану, танталу и керамике марки ВК94-1. Эксперименты

проводили в вакуумной печи, оборудованной смотровым окном для визуального контроля, в среде аргона.

Результаты экспериментов по растеканию представлены в таблице 1 и на рисунке 4.

Таблица 1

Температура растекания стеклоприпоя системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$
по различным материалам

Материал образца	Температура полного растекания, °С (угол смачивания ~ 5 град)
Тантал	1078-1100
ВК94-1	950-980
ВТ1-0	950-960
ВТ20	960-970



ВК 94-1



ВТ1-0



ВТ20



Тантал

Рис. 4 – Внешний вид образцов после эксперимента по растеканию стеклоприпоя

После определения температуры растекания проводили эксперименты по пайке деталей на образцах-макетах, имитирующих массу и габаритные размеры натуральных деталей. Стеклоприпой использовали в виде крупки с размером частиц (0,5–1,0) мм.

Пайку образцов-макетов проводили в два этапа. Сначала паяли соединение изолятор – штырь, затем изолятор со спаянным штырём в корпус.

В результате проведённых экспериментов по пайке образцов-макетов определены следующие режимы пайки:

1. Экспериментами по пайке изолятор – штырь выявлено, что для заполнения стеклоприпоем зазора между штырём и изолятором необходима $T_{\text{пайки}}=(1090\pm 10)^{\circ}\text{C}$.

2. экспериментами по пайке изолятор-корпус – $T_{\text{пайки}}=(1000\pm 10)^{\circ}\text{C}$.

Внешний вид запаянных образцов-макетов приведён на рисунках 5 и 6.



Рис. 5 – Внешний вид запаянных образцов-макетов (изолятор – штырь)



Рис. 6 – Внешний вид запаянных образцов-макетов (изолятор со штырём – корпус)

Разница в температурах пайки изолятор – штырь и изолятор–штырь–корпус объясняется разницей в температуре растекания стеклоприпоя по танталу, титану и керамике.

Пайка натуральных деталей по выбранным режимам показала правильность их выбора, гермопереходы испытаны на герметичность и проверены их электрические параметры. Результаты испытаний положительные.

Разработка технологии пайки высокотемпературной герметичной электрической вилки

Аналогичные подходы использованы при разработке технологического процесса герметизации пайкой электрического соединителя (вилки), который должен сохранять работоспособность после механических ударов, линейного ускорения, вибрации, морской воды и воздействия высоких температур (до 650°C в течение 2 часов).

Вилка состоит из корпуса и 32-х контактов, а также стеклоприпоя выполняющего роль изолятора и герметизирующего материала (рисунок 7).

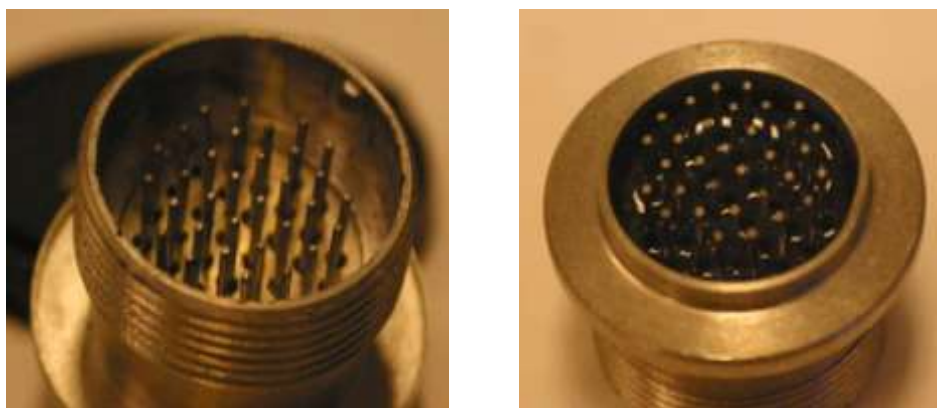


Рис. 7 – Внешний вид вилки

В качестве материала для изготовления корпуса и штырей была выбрана сталь 15X28, которая согласно п.2.9 ГОСТ 5632-72, используется для спаев со стеклом, что можно объяснить её относительно невысоким КЛТР ($11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ в интервале температур от 20 до 500°C), а также высоким содержанием хрома.

Стеклоприпой был специально разработан в РФЯЦ-ВНИИТФ для применения со сталью 15X28, а также для удовлетворения следующих требований: стойкость к морской воде и действию температуры 650°C в течение 2 часов.

Стеклоприпой состоит из пятикомпонентной оксидной системы: $\text{SiO}_2\text{-BaO-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ с КЛТР, равным $(9,6\text{-}10,5) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$,

согласованным с материалом корпуса и контактов вилок, в результате чего стеклоспай находится в состоянии напряжения сжатия, обеспечивая свою целостность и герметичность вилки. Температура деформации под нагрузкой – 730°C.

Выплавку стеклоприпоя проводили в платиновом тигле на воздухе нагревом токами высокой частоты при температуре (1400–1500)°C, время выдержки 60–90 мин. Сырьём для выплавки являлись порошки химически чистых соединений размерами частиц не более 50 мкм, а именно: SiO₂, Al₂O₃, BaO, MgO и CaCO₃.

Температурный режим пайки и время выдержки подбирали экспериментально по растеканию стеклоприпоя по материалу корпуса.

Для наилучшего растекания стеклоприпоя по стали 15X28 на поверхности штырей и корпуса, наносили титановое покрытие ионно-плазменным методом.

Температура полного растекания стеклоприпоя по стали 15X28 покрытой титаном составила 1190°C.

Пайку вилок проводили в вакуумной печи в среде аргона при температуре 1230°C.

После пайки проводили проверку сопротивления изоляции между запаянными штырями и корпусом, затем вилка была испытана на герметичность. Результаты положительные. Также вилки сохранили работоспособность после пребывания в морской воде солёностью 3,8% в течение 30 суток.

Выводы

Разработаны технологические процессы герметизации электрических соединителей и гермопереходов, предназначенных для использования в агрессивных условиях (воздух, морская вода) при повышенных температурах до 650°C. Применительно к условиям эксплуатации и материалам деталей разработаны стеклоприпои различных составов с

КЛТР близким к материалам конструкций. Применение их для герметизации деталей и узлов обеспечивает выполнение требований по герметичности, воздействию агрессивных сред, высокой температуры изоляционных свойств, а также воздействий механических ударов. Одной из важных особенностей применения стеклоприпоев в конструкциях деталей и узлов – это его способность одновременно являться герметизирующим материалом, а также изолирующим элементом, что необходимо учитывать при проектировании специальных конструкций.

Литература

1. Гладков А.С., Подвигина О.П., Чернов О.В. Пайка деталей электровакуумных приборов. – М.: Энергия, 1967. – 288 с.
2. Виноградов Б.А., Костюков Н.С., Харичева Д.Л. Герметичные металлокерамические соединения. – М.: Наука, 2004. – 172 с.
3. Зимин В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента. – М.: Химия, 1974. – 328 с.

УДК 621.793.

Электромеханическая обработка плазменных покрытий

Иванников А.Ю.¹, к.т.н.; Радюк А.А.¹; Калита В.И.¹, д.т.н.;

Комлев Д.И.¹, к.т.н.

ivannikov-a@mail.ru

¹ИМЕТ РАН

Аннотация:

В работе представлены основные сведения о технологии электромеханической обработки плазменных аморфных и наноструктурных покрытий. Показано, что электромеханическая обработка метастабильных покрытий позволяет сохранить быстрозакаленную структуру, сформированную в процессе плазменного напыления. Кроме того, обозначены основные количественные результаты влияния электромеханической обработки на повышения комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств плазменных покрытий систем Fe-Cr и Ni-Cr.

Ключевые слова:

электромеханическая обработка, плазменные покрытий, структура, физико-механические свойства, износостойкость

В работе описан процесс постобработки аморфных и наноструктурных покрытий, полученных плазменным напылением с насадкой. Указанный метод плазменного напыления разработан в ИМЕТ РАН и позволяет формировать метастабильные покрытия на воздухе с минимальным окислением из-за использования защитной атмосферы [1].

Но данный способ, как и традиционные методы газотермического формирования покрытий, имеет известные недостатки: в напыляемых покрытиях из-за раздельного затвердения частиц фиксируются линзовидные поры, которые существенно снижают когезионную и адгезионную прочность. Существующие промышленно реализованные методы постобработки плазменных покрытий связаны с оплавлением газотермических покрытий, что позволяет минимизировать остаточную пористость, но для метастабильных покрытий не применимо. В современной научной литературе описаны подходы постобработки газотермических покрытий с использованием технологии плазменно-искрового спекания, что позволяет сохранять в покрытии метастабильную структуру из-за высоких скоростей охлаждения [2]. Но плазменно-искровое спекание имеет известные ограничения по форме и размеру обрабатываемых образцов. В лаборатории физико-химии и технологии покрытий ИМЕТ РАН разрабатывается оригинальный подход к постобработке плазменных метастабильных покрытий пластической деформацией их электрод-инструментом с одновременным пропусканием электрического тока. Это приводит к резистивному нагреву плазменного покрытия и его высокоскоростному охлаждению в подложку, что позволяет сохранять в покрытии наноструктурные упрочняющие фазы. Следовательно, существенно повышается комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств плазменных аморфных и наноструктурных покрытий [3–7]. Поэтому целью данной работы является представление основных сведений о технологии электромеханической обработки плазменных метастабильных покрытий.

Для формирования покрытий в ИМЕТ РАН используется модернизированная установка УПУ-3Д с плазматроном ПП-25, который дополнен оригинальной насадкой, позволяющей снизить тепловое воздействие на подложку, выровнять скорость напыляемых частиц, а также создать местную защиту от воздуха. В качестве материалов для плазменного напыления используются Fe-Cr стали/чугуны, Ni-Cr сплавы и

т.п. Для напыления используются цилиндрические подложки из низкоуглеродистой стали.

Электромеханическая обработка цилиндрических образцов осуществляется на токарном станке (рис. 1). Основным параметрами электромеханической обработки является электрический ток во вторичной цепи, скорость обработки, а также усилие на электрод-инструмент. В качестве электрод инструмента используются твердосплавные ролики. Для охлаждения электрод инструмента, а также защиты обрабатываемой зоны от окисления используется вода.

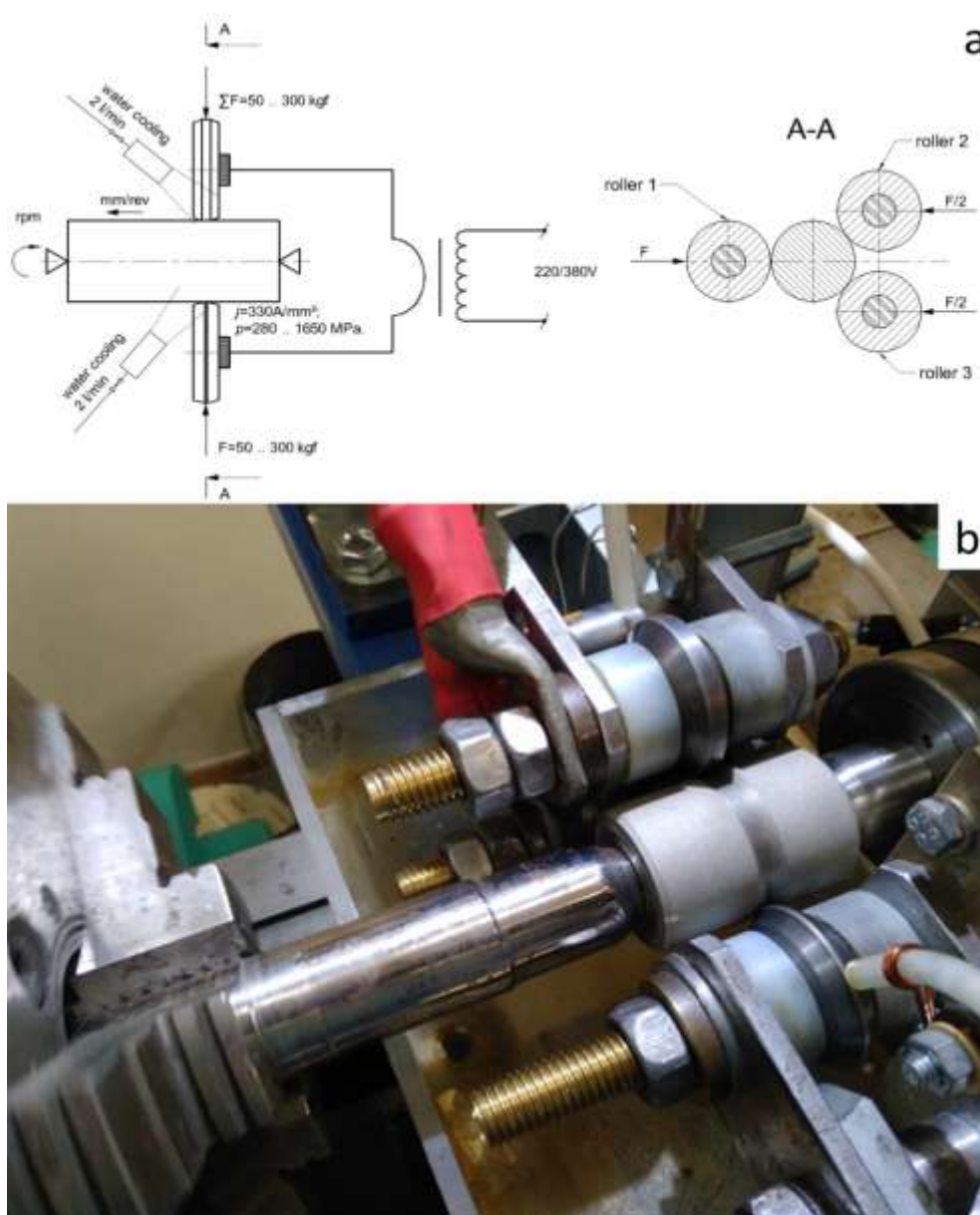


Рис. 1 – Принципиальная схема электромеханической обработки цилиндрических деталей (а), зона обработки на токарном станке (б)

Для исследования структуры используется: оптическая и растровая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, химический анализ на содержание кислорода и азота. Для оценки физико-механических свойств используется метод индентирования, испытания на сдвиг и растяжение. Оценка износостойкости покрытий проводится по схеме вал-частичный вкладыш.

На рисунке 2 представлена структура плазменно-напыленного нихромового покрытия до и после электромеханической обработки.

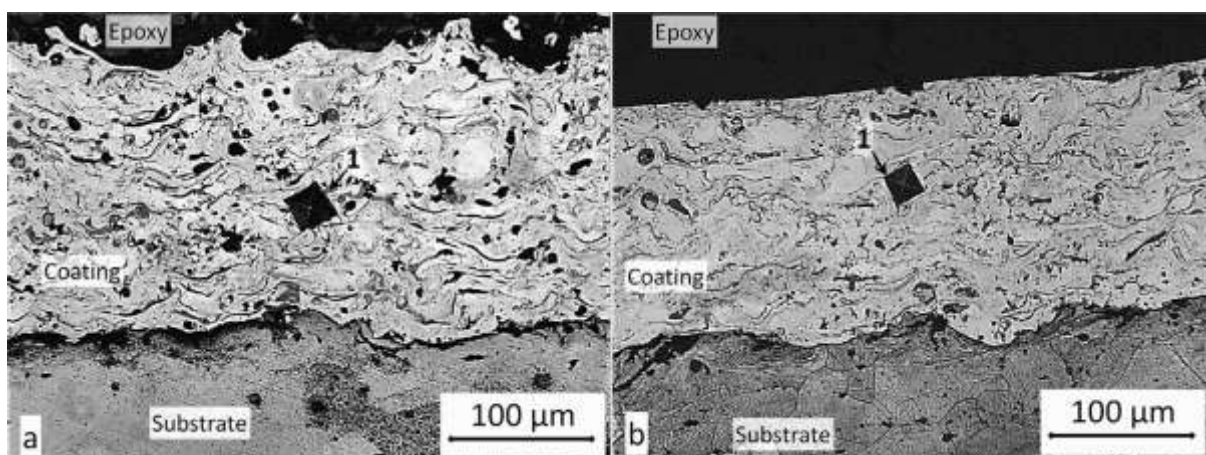


Рис. 2 – Структура плазменно напыленного нихромового покрытия: а – плазменное напыление, б – после электромеханической обработки (1 – отпечаток индентора)

Анализ влияния скорости обработки на микротвердость покрытия показывает, что с увеличением скорости обработки происходит снижение микротвердости покрытия, что связано с уменьшением плотности теплового потока. Повышение плотности электрического тока приводит к увеличению микротвердости т.к. происходит повышения плотности теплового потока, что стимулирует процесс контактной сварки по границам напыленных частиц.

Анализ сдвиговой прочности плазменно-напыленного нихромового покрытия показал повышение данного параметра с 55 ± 15 до 183 ± 15 МПа. Для плазменно-напыленного никелевого покрытия прочность на растяжение после электромеханической обработки увеличилась с 105 ± 15

до 305 ± 20 МПа. Анализ износостойкости для плазменно-напыленного Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-C покрытия показал, что после ЭМО износостойкость увеличилась в 6 раз, а контртела 20 раз.

Основываясь на результатах экспериментальных исследований можно определить, что в процессе электромеханической обработки из-за резистивного нагрева покрытия и одновременного его пластического деформирования происходит снижение величины остаточной пористости и шероховатости. Контактная сварка по границам напыленных частиц, а также между покрытием и подложкой приводит к повышению когезионной и адгезионной прочности, а также износостойкости, а снижение шероховатости поверхности, что стимулирует повышение износостойкости контртел.

Таким образом, электромеханическая обработка является перспективным способом повышения физико-механических и эксплуатационных свойств плазменных аморфных и наноструктурных покрытий, а, следовательно, может использоваться при разработке новых интеллектуальных производственных технологий в соответствии со Стратегией научно-технологического развития Российской Федерации.

Литература

[1] Kalita V.I., Komlev D.I. Mechanism of amorphous structure formation in metallic alloys during plasma spraying, Russ. Metall. Met. 6 (2003) 508-513.

[2] Chraska T., et al., Post-treatment of plasma-sprayed amorphous ceramic coatings by spark plasma sintering, J. Therm. Spray Technol. 24 (2015) 637–643.

[3] Bagmutov V.P., et al. Ultradisperse and nanostructures in plasma coatings hardened by electromechanical treatment, Steel Translat. 43 (2013) 351–355.

[4] Ivannikov A.Yu., et al., The effect of electromechanical treatment on structure and properties of plasma sprayed Ni-20Cr coating, *J. Alloys Compd.* 655 (2016) 11–20.

[5] V.I. Kalita, et al., Hardening of plasma coatings by electromechanical treatment, *Phys. Chem. Mater. Process.* 1 (2008) 38–42 (in Russian).

[6] Komlev D.I., Kalita V.I., Menshikov G.A., Vlasenko A.N., Radyuk A.A., Ivannikov A.Yu. The effect of resistance spot welding on plasma sprayed coatings, *Inorg. Mater. Appl. Res.* 4 (2013) 236-246.

[7] Bagmutov V.P., Kalita V.I., Zakharov I.N., Ivannikov A.Yu., Zakharova E.B. Structure and microhardness of plasma coatings hardened by nanoparticles after electrochemical treatment, *Steel Transl.* 39 (2009) 870-877.

УДК 543.062

Синтез композитов на основе поливинилового спирта с серебром, медью, железом, кобальтом и их исследование неразрушающими методами анализа

Ферапонтов Н.Б.¹, д.х.н.; Иванов А.В.^{1,2}, д.х.н.; Алов Н.В.¹, к.ф.-м.н.; Гагарин А.Н.¹, к.х.н.; Смирнова М.А.¹; Тиханова О.А.¹

n.ferapontov@gmail.com; sandro-i@yandex.ru; n_alov@mail.ru;
edward-blackarch@yandex.ru; mariasmirnova_2000@mail.ru;
tihanova_olechka@mail.ru

¹ *Химический факультет Московского государственного имени М.В. Ломоносова, Москва*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Аннотация:

Рассмотрен синтез композитов "полимер-металл" методами химического, термического восстановления и осаждения частиц оксида. Синтезированные композиты изучены методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова:

гидрогель, нанокompозитные материалы, поливиниловый спирт, неразрушающие рентгеновские методы анализа.

Гетерофазные материалы, состоящие из двух или нескольких химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними – композиты на основе металлов, керамики, стекла, углерода,

органополимеров и других материалов – привлекают к себе все большее внимание. При образовании композита не только суммируются свойства составляющих частей материала, но и возникают новые, заданные качества. Особый интерес вызывают нанокompозиты полимер–металл, благодаря перспективному применению в биомедицинских целях (например, для детоксикации биологических жидкостей или для транспорта фармпрепаратов и т.д.). Нанокompозиты могут оказаться полезными в химическом анализе в качестве материалов для газовых сенсоров, ион-селективных электродов, оптических датчиков. Так, предложен новый тип сенсорных устройств – голографические сенсоры, состоящие из гидрофильного полимера (например, полиакриламида), в объеме которого с определенным периодом расположены наночастицы восстановленного серебра [1, 2]. Такую структуру можно считать 1D-фотонным кристаллом или аналогом дифракционной решетки, которые меняют период упаковки в зависимости от природы и концентрации анализируемого раствора за счет набухания/сжатия полимерной матрицы [2, 3]. Аналитическим сигналом служит батохромный или гипсохромный сдвиг максимума спектра зеркального отражения голографического сенсора. Для фотохимического восстановления серебра из AgBr внутри полиакриламидной пленки используют обработку лазерным излучением [1, 2]. Важной задачей является поиск новых дешевых и легкодоступных материалов и оптимальных условий получения композитов металл - полимер для таких сенсоров. Помимо полиакриламидного гидрогеля в качестве сенсорной матрицы может подойти гидрогель на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС) с восстановленными наночастицами меди или серебра [4, 5]. Металлополимерные нанокompозиты сложного состава, в которых металл находится в сшитой матрице, например, поливинилового спирта, можно синтезировать, совмещая процесс сшивания с процессом восстановления химическим способом либо с процессом осаждения [4–6].

Однако на данный момент методы получения композитных матриц в виде тонких пленок с равномерным распределением частиц металла ещё недостаточно отработаны. Поэтому актуальной задачей является поиск оптимальных условий формирования и равномерного распределения наночастиц металлов в матрице сшитого гидрофильного полимера. Для контроля за насыщением полимерного материала восстановленными частицами металла использовали неразрушающие методы анализа (оптическую микроскопию, растровую электронную микроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ).

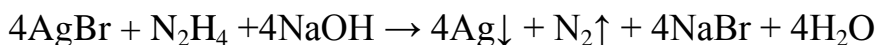
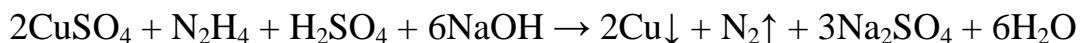
Целью настоящей работы является: выбор условий получения нанокомпозитов на основе ПВС и частиц восстановленных металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и Co^{2+} , оксида Fe_3O_4 , а также исследование синтезированных композитов неразрушающими методами анализа для установления связи между условиями синтеза и структурой образующегося материала.

Методика исследования

Химическое восстановление Cu и Ag в ПВС. В качестве исходных веществ в работе использовали: сшитый поливиниловый спирт (ПВС-20) с 20% сшивки эпихлордирином; раствор желатина с концентрациями 5 г/л, 10 г/л, 15 г/л, 20 г/л; 0,1 М раствор AgNO_3 ; 0,1 М раствор CuSO_4 ; 0,22 М раствор KBr ; 0,1 М N_2H_4 в 0,5 М растворе NaOH в качестве восстановителя. Растворы всех реактивов готовили на дистиллированной воде, все реактивы имели квалификацию "ч.д.а."

Синтез композитов проводили путём химического восстановления и осаждения металла в сшитый гидрофильный полимер ПВС. Для набухания пластинку ПВС-20, имеющую в сухом состоянии среднюю толщину 0,35 мм, либо сферическую гранулу ПВС-20 (диаметром 0,8-1 мм), опускали в дистиллированную воду, затем помещали в раствор CuSO_4 или AgNO_3 с концентрациями 0,1 М. Для более равномерного распределения частиц в

матрице полимера и для их стабилизации в растворы добавляли желатин в качестве ПАВ. Затем растворы (~30 мл) оставляли на 10–12 часов до установления равновесия. Химическое восстановление проводили щелочными растворами гидразина [5]. Реакции восстановления:

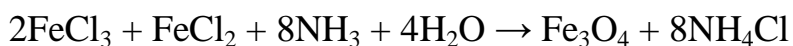


Образцы композитов, синтезированных при химическом восстановлении металлов, характеризовали методом рентгенофлуоресцентного анализа и растровой электронной микроскопии. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре Spectroscan (Spectron, Россия) со следующими параметрами измерений: для образцов, содержащих медь, диапазон длин волн $\lambda=1500\text{--}1700\text{ м\AA}$, время экспозиции в каждой точке спектральной гистограммы $\tau = 1\text{ с}$, шаг измерения $\Delta\lambda = 10\text{ м\AA}$, порядок отражения $n = 1$; для образцов, содержащих серебро, $\lambda = 1050\text{--}1200\text{ м\AA}$, $\tau = 3\text{ с}$, $\Delta\lambda = 5\text{ м\AA}$, $n = 2$.

Термическое восстановление Cu, Co и Fe в ПВС. Использовали 5% и 10%-ные растворы поливинилового спирта (ПВС18/11) в деионизованной воде. Рассчитанные навески солей FeCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$, приготовленные из сухих препаратов квалификации "ч.д.а.", помещали в 50 мл раствора ПВС в чашке Петри, перемешивали и помещали в сушильный шкаф при 100°C на ночь. Затем с целью полного удаления воды на 15 мин повышали температуру до 150°C , и еще на 15 мин – до 200°C . Высушенные композиты переносили в тигли и ставили в муфельную печь при 400°C на 15 мин, затем увеличивали температуру до 750°C и прокаливали содержимое еще 15 мин. Прокаленные образцы помещали в эксикатор с инертной атмосферой (азот) и оставляли остывать без доступа воздуха.

Образцы характеризовали методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

Синтез композита ПВС-магнетит (Fe_3O_4) методом соосаждения. Использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2$ (б/в) квалификации "х.ч.", 25%-ный раствор NH_3 и 5% и 10%-ные растворы поливинилового спирта (ПВС18/11) в деионизованной воде. Взвешивали навески хлоридов Fe^{3+} и Fe^{2+} в пропорции 2:1, растворяли при перемешивании в приготовленных растворах ПВС. Общая концентрация металла составляла 45%, 60%, 90% от массы полимера в смеси. Полученные растворы наливали в чашки Петри и помещали на 72 часа в эксикатор, на дне которого находился 25%-ный раствор NH_3 . В этих условиях пары NH_3 активно поглощались раствором композита, образуя реакционную среду во всем объеме:



Образцы высушивали, а затем прокаливали в муфельной печи при $700^\circ C$ в течение 20 мин. Качественный фазовый состав композитов в твёрдом виде, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки устанавливали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Дрон-3М с геометрией θ/θ при следующих параметрах: напряжение 40 кВ, сила тока 30мА, длина волны $\lambda=1,788965$, отвечающая характеристическому излучению $Co\ K\alpha$, монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор, съемка с шагом 0.1° в интервале 2θ $10-70^\circ$, время регистрации в точке – 4 с. Стандартные процедуры сглаживания и вычитания фона, определение положений рефлексов проводили с использованием программного комплекса "Stoe"; размеры кристаллитов оценивали по ширине дифракционного максимума на полувысоте, используя формулу Шеррера.

Экспериментальная часть

Кинетика восстановления серебра в грануле ПВС. Подготовленную к работе гранулу ПВС помещали в ячейку с водой и с помощью оптической микроскопии получали цифровые фотографии гранулы в воде. Обработывая полученную фотографию, находили объем

гранулы. Удаляли с помощью шприца воду из ячейки и заполняли ее 0,1 М раствором AgNO_3 и сразу помещали ячейку с гранулой на столик микроскопа для съемки кинетики набухания ПВС в данном растворе [7]. Съемку проводили до тех пор, пока не прекращалось изменение степени набухания гранулы. Изменение степени набухания гранулы в растворе AgNO_3 измеряли в течение 1050 с. Обнаружено, что равновесие в системе устанавливается уже после 180 с. Для проведения второго этапа синтеза из ячейки удаляли раствор AgNO_3 и заливали в ячейку 0,22 М раствор KBr . Ячейку с гранулой оставляли под микроскопом и снимали кинетику изменения степени набухания гранулы в процессе осаждения в ней AgBr . В равновесие система приходит за 200 с. После осаждения AgBr для отделения гранулы от осадка в ячейке ее переносили в другую ячейку и восстанавливали осажденное в грануле серебро щелочным раствором гидразина. В этом случае также проводили съемку процесса кинетики восстановления - равновесие было достигнуто за 2900 с.

Влияние добавок желатина на кинетику восстановления металлов и набухания ПВС. Данный эксперимент повторял предыдущий с учетом того, что желатин может увеличить время установления равновесия в системе, время съемки каждой стадии было увеличено. Равновесие насыщения геля раствором AgNO_3 при концентрации желатина 5 г/л достигалось за 300 с. На стадии восстановления систему оставляли на 10–12 ч. Первый час фотографирование велось каждую секунду, а затем каждые 26 с. Система пришла в равновесие за 4750 с. Методика восстановления серебра в присутствии раствора, содержащего 10 г/л желатина, была аналогична. Равновесия в системе устанавливались: в растворе AgNO_3 за 600 с, при осаждении AgBr за 500 с, при восстановлении гидразином за 5000 с. Таким образом, присутствие желатина в растворе и его концентрация влияют на кинетику набухания полимера: при добавлении 5 г/л желатина в раствор AgNO_3 время

установления равновесия увеличивалось почти в два раза, при повышении концентрации желатина до 10 г/л на каждой стадии происходит дальнейшее увеличение времени установления равновесия, но это изменение меньше, чем при переходе от воды к раствору желатина.

Размеры образующихся частиц серебра и их распределение в объеме ПВС определяли с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA (JEOL, Япония). Прослеживается зависимость распределения частиц и их размера, как в объеме гранулы, так и на ее поверхности при увеличении концентрации желатина: уменьшается количество частиц в грануле. Размер кристаллов в водном растворе варьируется от 245 нм до 1.61 мкм. При добавлении 5 г/л желатина размеры кристаллов увеличиваются до 2.78 мкм – 27.7 мкм. В растворе 10 г/л желатина, частицы серебра срастались меньше и кристаллы также получились мельче – от 1.78 мкм до 4.85 мкм.

Рентгенофлуоресцентный анализ композитов "ПВС-медь".

Образцы пленок перед их вводом в зону аналитического контроля прессовали, чтобы толщина образца в каждой точке была практически одинакова [8, 9]. Все измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения $Cu\ K\alpha$ проводили не менее 3-х раз. При этом учитывали, что для меди могут быть получены завышенные результаты (вклад т.н. "паразитного" сигнала), поскольку медь является конструкционным элементом рентгеновской трубки. Полезный сигнал рассчитывали следующим образом:

$$I_{\text{полезный}} = I_{\text{измеренный}} - I_{\text{"паразитный"}} - I_{\text{фон}}$$

Результаты исследования содержания частиц меди в образцах сшитого ПВС представлены в таблице.

При расчете полезного сигнала образцов, содержащих частицы меди, в качестве уровня паразитного сигнала медной трубки прибора было взято значение, полученное при исследовании исходной матрицы. Для

нахождения содержания меди (масс. %) в образцах композита измеряли интенсивность характеристического излучения стандартного образца прокаленного CuCO_3 и пересчитывали пропорционально интенсивность сигнала, полученного в экспериментах, с учетом массового содержания Cu в стандартном образце (51,43 %). Результаты приведены в табл. 1

Таблица 1

Рентгенофлуоресцентное определение массового содержания меди в композитах, полученных методом химического восстановления металла

Образец	толщина пленки, мм	I измеренный, импульсов	I полезный, импульсов	Содержание Cu, % масс.
сшитый ПВС (исходная матрица)	0.35	6006 (паразитный)	-	-
ПВС-Cu, без желатина	1.10	8624	2343	1.74
ПВС-Cu, 5 г/л желатина	0.50	19990	13665	10.15
ПВС-Cu, 5 г/л желатина	0.90	20788	14427	10.72
ПВС-Cu, 5 г/л желатина	0.95	20100	13786	10.24
ПВС-Cu, 5 г/л желатина	1.20	33582	27186	20.19
ПВС-Cu, 10 г/л желатина	0.70	15922	9656	7.17
ПВС-Cu, 10 г/л желатина	1.20	14924	8596	6.39
ПВС-Cu, 15 г/л желатина	1.10	13259	6943	5.16
тот же образец, край	1.10	10400	4092	3.05
ПВС-Cu, 20 г/л желатина	0.40	6920	699	0.52
ПВС-Cu, 20 г/л желатина	0.90	12354	6060	4.50

Образцы с содержанием желатина 5 г/л давали наиболее интенсивный полезный сигнал, что является показателем более высокого содержания восстановленных наночастиц меди в матрице гидрогеля. Результаты для нескольких образцов, содержащих 5 г/л желатина, различаются по интенсивности сигнала, что может быть следствием различной толщины образцов (0.50–1.20 мм). Для этих образцов массовое содержание частиц меди находится в среднем в диапазоне 10.1–10.7%,

тогда как при содержании желатина в исходном растворе от 10 г/л и выше содержание меди снижается примерно в 2 раза.

Известно, что добавление 5 г/л желатина снижает коэффициент диффузии примерно в 2 раза [10]. При отсутствии желатина в исходном растворе диффузия идёт слишком быстро, и раствор CuSO_4 в значительной степени вымывается водой еще до начала восстановления. Для образцов, содержащих 10-20 г/л желатина, получены наиболее слабые полезные сигналы, что говорит о том, что диффузия в слой пленки ПВХ в этих случаях идет слишком медленно, и пленка не успевает насытиться раствором CuSO_4 . Таким образом, добавление 5 г/л желатина в раствор - оптимальное условие для достаточного снижения коэффициента диффузии и наиболее полного насыщения пленки раствором.

Структура композитов, полученных термическим восстановлением *Cu, Co, Fe*. Приготовленные растворы солей в растворе ПВХ изначально были окрашены: CuSO_4 – голубой, CoCl_2 – розовый, FeCl_2 – желтый; однако после высушивания образцов при 200°C цвет и его интенсивность в случае CoCl_2 и FeCl_2 изменились на ярко-синий и коричневый, соответственно. В результате высушивания удален растворитель (вода), и окраска твердых композитов обусловлена увеличившимся относительным содержанием катиона металла. Изменение окраски композита ПВХ- CoCl_2 вызвано тем, что сначала катион Co^{2+} был окружен молекулами воды в качестве лиганда (розовая окраска), а затем при увеличении концентрации ионов Cl^- и при повышении температуры образовался хлоридный комплекс кобальта CoCl_4^{2-} синего цвета.

Методом растровой электронной микроскопии определили тип структуры композитов после термического восстановления металлов: образцы композита ПВХ-Fe имеют пластинчатую структуру, ПВХ-Co - мелкодисперсную ажурную, ПВХ-Cu – нитчатую ажурную. Ажурная структура ПВХ-Co представлена на рис. 1.

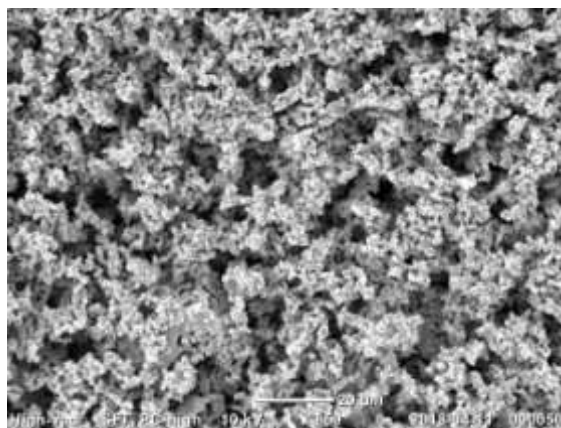


Рис. 1 – Структура композита ПВХ-Со

Размеры и распределение частиц металла в композитах определены методом растровой электронной микроскопии. Так, для композита ПВХ-Со размеры частиц металла были в интервале 4.15–8.87 мкм.

Рентгенофазовый анализ композитов показал, что после прокаливания до 750°С в образцах ПВХ-Со при различной исходной концентрации полимера практически не произошло восстановление до чистого металла, а присутствуют в значительном количестве частицы оксида СоО. В образцах на основе ПВХ-Со произошло частичное восстановление до металлического Со, но наряду с этим присутствует СоО и смешанный Со₃О₄. В композитах, приготовленных из реакционной смеси полимера и FeCl₂, рентгенофазовый анализ показал наличие металлического железа, содержащего значительные примеси оксидов Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Из данных рентгенофазового анализа определили размеры частиц металлов (кристаллитов) и параметры кристаллических решеток в составе композитов. Средние размеры кристаллитов оценивали по ширине дифракционного максимума на полувысоте, используя формулу Шеррера:

$$d = \frac{0.94\lambda}{2\theta \cos\theta} ,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, 2θ – ширина дифракционного максимума на полувысоте (в радианах). Сравнение

найденных параметров ячеек кристаллических решеток с литературными данными показано в табл. 2.

Литературные данные приведены для оксидов CuO, Fe₂O₃ и Co₃O₄, соответственно. Найденные параметры отвечают им в пределах погрешности. Таким образом, термическое восстановление до чистого металла не получилось ни в одном из образцов. Для композита ПВС-Cu результат можно объяснить следующим образом: у исходного соединения CuSO₄·5H₂O выше 258°C полностью удалялись молекулы кристаллизационной воды, и при дальнейшем термическом разложении выделялся кислород, который препятствовал восстановлению CuO даже в создаваемой внутри эксикатора инертной атмосфере. Катион меди не смог восстановиться, потому что мы использовали в качестве прекурсора пентагидрат сульфата меди(II). Вероятно, такие же причины препятствовали полному восстановлению Co и Fe в композитах ПВС-Co и ПВС-Fe в ходе термообработки.

Таблица 2

Параметры кристаллических решеток в составе композитов на основе ПВС

Образец	Сингония	Параметры ячейки, Å, найденные в эксперименте		Параметры ячейки для оксидов (литературные данные), Å	
		a	b	a	b
ПВС-Cu	моноклинная	a=4.656	b=3.401	a=4.653	b=3.410
		c=5.098	β=99.416	c=5.108	β=99.533
ПВС-Cu	моноклинная	a=4.649	b=3.407	a=4.653	b=3.410
		c=5.115	β=99.497	c=5.108	β=99.533
ПВС-Fe	ромбоэдрич.	a=5.018	c=13.699	a=5.028	c=13.736
ПВС-Fe	ромбоэдрич.	a=5.018	c=13.699	a=5.028	c=13.740
ПВС-Co	кубическая	a=8.054		a=8.110	
ПВС-Co	кубическая	a=8.056		a=8.110	

Структура композита ПВС- Fe₃O₄. После осаждения раствором NH₃ и прокаливания цвет образцов изменился на черно-коричневый, характерный для магнетита Fe₃O₄. Запах аммиака сохранился, что

свидетельствует об избытке осадителя и количественном осаждении частиц. При тщательном промывании композитов на фильтрах в течение 2–3 суток отделенные осадки и суспензии на его основе также имели черно-коричневый цвет. Более крупные агломераты частиц получали для образцов, исходно содержащих более высокие массовые доли солей железа в смеси с ПВС. Так, для образца, изначально содержащего 5% ПВС, 30% FeCl_2 , 60 % FeCl_3 получили частицы размером до 110–115 мкм, тогда как при содержании 15% FeCl_2 и 30% FeCl_3 наиболее крупные частицы не достигали 30 мкм. Отмечено, что, несмотря на то, что в данных экспериментах использовали несшитый ПВС, композит на его основе после обработки аммиаком набухает, но не растворяется. Для дополнительной отмывки композитов от растворенных веществ и улучшения внутренней структуры образцов их суспензии центрифугировали трехкратно при частоте 4200 об./мин в течение 1 часа и после отделения от раствора высушивали на воздухе. После этой процедуры структура композитов при съемке через микроскоп имела в вязком состоянии регулярный вид, с меньшим размером частиц, без крупных агломератов (рис. 2).

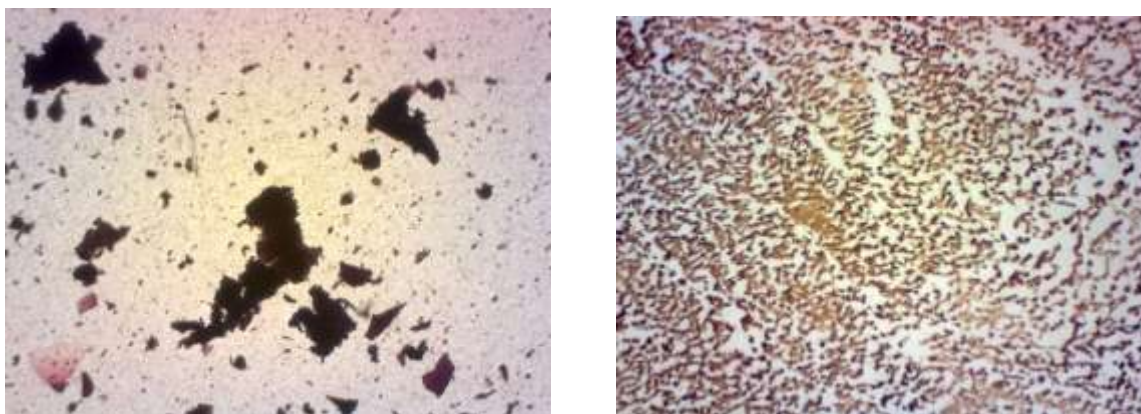


Рис. 2 – Композит ПВС-магнетит до и после центрифугирования

Методом рентгенофазового анализа был устанавливали качественный фазовый состав полученных композитов в твёрдом виде, размеры кристаллитов и параметры их кристаллической решетки.

Найдено, что в каждом из образцов присутствует Fe_3O_4 , других кристаллических фаз не обнаружено.

Средний размер частиц Fe_3O_4 , оцененный по формуле Шеррера, составляет 17.2-18.4 нм, параметр кристаллической решетки a составляет от 8.327 до 8.344 Å, что свидетельствует о том, что сформированные наночастицы Fe_3O_4 обладают аналогичной блочному магнетиту гранцентрированной кубической структурой типа обращенной шпинели [11]: параметр ячейки определяется в интервале от 8.320 Å до 8.400 Å.

Выводы

Таким образом, для получения полимерного композита, содержащего только чистый металл с регулярным распределением частиц, следует восстанавливать катионы металлов химическим способом, а при термическом восстановлении использовать исходные вещества, не выделяющие при разложении продукты, препятствующие восстановлению металла, и проводить отжиг исходных веществ в вакууме. При получении композитов осаждением оксидов необходимо длительное центрифугирование образцов для формирования регулярных частиц в объеме композита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00397).

Литература

1. Крайский А.В., Постников В.А., Султанов Т.Т., Хамидулин А.В. Голографические сенсоры для диагностики компонентов растворов // Квант. электроника. 2010. Т. 40. №2. С. 178.
2. Постников В.А., Тихонов В.Е., Крайский А.В., Шевченко М.А., Сергиенко В.И. Голографические сенсоры для определения глюкозы в модельных средах и сыворотке крови // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58, № 11/3. С. 58.

3. Hou J., Mingzhu L., Yanlin S. Patterned colloidal photonic crystals // JACS. 2018. V.57. P. 2544.

4. Вдовина С.Н., Ферапонтов Н.Б., Золотухина Е.В., Нестерова Е.А. Химическое осаждение меди в гелях поливинилового спирта и полиакриламида // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т.12. №2. С. 93.

5. Худякова С.Н., Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания геля сшитого поливинилового спирта в процессе синтеза медьсодержащего композита на его основе. // Журн. физич. химии. 2013. Т.87. №7. С. 1243.

6. Губин С.П., Кособудский И.Д., Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. 1983. Т. 52. №8. С. 1350.

7. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028.

8. Алов Н.В., Шаранов П.Ю. Совместное определение элементного состава и зольности угольных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1288.

9. Alov N.V., Sharanov P.Yu. Elemental analysis of copper-zinc ores by total reflection X-ray fluorescence using nonaqueous suspensions // Anal. Lett. 2018. V. 51. № 11. P. 1789.

10. Кузнецов В.Г., Кузнецов Р.К., Аминова Г.А. Определение коэффициентов свободной диффузии в процессах твёрдофазного экстрагирования в технологии желатина // Вестник Казанского университета. Химия. 2011. Т. 19. С. 367.

11. Martinez-Mera I., Espinosa M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature. // J. Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4447.

УДК 678.747.2:620.165.79

Композиции для 3D печати и полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов

Кирин Б.С.¹, к.т.н.; Ларионов С.А.¹; Малышенко С.В.¹;

Петрова Г.Н.¹, к.т.н.; Сорокин А.Е.¹, к.т.н.

sorokinae@viam.ru; petrovagn@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В докладе рассмотрены результаты проведенных во ФГУП «ВИАМ» исследований в области 3D печати и термопластичных композиционных материалов для авиастроения на основе полиэфирэфиркетонов.

Применение таких материалов в конструкциях летательных аппаратах потенциально позволит снизить массу деталей и повысить технологичность их изготовления.

Ключевые слова:

термопластичный композиционный материал, углепластики, аддитивные технологии, 3D печать.

Введение

В настоящее время в качестве приоритетов технологического развития все больше выдвигаются новые перспективные технологии,

которые основаны на использовании новых материалов, информационных технологий и автоматизированных производственных процессов.

Применение перспективных технологий позволяет относительно просто перестроить производство с использованием цифровых технологий и полностью удовлетворяет индивидуальным потребностям заказчиков. К таким технологиям в первую очередь относятся аддитивные технологии, композиционные материалы и робототехника.

Темпы роста аддитивных технологий в настоящий момент составляют порядка 4% в год, при этом прогнозируется дальнейшее увеличение объёма рынка продукции, изготовленной по 3D-технологии.

Сегодня развитие аддитивных технологий предполагает прежде всего адаптацию технологических процессов и разработку новых материалов для изготовления функциональных изделий, внедрение аддитивных технологий в уже существующие технологические процессы с целью оптимизации производительности труда и повышения коэффициента использования материалов, сокращения времени запуска в производство новой продукции.

Основными методами 3D печати термопластичных материалов на текущий момент являются: послойная укладка расплавленной полимерной нити (FDM-печать) и селективное лазерное спекание (SLS-печать) порошковых композиций [1–5].

FDM метод основан на выдавливании расплава полимера из экструзионной головки 3D принтера через сопло диаметром 0,1–0,3 мм на неподвижное основание. Головка принтера является подвижной и меняет своё положение согласно управляющей программе. Полимер наносится на подложку послойно, причем последующие слои укладываются на предыдущие и затвердевают по мере охлаждения. Полуфабрикатом для FDM-печати является полимерный филамент диаметром 1,75 мм.

Высокая шероховатость поверхности и необходимость печатать дополнительные (не входящие в конструкцию детали) поддерживающие элементы для нависающих поверхностей часто требует введения дополнительной стадии постобработки деталей, которая обычно проводится вручную. Это приводит к увеличению времени технологического цикла и ограничивает применение данного метода для изготовления функциональных деталей.

В процессе селективного лазерного спекания тонкий слой порошка равномерно распределяется по поверхности основания камеры, где поддерживается инертная газовая атмосфера, которая предотвращает окисление порошка при нагреве. Под действием сфокусированного теплового потока, образованного лазерным излучением частицы порошка спекаются, образуя монолитный слой. После формирования слоя основание камеры опускается на величину, соответствующую толщине слоя. Процесс многократно повторяется до завершения спекания всех слоев согласно компьютерной модели. После спекания последнего слоя блок медленно охлаждают. Применение порошковых композиций с размером частиц от 20 до 90 мкм и отсутствие необходимости в поддерживающих структурах позволяет получать точные детали без дополнительных операций постобработки.

Следует также отметить, что на сегодняшний день на территории РФ практически не представлены качественные отечественные конструкционные полимерные материалы и оборудование для аддитивного производства. Почти 100% материалов и оборудования поставляются зарубежными компаниями. Основные проблемы, ограничивающие развитие отечественных аддитивных материалов, связаны со следующими факторами: отсутствие отечественного сырья надлежащего качества, ограничения по использованию материалов на зарубежных 3D принтерах,

высокая стоимость оборудования, санкционная политика стран - мировых лидеров по производству оборудования и материалов для 3D печати.

На отечественном рынке сегодня представлен широкий ассортимент импортных материалов на основе полимеров общего назначения, поставляемых в виде порошковых композиций и полимерных филаментов. Такие материалы поставляют в РФ фирмы EOS, SEM, Best Filament, PP3DR, Stratasys, 3D systems, ESUN, Advanced 3D materials GmbH, Human Farsoon High-tech Co. и т.п. Однако высокоэффективные конструкционные полуфабрикаты для аддитивных технологий и установки для изготовления из них продукции в Россию на текущий момент поставляются в крайне ограниченном количестве [6–11].

Одними из перспективных материалов для указанных аддитивных технологий являются полиэфирэфиркетоны. Эти материалы применяются как для создания макетов и масштабных копий, так и функциональных моделей, т. е. моделей, способных выполнить свою функцию, как деталей машин или устройств, в том числе способных работать при повышенных температурах.

Полиэфирэфиркетоны используются при переработке по аддитивным технологиям в виде порошка (EOS) и филамента (Jndmatec Roboze, Stratasys). Одним из наиболее важных показателей для данной переработки имеет фракционный состав порошка полимера, наряду с сыпучестью, насыпной плотностью, сферичностью и др. свойствами порошков. Так, весьма жесткие требования по размеру и форме частиц предъявляются к порошкам для селективного лазерного спекания.

Необходимо также отметить применение указанных материалов в авиа- и ракетостроении для изготовления деталей суперконструкционного назначения. До последнего времени для изготовления изделий в данных отраслях применялись полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термореактивных связующих, такие, как эпоксидные углепластики,

стекло – или органопластики. Благодаря ряду ценных эксплуатационных характеристик данные материалы составляли от 30 до 80% массы различных летательных аппаратов [12–15].

В то же время данные материалы дороги и сложны в производстве, изделия из них требуют значительного времени на формование и применения экологически опасных растворителей.

ПКМ на основе термопластичных связующих (ТПКМ) обладают существенно лучшими прочностными и технологическими характеристиками, обладают низкой плотностью, что позволяет снизить массу детали [16–18].

Из ТПКМ изготавливают широкий спектр деталей для авиастроения, таких, как элементы крыла, рули высоты и направления, элероны, киль, шпангоуты крыла, элементы фюзеляжа и др.

Современные ТПКМ изготавливаются в основном на основе термопластов нового поколения с повышенными прочностными свойствами и термостойкостью, таких как полиэфирэфиркетон, полифениленсульфиды, полиэфиримид и полисульфон [19, 20]. Эти термопласты находят применение и в ненаполненном виде.

По ряду причин Россия в настоящее время не располагает развитым производством необходимых компонентов для производства ТПКМ (прежде всего термопластов и аппретов для обработки наполнителей). В последние годы на ряде отечественных предприятий организовано малотоннажное производство экспериментальных и опытных партий полиэфирэфиркетонов. Однако получаемые продукты не обладают на текущий момент требуемой стабильностью свойств, выпускаются в небольшом количества вариантов (марок) и не позволяют заменить импортные материалы на отечественном рынке. При этом в связи с политическими осложнениями последних лет и торговыми ограничениями, введенными рядом стран – производителей конструкционных

термопластов, отечественные предприятия авиакосмической отрасли не всегда могут получить доступ к импорту.

Таким образом, перспективные исследования, направленные на разработку отечественных ТПКМ и их компонентов, способных по своим характеристикам и себестоимости свойств конкурировать с импортными аналогами, в настоящий момент являются весьма актуальными.

Работа проведена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2.: Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Объекты и методы исследования

В работе использовались полиэфирэфиркетоны производства Англии и Китая марок Victrex 90P, Zyreek 330UPF и углеродная ткань марки УТ-1000-200 производства компании «Алабуга-волокно».

Фракционный состав порошкового полиэфирэфиркетона исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 10000$.

Фотографирование проводилось в помещении при $T=21^{\circ}\text{C}$ и влажности 41% (термогигрометр ИВА-6АР). При подготовке опытные образцы порошков полиэфирэфиркетона наносились на поверхность токопроводящего скотча на основе углерода, после чего на поверхность образцов наносили в вакуумной установке для магнетронного напыления Q150R ES слой золота толщиной 20 нм.

Количественная обработка полученных данных определения фракционного состава проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color по МИ 1.2.042-2011г.

Образцы углепластиков были получены из препрегов методом прессования в форме при температурах до 415°C и давлении до 2,5 МПа.

Препреги получали путем нанесения порошков полиэфирэфиркетонов на углеткань методом электростатического напыления в специальной камере и дальнейшим оплавлением на линии непрерывного формования ЛНРЗ-700.

Испытания на межслоевой сдвиг ПКМ проводились по ASTM 2344, на изгиб ПКМ по ГОСТ 25.604-82, на сжатие ПКМ по ГОСТ 25.602-80, прочность при растяжении пластмасс по ГОСТ 23206-78. Показатель текучести расплава (г/10 мин) определяли по ГОСТ 11645-73, температуры стеклования, кристаллизации и плавления по ГОСТ Р 55134-2012.

Дефектность структуры полученных углепластиков оценивали по значению объемных долей микропористости. Определение объемных долей микропористости проводили на металлографическом комплексе фирмы «Leica» при увеличении $\times 200$ в соответствии с МИ 1.2.018-2010. Для оценки объемной доли пористости суммарную площадь всех обнаруженных на шлифе пор относили к общей площади шлифа.

Результаты и обсуждение

В работе были проведены исследования возможности переработки порошков полиэфирэфиркетонов производства фирмы Zureek (Китай) марок 550PF и 330UPF, а также производства компании Victrex (Англия) марки 90P по аддитивной технологии – SLS – методом.

Важнейшими характеристиками композиций для селективного лазерного спекания являются: гранулометрический состав, сыпучесть и насыпная плотность порошка, шероховатость поверхности и сферичность частиц.

Фракционный состав полиэфирэфиркетонов предварительно оценивался путем деления порошков на фракции на просеивающей машине типа AS 300, более глубокие исследования проводились методом электронной микроскопии. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исследование фракционного состава полимерных композиций для SLS технологии

Показатели свойств	Victrex 90P (Англия)	Zyreek 330UPF (Китай)	Zyreek 550UPF (Китай)
Основная фракция частиц порошка, мкм (метод просеивания)	40-100	100-200	100-200
Диаметр частиц по данным электронной микроскопии, мкм			
$D_{\text{мин}}$	21,7	8,7	13,4
$D_{\text{ср}}$	71,8	19,1	45
$D_{\text{макс}}$	173	32,1	137

Как видно из приведенных данных, значения диаметров частиц, полученные методом просеивания порошков, имеют завышенные показатели относительно результатов электронной микроскопии (рис. 1–3). По всей видимости, это объясняется склонностью частиц полиэфирэфиркетона к агломерации под действием электростатического заряда, что может создавать серьезные трудности для его переработки путем селективного лазерного спекания. Микроструктурные исследования частиц опытной партии порошка полиэфирэфиркетона Victrex 90 P показали, что порошок агрегирован (рис. 3), размеры агрегатов составляют от 21,7 до 173 мкм, а средний размер частиц в агрегатах составляет 5,5 мкм.

Частицы порошка имеют преимущественно эллиптическую неровную форму, а также поверхностные дефекты, что может отрицательно сказываться на сыпучести и потребовать дополнительной сферизации частиц по специальным методикам.

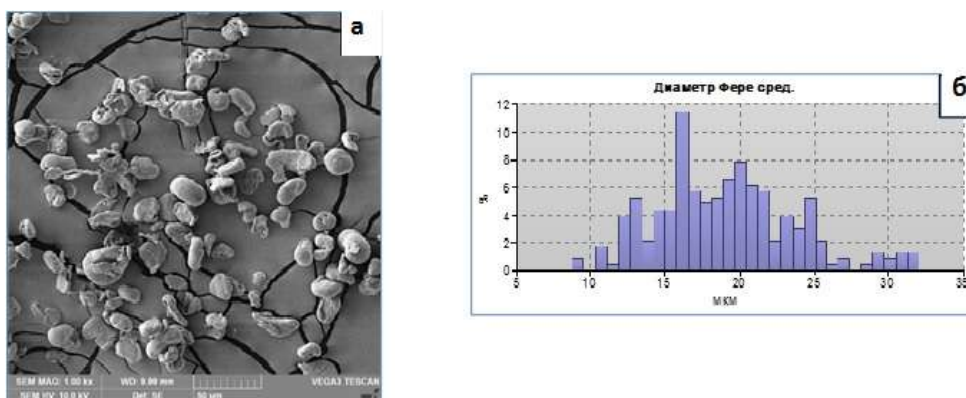


Рис. 1 – Микроструктура (а) и гистограмма (б) распределения по размерам частиц порошка полиэфифиркетона марки Zureek 330 UPF (производитель Китай), $D_{cp} = 19,1$ мкм)

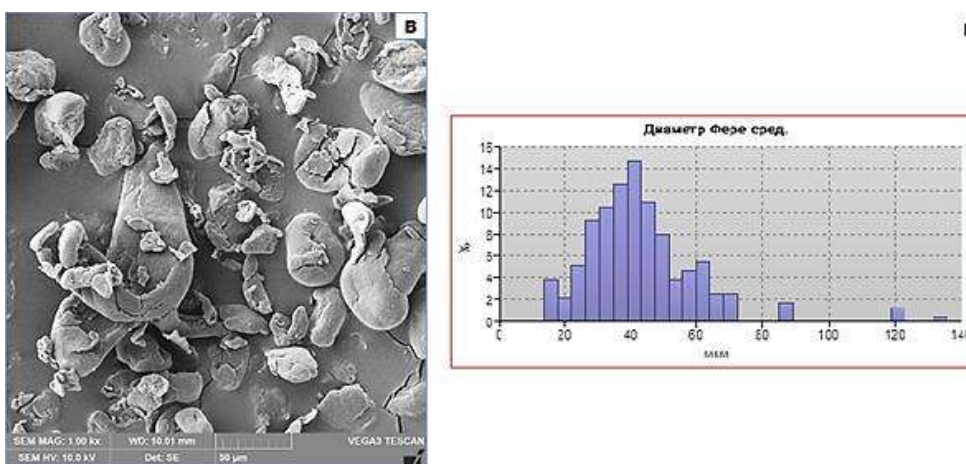


Рис. 2 – Микроструктура (в) и гистограмма (г) распределения по размерам частиц порошка полиэфифиркетона марки Zureek 550UPF (производитель Китай), $D_{cp} = 45$ мкм)

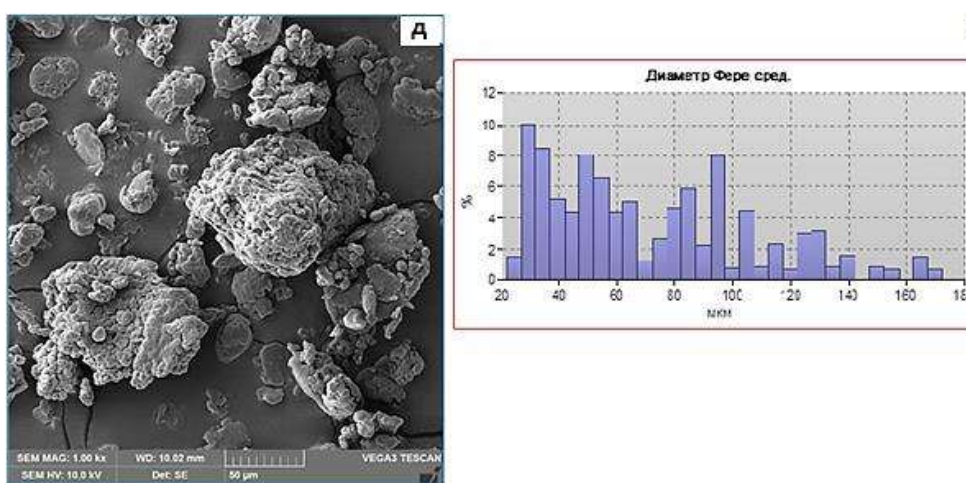


Рис. 3 – Микроструктура (д) и гистограмма (е) распределения по размерам агрегатов частиц порошка полиэфифиркетона марки Victrex 90 P (производитель Англия), $D_{cp} = 71,8$ мкм)

В ходе экспериментов по изготовлению из данных материалов экспериментальных образцов методом SLS наблюдаются технологические трудности, не позволяющие на данный момент получать образцы требуемого качества. При нанесении порошка нож вырывает комкующийся порошок из слоя, тем самым нарушая его сплошность в камере построения, что ведет к дефектам образцов.

Большое значение для корректной переработки порошкообразного материала методом SLS имеет влажность материала. Как показали проведенные исследования, в обычных условиях полиэфирэфиркетон поглощает не более 0,2% влаги, что позволяет переработать его традиционными методами (литье, экструзия), но снижает качество получаемых изделий. Сушка в течение 3-5 часов при температурах 120–140°C позволяет достичь содержания влаги порядка 0,05 масс. %. При этом влияние влажности на сыпучесть порошков полиэфирэфиркетон в достаточной степени не изучено и требует дополнительной оценки.

Также в работе проводилось исследование ТПКМ на основе полиэфирэфиркетон. При изготовлении ПКМ на основе полиэфирэфиркетон на начальном этапе были проведены исследования, направленные на повышение совместимости наполнителя с полимерной матрицей, так как углеродная ткань марки УТ-1000-200 изначально адаптирована под эпоксидные связующие. Была исследована возможность удаления эпоксидного аппрета с её поверхности путём промывки в растворителе в течение 20 мин при температуре ~20°C. В качестве растворителя применяли ацетон. Далее контролировали изменение массы углеткани после удаления остатков растворителя.

Результаты исследований деформационно-прочностных характеристик углепластиков на основе исходного и переаппретированного углеродного наполнителя приведены на рис. 4.

Видно, что наибольшим значением прочности при изгибе характеризуются материалы на основе углеткани, с которой был удален аппрет, что объясняется недостаточным уровнем совместимости аппрета с матрицей полиэфиркетона. При этом прирост прочности по сравнению с аппретированной тканью составляет порядка 12 %.

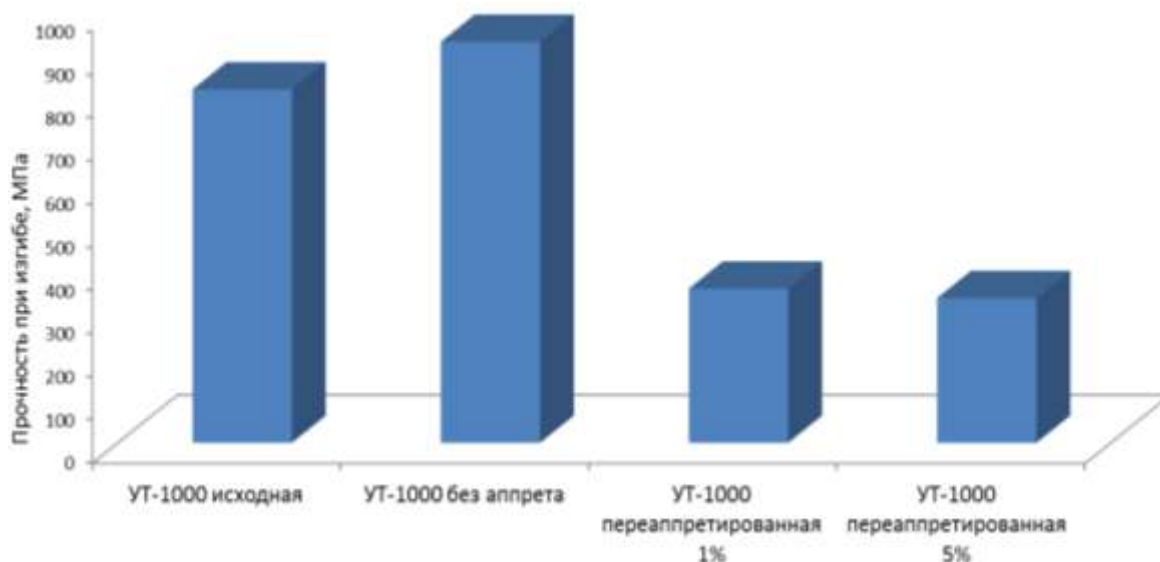


Рис. 4 – Деформационно-прочностные характеристики углепластиков на основе углеродного наполнителя

Также были проведены работы по перееаппретированию углеродной ткани с целью повышение её совместимости с полимерной матрицей. В работе использовалась технология перееаппретирования, основанная на нанесении аппрета из раствора. В качестве аппрета использовался полиимидное связующее полимеризационного типа ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017), в качестве растворителя – этиловый спирт. Концентрации аппрета в растворителе – 1 и 5 массовых процентов. ВС-51 наносился на углеткань, с которой предварительно был удален эпоксидный аппрет. Было установлено, что протестированный в ходе работы аппрет не позволяет улучшить совместимость РЕЕК с углетканью. По результатам исследований сделан вывод о необходимости продолжения работы над

высокоэффективными аппретами для углеволокна, совместимыми с полиэфирэфиркетонем и совершенствования технологии его нанесения.

Результаты исследования деформационно-прочностных характеристик углепластиков приведены в табл. 2.

Таблица 2

Деформационно-прочностные характеристики углепластиков на основе полиэфирэфиркетонев

Марка РЕЕК	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа
Zyreex 330UPF (Китай)	$\frac{930}{890 - 965}$	$\frac{620}{600 - 646}$	$\frac{35}{32 - 37}$
Victrex 90P (Англия)	$\frac{970}{910 - 1040}$	$\frac{620}{550 - 660}$	$\frac{55}{50 - 60}$

Как видно из приведенных данных, углепластики, полученные на основе английского и китайского связующего, обладают сходными физико-механическими характеристиками. Так, их прочность при сжатии различается незначительно, прочность при изгибе – на 5%, наибольшее различие – в прочности при межслоевом сдвиге (данная характеристика определяется преимущественно свойствами матрицы), по которой английский материал существенно превосходит китайский.

Деформационно-прочностные и технологические свойства полимерных матриц различаются довольно значительно. Текучесть образца производства Китая более чем в 2 раза ниже, чем текучесть Victrex 90 P, аналогично этому прочностные характеристики китайской марки практически вдвое ниже. Полученные значения температуры плавления практически идентичны, при этом температура деструкции марки Zyrex 330UPF выше на 7°C. Результаты исследования свойств термопластичных матриц приведены в табл. 3.

Свойства марок полиэфирэфиркетонов, использованных в качестве связующего для углепластиков

Марка	ПТР 360°C 5 кг , г/10 мин	$T_{\text{крист}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$ (ДСК)	$T_{\text{д}}$, $^{\circ}\text{C}$ (ТГА)	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
Zyreek 330UPF	44,9	278,9	342,4	589,7	56,5	5,45
Victrex 90 P	120,2	303,3	342,5	582,6	105	20

Таким образом, несмотря на существенные различия в свойствах полимерных матриц, прочностные свойства углепластиков на их основе различаются незначительно.

Согласно полученным данным, образец углепластика на основе Victrex 90 имеет пористость порядка 0,1%, а образец на основе Zyreek 330UPF – 0,3%, что является достаточно высоким показателем для данных материалов.

Заключение

Проведена сравнительная оценка фракционного состава и свойств полиэфирэфиркетонов зарубежного производства, а также изготовлены и испытаны углепластики на их основе.

Анализ результатов исследований ПЭЭК импортного производства показывает, что промышленные марки материала не могут быть переработаны методом селективного лазерного спекания без предварительной подготовки из-за ряда препятствий – неправильной

формы частиц порошков и их недостаточной сыпучести. Эти материалы требуют предварительной подготовки к переработке.

По итогам испытаний углепластиков на основе ПЭЭК импортного производства можно сделать вывод о актуальности задачи совершенствования аппретирующих составов, предназначенных для повышения совместимости полиэфирэфиркетонов с углеродным наполнителем.

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33.
2. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
4. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 8450225 US; 28.05.13.
5. Polymer composites possessing improved vibration damping: appl. 2012/0313307 US; publ. 13.12.12
6. Rao M.D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes // Journal of Sound and Vibration. 2003. Vol. 262. P. 457–473.
7. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.

8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: Профессия, 2006. 346 с.

9. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.

10. Кирин Б.С., Тихонов Н.Н., Чалых А.Б., Шнипов А.В. Регулирование деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов продуктами модификации низкомолекулярного олигобутадиена // Пластические массы. 2007. №5. С. 7–9

11. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.

12. Кирин Б.С., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С. Регулирование реологических и абразивных свойств ПВХ-материалов с целью снижения износа формующей оснастки экструзионного оборудования // Энциклопедия инженера-химика. 2010. №10. С. 33–38.

13. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // Полимерные материалы. 2009. №2. С. 5–9.

14. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // Пластические массы. 2005. №1. С. 35 – 40

15. Ognjan Lužanin O., Dejan Movrin D., Miroslav Plančak M. Experimental investigation of extrusion speed and temperature effects on arithmetic mean surface roughness in FDM built spectmens // Journal for Technology of Plasticity. 2013. Vol. 38 (2013). 2. P. 179–191.

16. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.

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

18. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.

19. Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, А.Е. Сорокин, Ю.А. Сапего Современные способы переработки термопластов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №9 (57). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.

20. Сорокин А.Е., Бейдер Э. Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-10-10.

УДК 629.7.023

Энергетически эффективная технология плазменного электролитического оксидирования сплава МЛ5

Козлов И.А.¹, Виноградов С.С.¹ д.т.н.; Уридия З.П.¹ к.т.н.;
Дуюнова В.А.¹ к.т.н.; Манченко В.А.²

cvba@yandex.ru

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Москва

Аннотация:

В работе представлены результаты исследований по влиянию фазового состава поверхности магниевого сплава МЛ5 на структуру и свойства ПЭО покрытия, а также результаты исследования морфология, защитных свойств и структур ПЭО покрытий формируемого при различных условиях горения микроплазменных разрядов. Предложены варианты стабилизации силикатного электролита и доказана возможность использования метода симплекс планирования для оптимизации состава раствора с целью достижения высоких защитных свойств.

Ключевые слова:

плазменное электролитическое оксидирование, микродуговое оксидирование, анодное оксидирование, магниевые сплавы, структура покрытия, подготовка поверхности.

Введение

Магниевые сплавы относятся к материалам с высокими удельными прочностными свойствами и представляют высокий интерес для авиационной отрасли [1]. Несмотря на это они подвержены коррозионному разрушению, что сильно ограничивает их применение [2, 3]. Увеличение стойкости конструкций из новых материалов к воздействию внешних факторов окружающей среды является важной научно-технической задачей [1, 4].

Для защиты от коррозии деталей из магниевых сплавов на сегодняшний день в отечественной и зарубежной промышленности в большинстве случаев применяют химическое оксидирование [5, 6] и в значительно меньшей степени – электрохимическую обработку поверхности [7, 8]. Получаемые покрытия обладают низкими защитными свойствами, и в процессе эксплуатации авиационной техники приходится производить многократный ремонт или замену деталей из магниевых сплавов по причине коррозии [9].

На сегодняшний день возрос интерес к применению технологии плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [10]. Для нанесения покрытий методом ПЭО (ПЭО покрытий) используются низкоконцентрированные растворы, не содержащие токсичных соединений [11]. Совершенствуются технологические источники тока и токовые режимы процесса [12–16]. Для достижения более высоких защитных и изоляционных свойств, предлагаются различные варианты уплотнения покрытий [17–20].

На сегодняшний день технология ПЭО находится на пути становления, и многие аспекты изучены не полностью. На основании данных, полученных ранее, в настоящей работе предложены пути совершенствования технологии ПЭО для обеспечения повышенных защитных свойств покрытия без применения дополнительной обработки, а также уменьшение энергетических затрат при оксидировании на 30%.

Реализуемые электрохимические и химические процессы при плазменном электролитическом оксидировании вблизи фаз магниевого сплава характеризуются разными скоростями образования оксидных соединений. Данным фактом нельзя пренебрегать, так как размер фазовых составляющих литейного сплава достигает 20 и более микрометров, что должно оказывать существенное воздействие на микроструктуру ПЭО покрытия. Предположено, что при обеспечении некой электрохимической гомогенности поверхности образцов возможно снизить количество дефектов в покрытии.

Известно, что длительность горения микроплазменных разрядов не превышает 300 мкс. На основании этого предположено, что для реализации процесса ПЭО достаточно поляризующего анодного длительностью 200 мкс.

Предложен способ оптимизации силикатно-щелочного электролита введением солей фосфорной кислоты, что позволяет повысить у покрытия не только изоляционные свойства, но и обеспечить пассивацию металла внутри пор.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1 «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для лёгких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований был выбран литейный магниевый сплав МЛ5. На каждый из рассматриваемых вариантов формирования ПЭО покрытия использовали от 3 до 5 шт. образцов.

При формировании ПЭО покрытий фиксировались мгновенные значения потенциалов и тока. В качестве ванны использовали ёмкость из нержавеющей стали, оборудованную системой водяного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита.

Для оценки энергоэффективности режимов формирования ПЭО покрытия при различных токовых режимах использовали прибор учёта электрической энергии «Меркурий 230ART». Прибор подключали к питающему кабелю перед установками. Учитывая, что цена деления прибора 0,1 кВт, показания снимали после обработки 6 образцов, что составляло 1 час работы. Перед каждым замером счётчик обнуляли с помощью специализированного программного обеспечения.

Исследование структуры покрытия проводили на поперечных шлифах образцов с покрытием методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV в режимах вторичных (SEI) и обратно отражённых (BEC или COMPO) электронов.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостате-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы «Solartron Mobrey Ltd», в трёхэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 («Princeton Applied Research», США) при комнатной температуре в 3 % растворе NaCl.

Защитные свойства ПЭО покрытия определяли путём ускоренных сравнительных коррозионных испытаний в соответствии с ГОСТ 9.913-90 в камере соляного тумана (КСТ) Votsch VSC-1000 при постоянном распылении нейтрального 5%-го раствора хлористого натрия и температуре 35°C. Оценка состояния поверхности образцов

осуществлялась каждые 24 ч экспозиции в камере соляного тумана.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены поперечные шлифы сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, полученным на разных участках образца, имеющие включения фазы $Mg_{17}Al_{12}$ и фазы Al_xMn_y . ПЭО покрытие, сформированное на участке магниевого сплава без включений алюминий-содержащих фаз, плотное и без больших и сквозных дефектов. Такая же структура ПЭО покрытия, сформированного на участке магниевого сплава, на поверхности которого изначально (до начала формирования ПЭО покрытия) не присутствовала алюминий-содержащая фаза. На участке магниевого сплава, на поверхности которого изначально присутствовала алюминий-содержащая фаза (фаза $Mg_{17}Al_{12}$ на рис. 1а и 1б; фаза Al_xMn_y на рис. 1в), формируется ПЭО покрытие, имеющие крупные дефекты и сквозные поры.

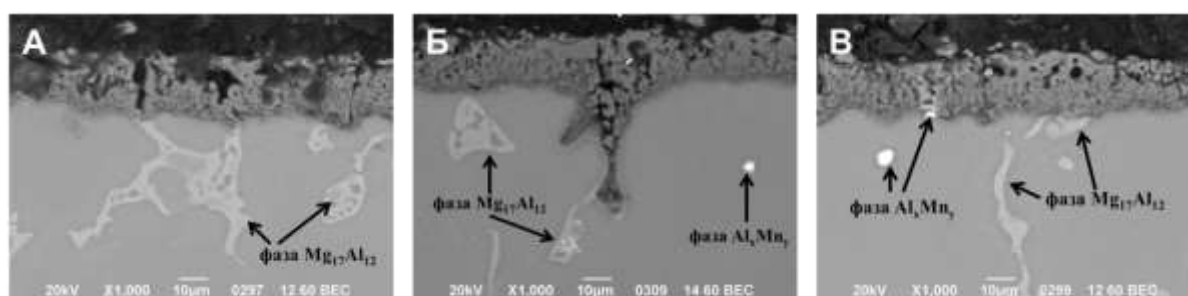


Рис. 1 – Поперечный шлиф сплава МЛ5 с ПЭО покрытием: А – участок ПЭО покрытия, формирующегося на фазе $Mg_{17}Al_{12}$, изначально находящейся на поверхности сплава, Б – участок ПЭО покрытия, сформированного на месте фазы $Mg_{17}Al_{12}$, в глубине магниевого сплава, В – участок ПЭО покрытия с минимальным количеством сквозных дефектов, образовавшихся на фазе Al_xMn_y , изначально находящейся на поверхности сплава

Данное явление объясняется тем, что на ранней стадии ПЭО в начале роста напряжения на разных фазах магниевого сплава формируется плотный барьерный оксидный слой разной толщины и с разным сопротивлением. Более низкая толщина и меньшее электросопротивление у барьерного оксидного слоя, сформированного на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y .

При переходе к следующей стадии ПЭО при высоком напряжении возникновение разрядов происходит в энергетически выходных местах покрытия, каковыми являются участки с меньшим электросопротивлением барьерного оксидного слоя. Для сплава МЛ5 такими местами являются участки покрытия с меньшей толщиной оксидного слоя на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y . Исходя из этого велика вероятность возникновения множества пробоев на алюминий-содержащей фазе. Часто возникающие микроплазменные разряды вблизи одной и той же точки приводят к локальному разрушению покрытия и образованию сквозного дефекта.

На основании представленных результатов можно предположить, что отсутствие на поверхности интерметаллидных соединений должно снизить количество сквозных дефектов и повысить изоляционные свойства ПЭО покрытия. Добиться этого возможно предварительной химической обработкой магниевого сплава, позволяющей достичь электрохимической гомогенности поверхности. С этой целью поверхность обрабатывали в растворе щелочи или в концентрированной плавиковой кислоте. На рисунке 2 представлены поперечные шлифы образцов с ПЭО покрытием, сформированным на обработанной поверхности и исходной.

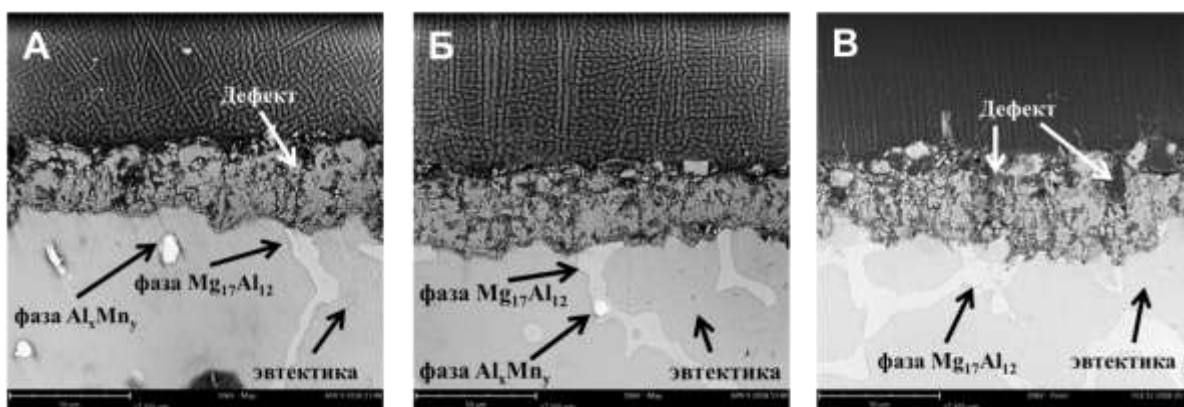


Рис. 2 – Поперечные шлифы образцов с ПЭО покрытием: А – травление в растворе NaOH, Б – травление в растворе HF, В – без травления.

На рисунке 2б представлена структура ПЭО покрытия с минимальным количеством дефектов и практически полным отсутствием сквозных пор, сформированного на предварительно травлённой в

плавиковой кислоте поверхности сплава, вне зависимости от включения в процесс формирования покрытия алюминий-содержащей фазы. Размер дефектов относительно мал, а сами они распределены в основном объёме покрытия. Из рисунка 2а видно, что предварительное травление магниевого сплава в растворе щелочи ухудшает структуру ПЭО покрытия: там, где ПЭО покрытие сформировано на алюминий-содержащей фазе появилась сквозная пора. ПЭО покрытие на образцах без обработки имеет максимальное количество дефектов, особенно вблизи фаз, насыщенных алюминием (рисунок 2 в).

На сегодняшний день установлено, что применение биполярного режима тока существенно эффективнее, чем монополярный, применяемый при анодировании. Сейчас существуют технологии, где применяются переменный ток с высокой длительностью импульсов, что неэффективно. Предложено сократить длительность импульсов. Предполагается, что применение более длительных импульсов энергетически не выгодно. А в некоторых случаях провоцируют к ухудшению качества покрытия из-за возникновения многократных пробоев в одном и том же месте за короткий промежуток времени.

Для установления возможности снижения энергетических затрат рассмотрены два варианта токовых режимов. Экспериментальный - короткие прямоугольные импульсы. Стандартный - длинные синусоидальные импульсы (таблица 1).

Таблица 1

Токовые режимы ПЭО

Режим	Форма импульса	Длительность задаваемых анодного и катодного поляризующих импульсов, с	Частота следования импульсов, Гц
экспериментальный	«Прямоугольная»	$2 \cdot 10^{-4}$	50
стандартный	«Синусоидальна»	$1 \cdot 10^{-2}$	

По стандартному постепенное возрастание напряжения обеспечивает самопроизвольное начало искрового пробоя. За время одного поляризующего импульса может протекать несколько микроплазменных разрядов малой энергии.

В случае использования экспериментального режима реализуется принудительное начало искрового пробоя с потенциалом заведомо выше, чем необходимо для самопроизвольного образования искрового пробоя. Этому факту способствует близкая к прямоугольной форма поляризующих импульсов.

Установлено, что существенных различий в структуре и толщине покрытия не наблюдается.

По экспериментальному режиму формируются микроплазменные разряды одинаковой энергии, то по стандартному режиму величина энергии микроплазменных разрядов различна. Поэтому, применяя стандартный режим, помимо пор большого диаметра на поверхности ПЭО покрытия присутствует большое количество пор небольшого диаметра (Рисунок 3).

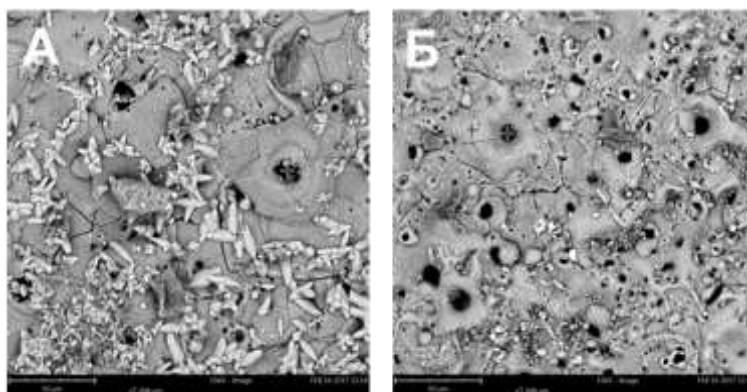


Рис. 3 – Морфология ПЭО покрытия на сплаве МЛ15
(А – Экспериментальный режим, Б – Стандартный режим)

Проведённые электрохимические исследования и ускоренные коррозионные испытания в КСТ подтвердили данное предположение. Так за 96 часов возникаю первые очаги коррозии, а значение модуля импеданса очень близки.

Замер затраченной электроэнергии на функционирование установок оксидирования показал, что на обработку одинаковой площади поверхности по экспериментальному режиму, затрачивается 1200 Вт, а по стандартному – затрачивается 1800 Вт.

С целью достижения более высоких защитных свойств покрытия исследована возможность модификации силикатного электролита. С этой целью проведены опыты по подбору различных компонентов способных пассивировать магний. Критерием отбора являлось стабильность электролита во времени. Наиболее эффективным оказался тринатрийфосфат.

Исследование ПЭО покрытия полученного в электролите с фосфатами показали, что в процессе ПЭО соединения фосфора входят в состав покрытия и имеют равномерное распределение по объему.

Установлено, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста покрытия в среднем на 23–25 %.

Электрохимическое исследование образцов магниевого сплава показало, что нанесение ПЭО покрытия увеличивает коррозионную стойкость системы (рисунок 4).

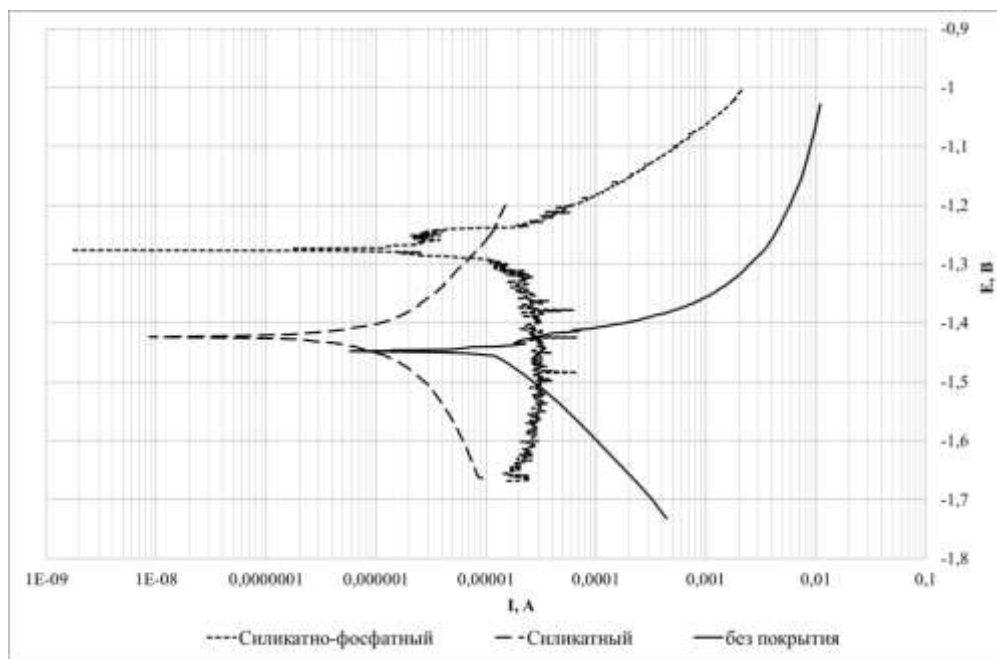


Рис. 4 – Поляризационные кривые образцов из сплава МЛ5 с ПЭО покрытием и без.

Разница в два порядка между током коррозии на образцах с покрытием и сплавом МЛ5 обусловлена локализацией процесса коррозии в порах покрытия. Смещение потенциала пробоя образцов с фосфатсодержащим покрытием в более положительную область обусловлено наличием в порах покрытия фосфатов металлов, затрудняющих доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевого сплава.

Для оптимизации состава электролита предложено опробовать симплекс планирование. Наиболее подходящей для описания была выбрана не полная кубическая модель. Критерием оценки системы предложено использовать модуль импеданса, характеризующий изоляционные свойства покрытия. В качестве переменных взяты различные концентрации компонентов (таблица). После проведенных экспериментов полином принял следующий вид.

$$y = 0,36 \cdot 10^5 x_1 + 0,81 \cdot 10^5 x_2 + 3,61 \cdot 10^5 x_3 - 3,61 \cdot 10^5 x_1 x_2 - 5,18 \cdot 10^5 x_1 x_3 - 4,96 \cdot 10^5 x_2 x_3 + 112,59 \cdot 10^5 x_1 x_2 x_3$$

Для проверки модели выбраны две произвольные точки концентраций компонентов и сопоставлены расчетные значения с экспериментальными. Установлено, а отклонения находятся в пределах допусков. Что позволяет построить трехфазную диаграмму и выбрать оптимальную концентрацию компонентов электролита (таблица 2).

Таблица 2

Оптимизированный состав электролита

Компонент	Концентрация, г/л
ТЖС	от 9 до 10,5
NaOH	от 9 до 11
NaPO4	от 7 до 9

Полученные результаты позволили разработать рекомендации к технологическому процессу ПЭО литейного магниевого сплава МЛ5. Проведённые исследования защитных и адгезионных свойств показали хорошие результаты.

Выводы:

1. Установлено, что дополнительное улучшение структуры ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 достигается путем придания гомогенности поверхности при вытравливания алюминий- и марганецсодержащих фаз, а также за счет фторидной или гидроксидной пленки, формируемой в процессе травления.

2. Установлено, что применение коротких прямоугольных импульсов поляризирующего тока позволяет обеспечить понижение затрат на электроэнергию, при этом свойства формируемого ПЭО покрытия являются сопоставимыми с покрытием, полученным при стандартной технологии.

3. Установлено, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста покрытия в среднем на 23-25 % и увеличивает изоляционные свойства ПЭО покрытия на 24 %. Электрохимическое исследование образцов магниевого сплава показало, что нанесение ПЭО покрытия увеличивает коррозионную стойкость системы, что обусловлено наличием в порах покрытия фосфатов металлов, затрудняющих доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевого сплава.

Литература

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

2015-0-1-3-33.

2. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Ступак Е.В., Трофимов Н.В. Литье магниевых сплавов в разовые формы, полученные новыми методами // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.

3. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Косарина Е.И. Контроль качества литья из магниевых сплавов и способы восстановления герметичности отливок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-4-4.

4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. № 11. С. 16–21.

5. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 // Литейщик России. 2012. № 2. С. 26–28.

6. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.

7. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. 2007. С. 20–26.

8. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Химические неметаллические защитные покрытия для деталей из магниевых сплавов. Обзор // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 37-48.

9. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.

10. BaratiDarband Gh., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017. Vol. 5. P. 74-132.

11. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 8. С. 35–41.

12. Рабоч А.Г., Гладкова А.А., Schneider O., Пустов Ю.А., Линн З., Хабибуллина З.В. Влияние катодных микрозарядов на скорость образования и строение покрытий, формируемых на магниевом сплаве методом плазменно-электролитического оксидирования // *Перспективные материалы*. 2014. № 5. С. 59–64.

13. Felix Tjiang, Li-Wei Ye, Yan-Jang Huang, Chen-Chia Chou, Da-Shiang Tsai. Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium // *Ceramics International*, 2017. Vol. 43. P. s567-s572.

14. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 8 (56). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12

15. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А. С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Коррозия: материалы, защита*. 2016. № 11. С. 40–48.

16. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // *Материаловедение*. 2015.

№ 9. С. 25–31.

17. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Защитные свойства наполненных триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА-8 // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 12. С. 29–33.

18. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Влияние наполнения в растворе натриевого жидкого стекла на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве ВМЛ20 // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 61-66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66.

19. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Ингибированные ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА-8 // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 10. С. 39–44.

20. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Llamazares Y., Pardo A. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // Applied Surface Science, 2018. Vol. 433. P. 653-667.

21. Chen Y., Yang Y., Zhang W., Zhang T., Wang F. Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds, 2017. Vol. 718. P. 92-103.

22. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kutuyev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Т. 7. № 1. С. 119–125.

УДК 621.78

**Изменение свойств материалов элементов конструкции
авиационной техники в результате воздействия нестационарных
дозвуковых воздушных потоков**

Колосков А.А.¹; Иванов Д.А.¹, к.т.н.

koloskov16@gmail.com; ivanov.denis.71@mail.ru

¹*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации*

Аннотация:

В данной статье представлены результаты исследования изменения механических свойств металлических и полимерных конструкционных элементов авиационной техники при воздействии нестационарных воздушных потоков.

Ключевые слова:

механические свойства, элементы конструкции, воздушный поток.

Введение

Одной из важнейших проблем экономики страны является повышение эффективности эксплуатации воздушного транспорта, путём решения которой является совершенствование методологии организации системы подготовки и ремонта авиационной техники, для чего необходимо проведение научных исследований в области разработки новых методов, технологий и средств обеспечения летной годности, безопасности полетов и конкурентоспособности воздушных судов.

Оптимальная система подготовки и ремонта авиационной техники – система, обеспечивающая максимальный экономический эффект при достаточном уровне надежности и качества в рамках имеющихся ресурсных ограничений. Развитие системы заключается в управляемом и эффективном росте как количественных, так и качественных показателей приближающем ее к оптимальному состоянию.

Истоки неисправностей элементов конструкции воздушных судов и аэродромной техники, снижающие эффективность эксплуатации воздушного транспорта заключаются в недостаточной надёжности элементов конструкции, связанной с несовершенством используемых методов повышения их конструктивной прочности, механических и эксплуатационных свойств.

Повышение эффективности и безопасности авиаперевозок может быть реализовано посредством использования новейших технологий, направленных на управление готовностью технических средств, а также разработки мер по оптимизации сроков профилактических проверок и ремонтов за счёт учёта фактора влияния внешней среды на элементы конструкции воздушных судов и аэродромной техники, оборудования и механизмов при прогнозировании технического состояния.

Использование на практике той или иной методологии оправдано лишь в том случае, когда доказана её эффективность, выявлены достоинства и недостатки, очерчены рамки, в которых она действует, установлены причины, порождающие тот или иной результат. Все это требует проведения широкомасштабных экспериментальных и теоретических исследований, анализа полученных результатов и выдачи соответствующих рекомендаций.

В ходе проведённого исследования изменения механических свойств металлических и полимерных конструкционных элементов авиационной техники при воздействии нестационарных воздушных потоков,

воздействие нестационарными воздушными потоками на поверхность изделий осуществлялось с использованием газоструйных генераторов колебаний параметров потока на основе свистков Гальтона, Гавро и основывающийся на перекрытии потока газа.

Исследования проводились на образцах и изделиях из металлических, полимерных и композиционных материалов более 60 марок, используемых при изготовлении элементов конструкции воздушных судов и аэродромной техники [1–10].

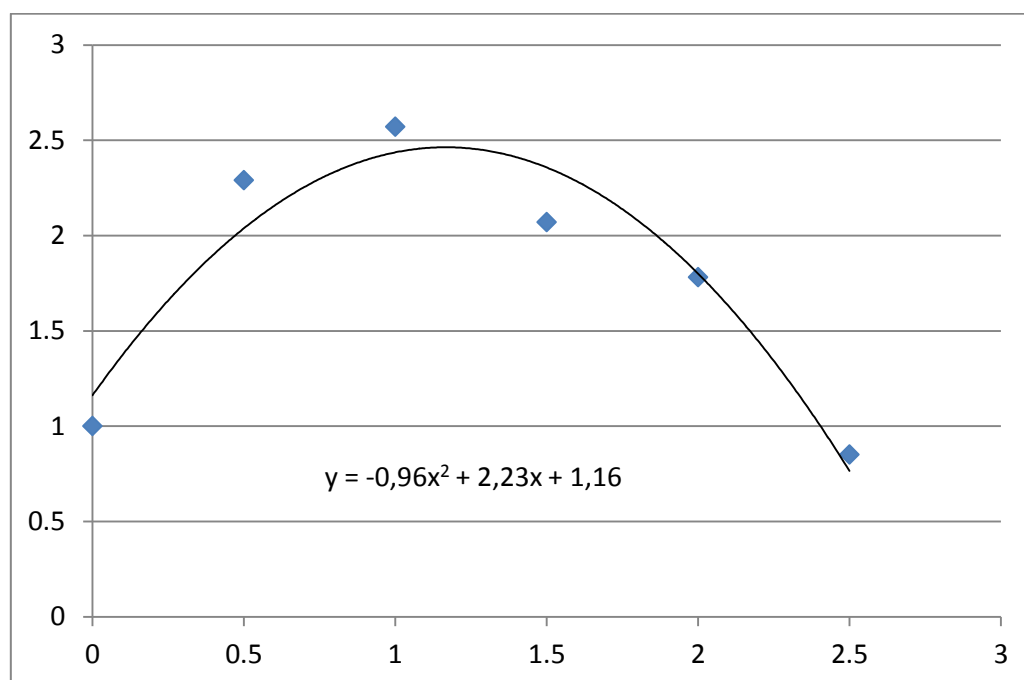
В зависимости от размеров изделий и особенностей используемых газоструйных генераторов, обрабатываемые изделия размещались либо в рабочей камере, либо снаружи генерирующего пульсирующие дозвуковые воздушные потоки устройства и подвергалось воздействию газовых импульсов, обладающих частотой от нескольких сотен до нескольких тысяч герц (в зависимости от частоты собственных колебаний обрабатываемого изделия) продолжительностью от нескольких минут до часа и более. Звуковое давление при этом варьировалось от 40 до 140 дБ.

Для стальных изделий обработка пульсирующими дозвуковыми воздушными потоками (газоимпульсная обработка) осуществлялась как после окончательной термической обработки, такой, как нормализация, закалка с последующим низким, средним или высоким отпуском, так и в сочетании с процессами термообработки при их осуществлении. Также газоимпульсная обработка применялась к деформационно-упрочнённым стальным изделиям, нашедшим широкое применение в аэродромной технике. Подобным же образом обрабатывались изделия и образцы из термически-упрочняемых и неупрочняемых титановых, алюминиевых, магниевых сплавов, а также сплавов на основе меди и цинка.

Техническим результатом стали существенное повышение показателей пластичности и ударной вязкости, в том числе при низких температурах, в сравнении со стандартно обработанными изделиями, с

сохранением или получением более высоких прочностных свойств. На рис. 1 представлена зависимость ударной вязкости конструкционных металлических материалов от времени обработки нестационарными дозвуковыми воздушными потоками. Здесь K_C – значение ударной вязкости обдутого образца, τ – продолжительность обдува, мин., K_{C_0} – значение ударной вязкости необдутого образца, $\tau_{\text{опт.}}$ – оптимальная продолжительность обдува, при котором значение ударной вязкости максимально.

$$\bar{K}_C = K_C / K_{C_0}$$



$$\bar{\tau} = \tau / \tau_{\text{опт.}}$$

Рис. 1 – Зависимость относительной ударной вязкости от относительного времени обдува

При определении оптимального времени обдува можно использовать формулу $\tau_{\text{опт.}} = K_{\tau_{\text{опт.}}} \cdot 20$, где 20 – характерное время обдува, мин., $K_{\tau_{\text{опт.}}}$ – значение поправочного коэффициента для различных сочетаний скорости обдува V и частоты колебаний натекающего потока (табл. 1), где $M = V/a$, $f = f/f_0$, a – скорость звука в потоке.

Таблица 1

Значения поправочного коэффициента $K_{\text{топ.}}$
при определении оптимального времени обдува

$f \backslash M$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,05	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
0,1	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8
0,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,87	0,6
0,3	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
0,4	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5
0,5	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5

В ходе исследований существенное внимание было уделено возможности повышения механических свойств крепежа, применяемого в авиационной и аэродромной технике, как существенного элемента, влияющего на безопасность. На графике рис. 2 представлена зависимость изгибной прочности стального болта М6 от продолжительности обработки дозвуковым пульсирующим воздушным потоком с частотой пульсаций 500 Гц и звуковым давлением 40 дБ. Болты располагали вдоль потока, обдув осуществлялся со стороны головки. Наибольший рост изгибной прочности составил 8,7% и не сопровождался снижением пластичности и ударной вязкости. После 25 минут обдува наблюдается снижение положительного эффекта, а после 50 минут обдува прочность становится ниже, чем у необработанного. Это означает, что при длительном воздействии натекающих на головки болтов воздушных потоков в процессе эксплуатации воздушного судна, их прочностные свойства могут снижаться. То же относится и к другим элементам конструкции воздушных судов, испытывающих воздействие натекающих воздушных потоков.

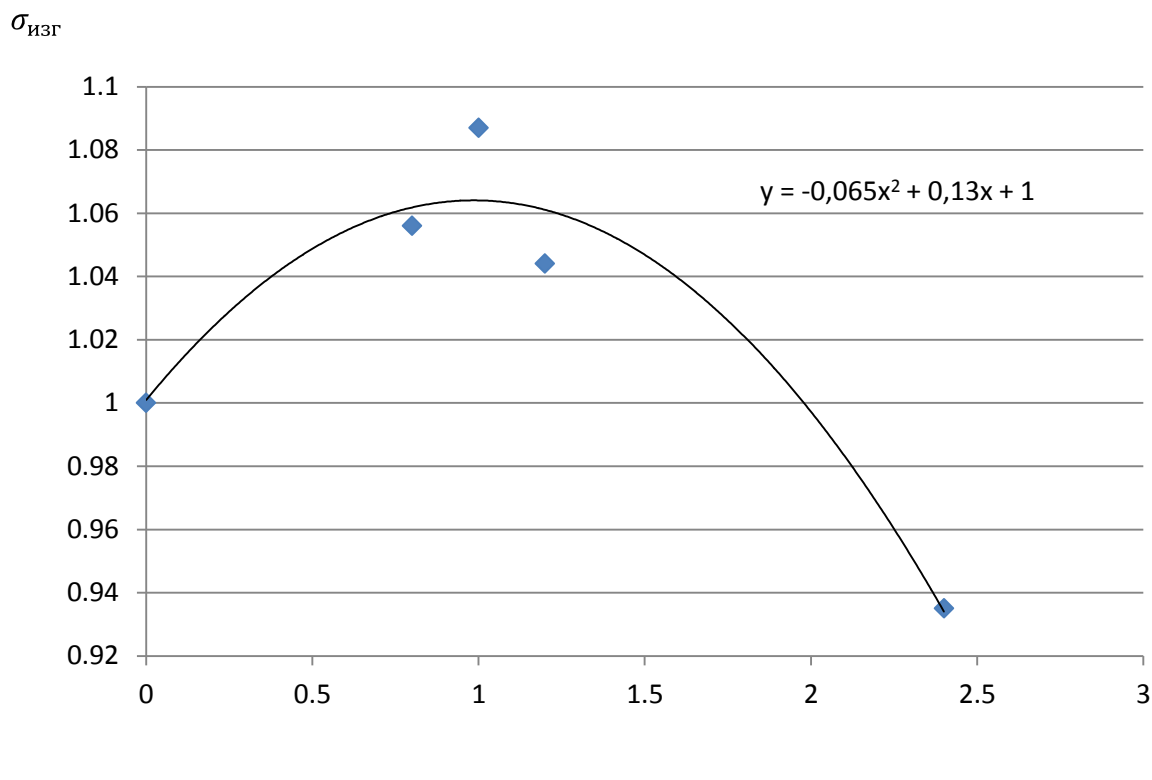


Рис. 2 – График зависимости относительной изгибной прочности $\sigma_{изг} = \sigma_{изг} / \sigma_0$ от относительного времени обдува $\tau = \tau / \tau_{opt}$

В ходе оценки возможности сокращения продолжительности газоимпульсной обработки за счёт увеличения скорости газового потока установлено, что для элементов конструкции воздушных судов и аэродромной техники, изготовленных из конструкционных среднеуглеродистых сталей, типа 40, 40Х, 40ХС и др. при частоте пульсаций до 1000 Гц установлено следующее:

При скорости потока V менее 20 м/с продолжительность обдува, обеспечивающая максимальный положительный эффект составляет более 30 минут. При скорости потока 200 м/с продолжительность обдува, обеспечивающая максимальный положительный эффект достигает минимального значения, составляющего 10 мин и дальнейшее увеличение скорости потока в дозвуковой области не приводит к её снижению, при том, что высоким скоростям потока соответствуют наибольший уровень шума.

При частоте пульсаций воздушного потока менее 1000 Гц оптимальная продолжительность обработки при скорости пульсирующего воздушного потока V может быть определена при помощи следующей эмпирической зависимости:

$$\tau_{\text{опт}} = 0,005V^2 - 0,2V + 30$$

Зависимость оптимальной продолжительности обработки от скорости воздействующего на изделие пульсирующего воздушного потока представлена на графике рис. 3.

$$V_{200} / V_{20} = 10 \text{ и } \tau_{20} / \tau_{200} = 2,62$$

Таким образом, при увеличении скорости пульсирующего воздушного потока в 10 раз, продолжительность обдува, обеспечивающая максимальный положительный эффект возрастает лишь в 2,6 раза при практически тех же достигаемых значениях показателей механических свойств.

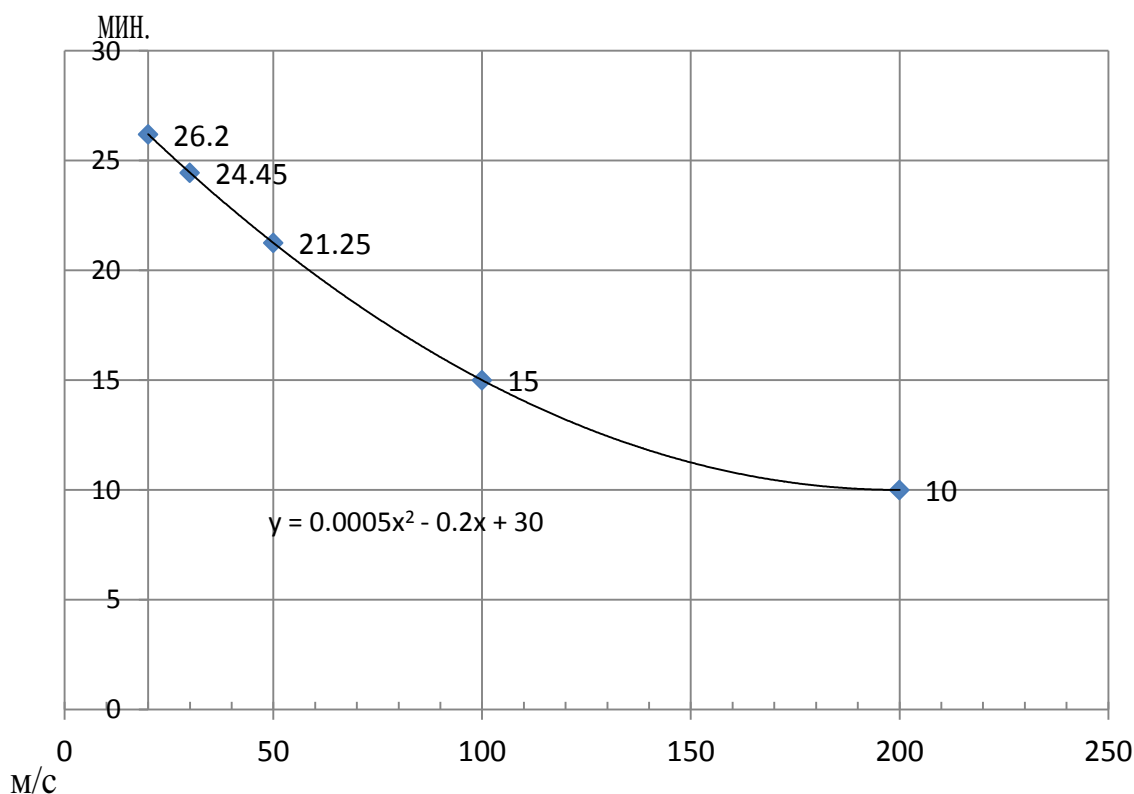


Рис. 3 – Зависимость оптимальной продолжительности обработки от скорости воздействующего на изделие пульсирующего воздушного потока

Полученную эмпирическую зависимость оптимальной продолжительности обработки от скорости воздействующего на изделие пульсирующего воздушного потока можно использовать для элементов конструкции воздушных судов и аэродромной техники из сплавов на основе цветных металлов, таких, как алюминий, магний, титан, никель, бериллий, медь, цинк и др. при использовании соответствующего поправочного коэффициента, учитывающего отношение скорости звука в сплавах на основе данного металла от скорости звука в стали.

Продолжительность обдува, обеспечивающая максимальный положительный эффект в случае сплава на основе цветного металла будет равна:

$$\tau_m = k_m \cdot \tau_c$$

где $\tau_c = \tau_{\text{опт}}$ для стали = $0,005V^2 - 0,2V + 30$,

а $k_m = a_c/a_m$ - отношение скорости звука в стали a_c к скорости звука в сплаве на основе данного металла a_m .

Значения поправочных коэффициентов k_m представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения поправочных коэффициентов для определения оптимальной продолжительности обработки элементов конструкции воздушных судов и аэродромной техники из сплавов на основе цветных металлов

Основа сплава	Al	Be	Mg	Cu	Ni	Zn	Ti
k_m	0,99	0,39	1,1	1,41	1,02	1,36	1,22

Разработана технология газомпульсной обработки с дополнительным воздействием колеблющимися в газовом потоке пустотелыми стальными шариками, позволяющая получить более значительный положительный эффект при той же продолжительности обработки.

Установлено, что наибольший рост пластичности и вязкости наблюдается в направлении обдува при газоимпульсной обработке.

Разработана технология, позволяющая обеспечить требуемую изотропию свойств изделия за счёт последовательного обдува в нескольких направлениях.

Разработана технология восстановления прочностных свойств металлических элементов конструкции воздушных судов, снизившихся в результате действия натекающих на них в процессе эксплуатации воздушных потоков, основывающаяся на том, что металлический элемент конструкции воздушного судна подвергают воздействию пульсирующего дозвукового воздушного потока в направлении, противоположном направлению воздействия натекающего воздушного потока в процессе эксплуатации. Обоснованием данного эффекта является положение дислокационной теории, в соответствии с которым заблокированным перед препятствиями дислокациям легче двигаться в направлении, противоположном к их движению при исходном воздействии.

Полимерные материалы в большей степени поглощают энергию механических колебаний по сравнению с металлическими. Поэтому оптимальная продолжительность газоимпульсной обработки меньше. Внешнее воздействие может оказывать влияние на структуру полимеров, так, для полимера с линейной макромолекулярной структурой в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга. Прочность торцового контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта и макромолекулы могут ориентироваться параллельно направлению приложения нагрузки. При этом механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются до 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцового

и бокового контактов макромолекул полимера. Кроме того, влияние на свойства полимеров могут оказывать процессы старения, интенсифицирующиеся под действием механических напряжений.

Установлено положительное влияние обработки нестационарными воздушными потоками малой продолжительности на статическую и динамическую прочность изделий из термопластов, таких, как полиметилметакрилат, акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), стиролакрилонитрил (САН) и других, значения показателей которой возрастают более чем на 10%.

Продолжительное воздействие нестационарных воздушных потоков приводит к охрупчиванию некоторых термопластов, в частности, полиметилметакрилатов.

В терморезистивных смолах, являющихся матрицей полимерных композиционных материалов, нашедших широкое применение в авиастроении, под действием механических колебаний могут протекать процессы устранения воздушных пузырьков, доотверждения и модификации физико-механических свойств.

Изделия из полимерных композиционных материалов обрабатывали без нагрева пульсирующим дозвуковым газовым потоком, обладающим частотой колебаний от 500 до 1130 Гц и переменным звуковым давлением от 40 до 130 дБ от 2,5 до 10 минут. Техническим результатом, стало повышение статической и динамической прочности.

Так, в частности, после обдува образцов из углепластика КМУ-4Л в течение 10 минут пульсирующим дозвуковым воздушным потоком наблюдается рост ударной вязкости 9,7% и рост предела прочности на 34%.

При снижении продолжительности обдува до 2,5 мин. происходит рост ударной вязкости на 26,2% без снижения прочностных свойств

(табл. 3). Вместе с тем увеличение продолжительности обдува приводит к снижению статической и динамической прочности.

Таблица 3

Воздействие пульсирующего газового потока на свойства полимерных композиционных материалов

Материал	Положение относительно газового потока	σ_B , МПа	δ , %	КС кДж/м ²
текстолит	поперёк	129	1	36,7
	вдоль	то же	то же	то же
	без обдува	95	1	33,6
гетинакс	поперёк	35	0	15
	без обдува	80	0	15
стеклотекстолит	поперёк	480	0	175
	без обдува	360	0	170
углепластик КМУ-4Л	поперёк	214	-	85
	без обдува	160	-	81

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на статическую и динамическую прочность изделий из полимерных материалов при условии её продолжительности, не превышающей определённое время, зависящее от размера обрабатываемого изделия и амплитудно-частотных характеристик газового потока (отношение частоты колебаний газового потока к частоте собственных колебаний изделия) и составляющей не более 10 минут.

Методы повышения механических свойств, обеспечивающих надёжность элементов конструкции воздушных судов с использованием газоимпульсной обработки применимы не только при их изготовлении, но и в процессе эксплуатации, технического обслуживания и восстановительного ремонта. Вместе с тем установлено, что продолжительное воздействие нестационарных воздушных потоков, которое имеет место при эксплуатации воздушного судна, способствует

снижению механических свойств, призванных обеспечивать надёжность элементов конструкции авиационной техники.

Результаты проведённых исследования показали, что для существенного, в том числе негативного изменения структуры и свойств материалов элементов конструкции авиационной техники при натекании на них нестационарных воздушных потоков в процессе эксплуатации не требуется значительной скорости потока или звукового давления.

Экспериментально установлено, что дискретное воздействие нестационарного воздушного потока на элемент конструкции воздушного судна той же суммарной продолжительности, что и непрерывное, обеспечивает аналогичный технический результат, то есть эффект от воздействия нестационарных воздушных потоков накапливается структурой материала.

Литература

1. Иванов Д.А. Повышение конструктивной прочности материалов за счёт воздействия пульсирующих дозвуковых низкочастотных газовых потоков. Монография. – СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2008. – 123 с.
2. Булычев А.В., Иванов Д.А. Воздействие газоимпульсной обработки на структуру, свойства и напряженное состояние металлических изделий // Технология металлов. – 2013. – №11. – С. 30-33.
3. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Использование пульсирующего дозвукового газового потока для повышения эксплуатационных свойств металлических изделий // Технология металлов. – 2015. – № 1. – С. 34-38.
4. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение коррозионной стойкости конструкционных сталей газоимпульсной обработкой // Технология металлов. – 2015. – №10. – С. 27-31.
5. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Газоимпульсная обработка закалённых сталей // Технология металлов. – 2017. – №6. – С. 17-22.

6. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение конструктивной прочности машиностроительных материалов в результате сочетания термической и газоимпульсной обработки // Двигателестроение. – 2012. – №3. – С. 12-15.

7. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Обработка пульсирующим газовым потоком высокопрочных и пружинных сталей // Двигателестроение. – 2014. – №3. – С. 34-36.

8. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Сочетание закалки сталей с обработкой пульсирующими газовыми потоками // Двигателестроение. – 2015. – №4. – С. 34-36.

9. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Влияние условий газоимпульсной обработки на механические свойства сталей // Двигателестроение. – 2016. – №4. – С. 30-34.

10. Иванов Д.А. Воздействие нестационарных газовых потоков на структуру и свойства материалов, используемых в авиационной промышленности. Монография. – СПб.: СПбГУГА, 2017. – 328 с.

УДК 620.197

Защита медьсодержащих алюминиевых сплавов бесхроматными конверсионными покрытиями

Корякин А.С.¹; Кузенков Ю.А.¹, к.х.н.; Олейник С.В.¹, к.х.н.

oleynik@ipc.rssi.ru

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Аннотация:

Для защиты алюминиевых сплавов от коррозии одним из простых и экономически выгодных способов является формирование на их поверхности конверсионных покрытий посредством химического оксидирования. Длительное время для этого использовались растворы химического оксидирования на основе хроматов, однако сейчас их применение ограничено по экологическим соображениям. Для их замены разработаны новые бесхроматные технологии получения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах, к числу которых относится ИФХАНАЛ-3.

Ключевые слова:

алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии.

Введение

Широкое использование алюминиевых сплавов Д16 и В95 в аэрокосмической и других областях промышленности обусловлено

хорошим соотношением плотности и механической прочности. Их упрочнение при старении происходит в основном за счет образования сложной фазы Al_2CuMg [1]. Однако наличие этой и ряда других интерметаллидных фаз в составе сплава значительно снижает его коррозионную стойкость. В хлоридсодержащих средах они подвержены питтинговой и межкристаллитной коррозии [2]. Традиционные способы травления поверхности сплава хотя и снижают на ней содержание некоторых интерметаллидов, однако не устраняют основную причину низкой коррозионной стойкости, обусловленной их высокой гетерогенностью [3]. Защитное действие используемых хроматных [4] и некоторых бесхроматных [5] конверсионных покрытий связано с блокировкой катодных и/или пассивацией анодных интерметаллидных фаз на поверхности сплава. В [6] показана возможность получения защитных бесхроматных КП на алюминиевых сплавах различных систем легирования в конвертирующих составах типа ИФХАНАЛ. Оксидирование сплавов в таких составах позволяет получить покрытия с высокими защитными свойствами, благодаря использованию ингибиторов коррозии алюминия. В связи с этим, в настоящей работе изучено влияние добавок комплексообразующих агентов в конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 на защитные свойства формируемых конверсионных покрытий на сплаве Д16 и В95. В качестве таких веществ были изучены нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ), нитрилотриуксусная кислота (НТУ), трилон-Б, бензотриазол (БТА) и (5-метил БТА).

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия (КП) получали на плоских образцах из алюминиевого сплава Д16 и В95 (20*50мм). Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65 \div 67^\circ C$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 ,

снова промывали водой и сушили. После выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы взвешивали на аналитических весах ($\pm 0,0001$ г), а затем погружали в конвертирующий раствор. После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Одновременно с формированием КП измеряли потенциал свободной коррозии образца (E_k) относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода, а его величину пересчитывали на шкалу относительно нормального водородного электрода (н.в.э.). Толщину КП оценивали по потере его массы после 15 мин травления образцов в стандартном хроматно-фосфатном растворе (20 г/л CrO_3 и 50 г/л H_3PO_4 при $t = 80^\circ\text{C}$). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину КП (нм) рассчитывали по формуле (с учетом поправки на образцы-свидетели):

$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{\text{обр}} \cdot \rho} \cdot 10^7$$

где m_0 – масса образца с покрытием, г; m_n – масса образца после снятия покрытия, г; ρ – плотность покрытия, г/см³; $S_{\text{обр}}$ – площадь КП на образце, см².

Наполнение (уплотнение) пленки проводили при погружении образцов с КП на 1 ч в горячую дистиллированную воду ($98^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$) без и в присутствии ингибитора коррозии.

Анодные поляризационные кривые на образцах с КП (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали в боратном буферном растворе (рН 7,36), содержащем 0,01М NaCl при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t=40^{\circ}\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ), энергия электронного пучка – 15 кэВ, размер анализируемого пятна на образце – $50\times 50\ \mu\text{m}^2$, глубина анализа поверхности 1 μm .

Модификация конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 для сплава Д16

При оксидировании образца из сплава Д16 в щелочном растворе ИФХАНАЛ-3 с разными комплексообразующими агентами образуются покрытия с толщинами 2–4,3 мкм тёмно-серого и чёрного цветов. Наиболее тонкое покрытие было получено в растворе ИФХАНАЛ-3+НТФ, в связи с тем, что верхний слой оксидной плёнки был плохо сцеплен с основной частью покрытия и удалялся после получения покрытия. При этом зависимости потенциала от времени оксидирования для всех исследуемых модифицированных покрытий ведут себя сходным образом: наблюдается резкий рост потенциала за первые 5 мин. оксидирования, а затем потенциал коррозии либо стабилизируется в районе -1В , либо незначительно смещается в положительную сторону. В случае исходного покрытия потенциал коррозии растёт на протяжении всего времени оксидирования, что может свидетельствовать об изменении толщины покрытия в процессе оксидирования.

Данные поляризационных измерений показывают, что все полученные конверсионные покрытия не обладают защитными свойствами. Только в случае покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+Трилон-Б, наблюдается слабовыраженная область пассивного состояния величиной чуть менее $0,1\text{В}$, тогда как для остальных

покрытий потенциал питтингообразования близок или равен исходному потенциалу коррозии. Как видно из таблицы 1, это связано с высоким содержанием оксидов меди и магния в составе покрытий. По сравнению с немодифицированным покрытием, снижению концентрации оксидов меди в оксидной плёнке способствует НТФ, а все комплексообразующие агенты снижают в покрытии концентрацию оксидов магния. Наихудший же результат показывает БТА, добавление которого в конвертирующий состав не только слабо влияет на содержание в покрытии оксидов меди и магния, но и способствует обогащению покрытия оксидами Mn.

Таблица 1

Элементный состав КП на сплаве Д16

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс							
	Al	Mg	Cu	Si	P/Mn	Fe	O	C
ИФХАНАЛ-3	20,2	8,3	17,6	1,27	-	-	31,1	29,9
ИФХАНАЛ-3, *ИФХ25	22,0	1,5	9,4	1,7	0,6	0,69	30,2	33,6
ИФХАНАЛ-3+НТУ	25,8	1,2	23,1	3,6	-	-	40,3	5,9
ИФХАНАЛ-3+НТУ, *ИФХ25	20,5	0,4	13,1	2,1	-	-	28,7	35,3
ИФХАНАЛ-3+НТФ	48,3	1,9	11,3	1,9	0,8	-	28,5	7,2
ИФХАНАЛ-3+НТФ, *ИФХ25	42,6	0,8	5,6	1,0	0,4	-	18,5	31,3
ИФХАНАЛ-3+ТрБ	34,5	0,7	17,7	1,0	-	-	45,7	-
ИФХАНАЛ-3+ ТрБ, *ИФХ25	20,2	-	17,6	1,3	-	-	31,1	29,9
ИФХАНАЛ-3+БТА	25,4	5,2	19,2	4,7	2,0	0,74	35,4	7,3
ИФХАНАЛ-3+БТА, *ИФХ25	21,2	1,5	12,4	2,3	0,4	-	24,9	37,3

Наполнение полученных конверсионных покрытий в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25+БТА способствует усилению их

защитных свойств (рис. 1). Наибольший эффект наполнение даёт в случае покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+трилон-Б. Область пассивного состояния для него составляет около 1,0В, а потенциал питтингообразования равен 1,05В. Покрытие, полученное в растворе ИФХАНАЛ-3+НТФ, также превышает по защитным свойствам стандартный хроматный раствор, тогда как остальные исследованные покрытия, несмотря на появление области пассивного состояния, всё-таки уступают ему и ненамного превосходят образец без покрытия.

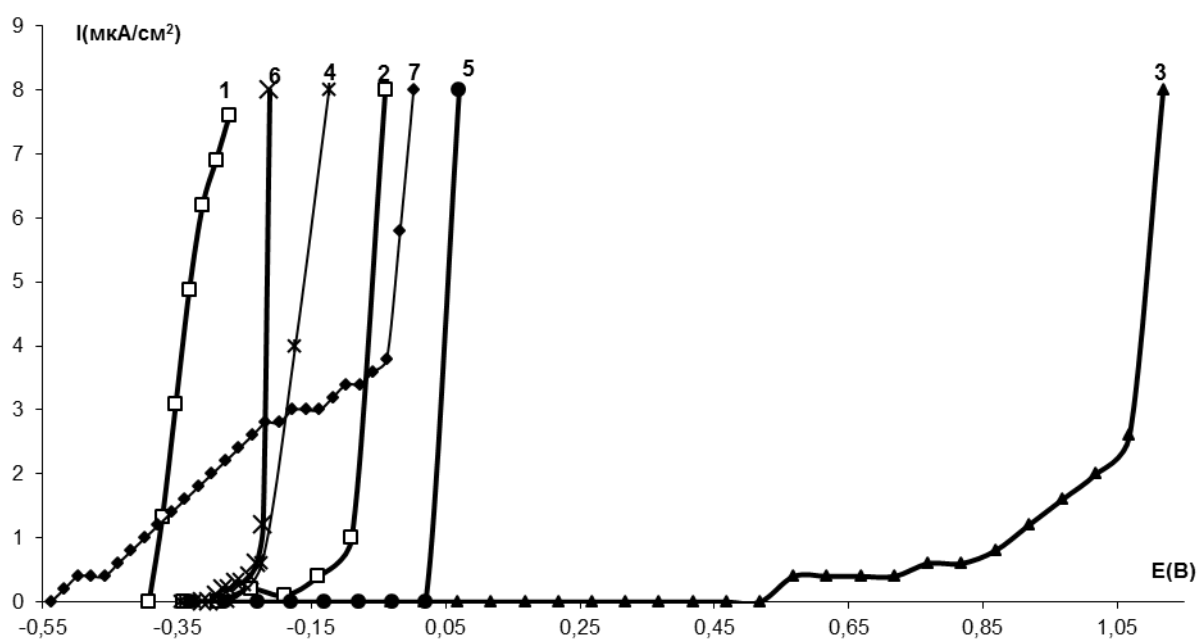


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые сплава Д-16 с КП, полученными в следующих растворах, с последующем наполнением в растворе ингибитора ИФХАНАЛ-25+БТА: **1** – Без покрытия, **2** – ИФХАНАЛ-3, **3** – ИФХАНАЛ-3 + Трилон-Б, **4** – ИФХАНАЛ-3 + НТУ, **5** – ИФХАНАЛ-3 + НТФ, **6** – ИФХАНАЛ-3 + БТА, **7** – Стандартный хроматный раствор

Исходя из выполненных исследований, выбран оптимальный раствор оксидирования ИФХАНАЛ-3+Трилон-Б, для проверки многократного использования конверсионного состава. Во время оксидирования потенциал коррозии не меняется для всех четырех оксидирований в одном и том же растворе. Исходя из этого, можно предположить, что получаемые покрытия обладают одинаково хорошими защитными свойствами. Это

подтверждается анодными поляризационными кривыми. На рисунке 2 видно, что покрытия полученные с первой по третью садку обладают одинаковыми защитными свойствами с областью пассивного состояния 1,1 В, а после третьей садки происходит уменьшение на 0,3В зоны пассивного состояния. Толщина покрытий, полученных таким образом, увеличивается с каждым новым использованием данного раствора (с 4,3 до 6 мкм). Это происходит из-за небольшого увеличения скорости коррозии во время оксидирования.

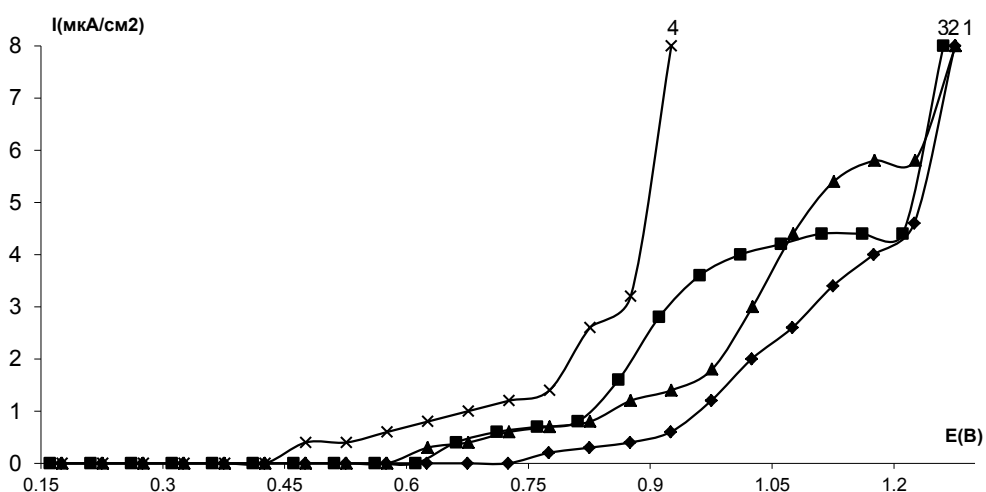


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые КП с последующем наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25: 1 – 1 садка, 2 – 2 садка, 3 – 3 садка, 4 – 4 садка

Так как конверсионные покрытия часто используются в качестве антикоррозионного праймера под лакокрасочные покрытия необходимо, чтобы они тормозили не только анодный, но и катодный процессы на поверхности подложки. В случае ненаполненных оксидных плёнок все покрытия проявляют себя хуже, чем стандартный хроматный раствор, а покрытие ИФХАНАЛ-3+НТФ почти соответствует фоновому образцу без покрытия.

После наполнения покрытий (рис. 3) их свойства в катодной области существенно улучшаются. Теперь они все превосходят по торможения

катодной реакции покрытие, полученное в стандартном хроматном растворе. Наилучший результат в катодной области потенциалов демонстрируют покрытия, полученные в растворах ИФХАНАЛ-3+НТУ и ИФХАНАЛ-3+БТА. По-видимому, в катодной области потенциалов на свойства покрытий в большей степени сказывается снижение концентрации разнородных оксидов в составе покрытий, чем пористость покрытия.

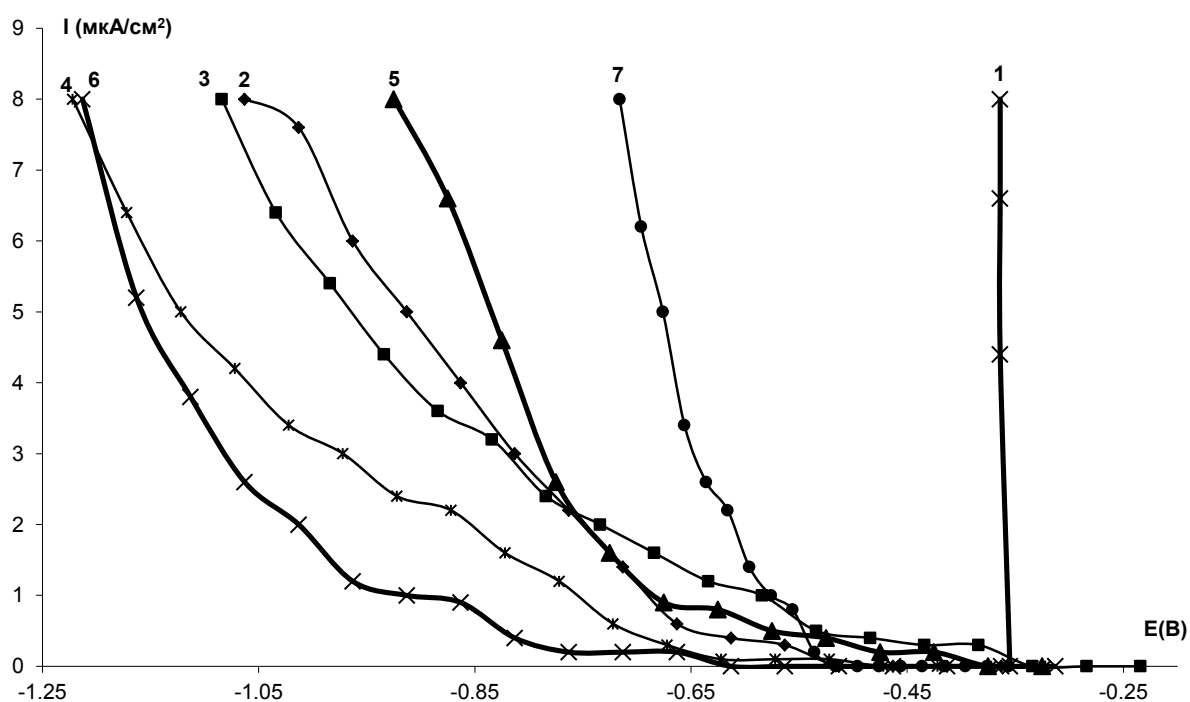


Рис. 3 – Катодные поляризационные кривые сплава Д-16 с КП, полученных в следующих растворах, с последующем наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25+БТА: **1** – Без покрытия, **2** – ИФХАНАЛ-3, **3** – ИФХАНАЛ-3 + Трилон-Б, **4** – ИФХАНАЛ-3 + НТУ, **5** – ИФХАНАЛ-3 + НТФ, **6** – ИФХАНАЛ-3 + БТА, **7** – Стандартный хроматный раствор

Результаты коррозионные испытания соответствуют данным поляризационных измерений. Как видно из таблицы 2, наименьшими защитными свойствами обладают покрытия, полученные в конвертирующих растворах ИФХАНАЛ-3 с добавлением НТФ, НТУ и трилона-Б. Первые коррозионные поражения на таких покрытиях появились на 1–2 сутки испытаний. Несколько лучшими защитными свойствами обладает немодифицированное покрытие – время до

появления первых питтингов на нём составило 4 суток. Аналогично данным поляризационных измерений, наполнение исследованных покрытий в растворе ингибиторов коррозии ИФХАН-25+БТА значительно повышает их защитные свойства – вплоть до полной защиты в течение всего срока испытаний в случае покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3 + Трилон-Б. Наполненные покрытия с дополнительной гидрофобизацией в растворе тефлона выдержали всё время испытаний.

Таблица 2

Результаты коррозионных испытаний КП на Д16 в камере влажности
(время испытаний – 15 сут.)

Модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3	Время до первых появлений питтингов, сут.	Количество питтингов к концу испытания
ИФХАНАЛ-3*ИФХ25	14	2
ИФХАНАЛ-3 + Трилон-Б *ИФХ25	-	-
ИФХАНАЛ-3 + НТУ *ИФХ25	14	4
ИФХАНАЛ-3+ НТФ *ИФХ25	11	3
ИФХАНАЛ-3*ИФХ25 + тефлон	-	-
ИФХАНАЛ-3 + Трилон-Б *ИФХ25 + тефлон	-	-
ИФХАНАЛ-3 + НТУ *ИФХ25+ тефлон	-	-
ИФХАНАЛ-3+ НТФ *ИФХ25+ тефлон	-	-
Стандартный хроматный раствор	15	5

Модификация конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 для сплава В95-Т2

Аналогичные исследования были проведены для сплава В95 с термообработкой Т2, который относится к системе сплавов Al-Zn-Mg-Cu, более сложный, чем сплав Д16 поэтому можно предположить, что

комплексообразующие агенты в этом случае будут в большей степени влиять на состав и структуру получаемых покрытий и тем самым можно будет добиться большего эффекта от их добавления в конвертирующий состав.

При оксидировании в течение 50 минут образцов алюминиевого сплава В95 Т2 в исследуемых конвертирующих составах образовались хорошо сцепленные с подложкой конверсионные покрытия. Для конверсионного покрытия, полученного в немодифицированном растворе ИФХАНАЛ-3, наблюдается резкий рост потенциала коррозии за первые пять минут оксидирования, затем его смещение в положительную сторону продолжается вплоть до $-0,96$ В. Толщина такого покрытия составляет $3,4$ мкм. Примерно в той же области потенциалов, лежит потенциал коррозии для покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА. В этом растворе сформировалось одно из самых толстых оксидных плёнок из исследованных – 4 мкм. Наиболее же тонкое покрытие, как и в случае оксидных плёнок на сплаве Д16, было получено в растворе ИФХАНАЛ-3+НТФ. Его толщина составила $2,8$ мкм. Потенциал коррозии для этого состава, смещён на $0,8$ В в положительную сторону относительно покрытия, полученного в немодифицированном растворе ИФХАНАЛ-3. Толщина оксидных пленок для растворов с трилоном-Б и НТУ составила $5,9$ и $4,0$ мкм.

Анодные поляризационные кривые для полученных конверсионных покрытий имеют сходный вид: потенциал питтингообразования равен $-0,03$ В и смещён на $0,3$ В в положительную сторону, относительно образца без покрытия. Области пассивного состояния равны $0,25$ В для покрытий, полученных в растворах ИФХАНАЛ-3+БТА и ИФХАНАЛ-3+5-метил БТА, тогда как для остальных покрытий область пассивного состояния не достигают и $0,15$ В. Как видно из данных рентгеноспектрального микроанализа, все полученные покрытия представляют собой сложную

гетерооксидную структуру из оксидов Al, Mg, Si, Zn и Cu. По сравнению с немодифицированным покрытием, наблюдается снижение в составе покрытия количества оксидов Mg в случае добавления в раствор трилона-Б, НТУ и БТА, тогда как НТФ уменьшает в покрытии количество оксидов Si. Все комплексообразующие агенты уменьшают в покрытии количество оксидов Zn (табл. 3).

Таблица 3

Элементный состав КП на сплаве В95 Т2

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс						
	Al	Mg	Si	Zn	Cu	O	C
ИФХАНАЛ-3	22,6	7,95	2,97	14,0	4,06	47,8	-
ИФХАНАЛ-3+НТУ	40,9	1,36	6,26	2,7	5,89	33,1	9,35
ИФХАНАЛ-3+НТФ	23,9	9,67	0,9	3,74	10,9	40,5	5,11
ИФХАНАЛ-3+ТрБ	36,9	0,43	1,89	-	4,05	49,3	7,4
ИФХАНАЛ-3+БТА	23,2	5,5	2,04	10,14	3,26	46,7	8,57
ИФХАНАЛ-3+5-метил-БТА	17,8	7,42	3,4	12,3	3,92	47,4	7,74
ИФХАНАЛ-3, *ИФХ25	15,0	6,14	2,24	6,95	4,47	32,6	32,6
ИФХАНАЛ-3+НТУ, *ИФХ25	15,2	0,57	0,44	1,7	7,32	22,3	26,2
ИФХАНАЛ-3+НТФ, *ИФХ25	13,2	6,37	0,57	2,7	8,11	25,4	28,4
ИФХАНАЛ-3+ТрБ, *ИФХ25	30,1	0,45	1,02	-	1,26	40,0	28,4
ИФХАНАЛ-3+БТА, *ИФХ25	14,5	5,87	1,58	8,4	2,87	32,7	34,1
ИФХАНАЛ-3+5метил-БТА, *ИФХ25	11,4	5,85	2,75	7,34	2,52	34,5	35,7

Наполнение полученных конверсионных покрытий в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25+БТА способствует усилению их защитных свойств (рис. 4). Наибольший эффект наполнение даёт в случае

покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА и ИФХАНАЛ-3+5-метил БТА. Область пассивного состояния для них составляет около 1 В и 1,4 В, а потенциал питтингообразования равен 1 В и 1,4 В соответственно. Как видно из табл. 3, после наполнения покрытий наблюдается существенное увеличение количества углерода в составе покрытия, что свидетельствует о том, что они обладают хорошими адсорбционными свойствами. Эти данные согласуются с результатами работы [7], где показана возможность торможения питтинговой коррозии интерметаллидных фаз на медьсодержащих сплавах в хлоридных растворах в присутствии соединений класса азолов.

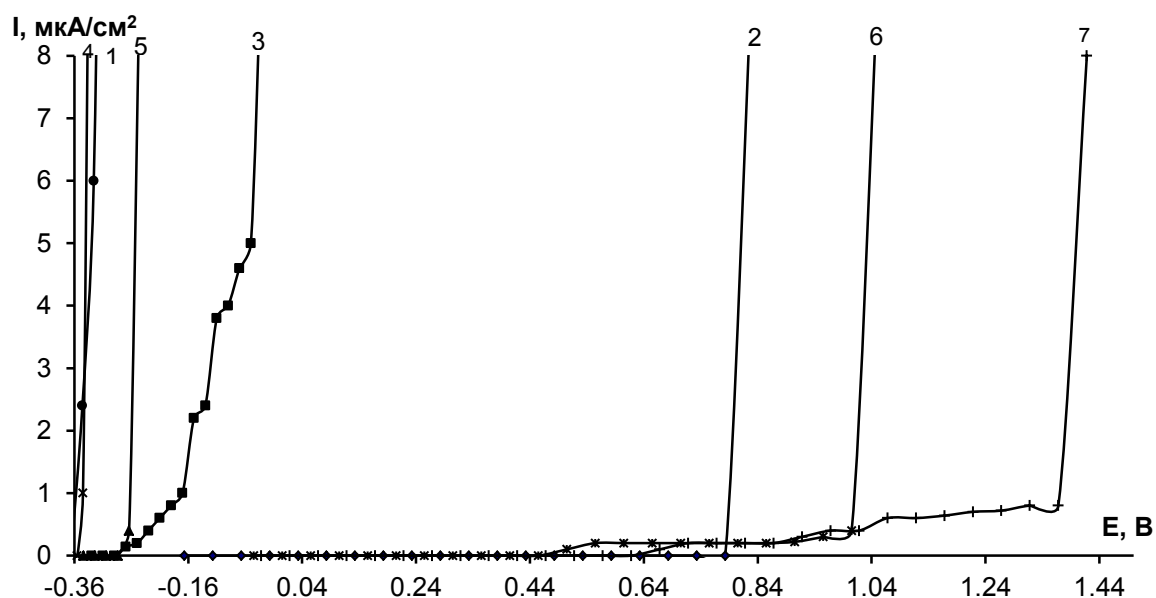


Рис. 4 – Анодные поляризационные кривые сплава В95 с КП, полученными в следующих растворах, с последующем наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25+БТА: 1 – Без покрытия, 2 – ИФХАНАЛ-3, 3 – ИФХАНАЛ-3 Трилон-Б, 4 – ИФХАНАЛ-3+НГУ, 5 – ИФХАНАЛ-3+НТФ, 6 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 7 – ИФХАНАЛ-3+5-метилБТА

Многочисленное использование конвертирующего состава является важным фактором его производительности. При оксидировании алюминиевого сплава в конвертирующем растворе накапливаются продукты растворения сплава и изменяются концентрации исходных компонентов, что должно сказываться на формировании КП и их физико-

химических свойствах. При многократном использовании конвертирующих растворов ИФХАНАЛ-3+БТА и ИФХАНАЛ-3+5-метилБТА на сплаве В95Т2 сформировались хорошо сцепленные КП. При этом толщина покрытий при повторном использовании КС изменялась незначительно. Согласно результатам поляризационных измерений защитные свойства покрытий, полученных таким образом, не ухудшаются.

Коррозионные испытания подтверждают данные поляризационных измерений: наполнение исследованных покрытий в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25+БТА значительно повышает их защитные свойства – вплоть до 22 суток в случае покрытий, полученных в растворе ИФХАНАЛ-3+БТА и ИФХАНАЛ-3+ 5-метил БТА (табл. 3). В связи с этим, именно эти две модификации раствора ИФХАНАЛ-3 были взяты для дальнейших исследований. С целью оптимизации производственного процесса, было рассмотрено снижение рН раствора, температуры окисления и многократное окисление образцов в одном растворе.

Выводы

1. Исследованные модифицирующие добавки снижают концентрацию разнородных оксидов в составе конверсионных покрытий, способствуя адсорбции ингибиторов коррозии и увеличению их защитных свойств.

2. Показано, что гетерооксидная основа конверсионных покрытий, полученных в модифицированных комплексонами окисляющих растворах, способствует адсорбции ингибиторов коррозии и впоследствии увеличению защитных свойств конверсионных покрытий.

3. При многократном использовании конвертирующего состава защитные свойства покрытий сохраняются на высоком уровне.

Литература

1. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. – М.: Издательство АН СССР, 1945. – 350 с.

2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Metallurgy, 1986. 368 с.
3. Розенфельд И.Л., Устьянцев В.У. Исследование коррозионного и электрохимического поведения алюминиевых сплавов для бурительных труб нефтяных скважин. В сб.: Коррозия и защита металлов, 1970, с. 83.
4. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Metallurgy, 1986. 368 с.
5. Жирнов А.Д., Стрекалов П.В., Каримова С.А., Жиликов В.П., Тарараева Т.И., Мищенко Е.Н. // Коррозия: материалы, защита. 2007 №8 С. 23–30
6. Складов Н.М. Путь длиной в 70 лет. М.: МИСИС, «ВИАМ», 2002, 488 с.
7. Geraint Williams, Andrew J. Coleman¹, H. Neil McMurray. *Electrochimica Acta*, 2010, V.55, P. 5947

УДК 620.197

Ингибированные ПЭО-покрытия на алюминиевых сплавах

Кузенков Ю.А.¹, к.х.н.; Олейник С.В.¹, к.х.н.;

Руднев В.С.^{2,3}, д.х.н.

oleynik@ipc.rssi.ru; oleynik@ipc.rssi.ru; rudnevvs@ich.dvo.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук*

³ *Дальневосточный федеральный университет*

Аннотация:

В настоящее время метод плазменно-электролитического оксидирования широко применяют для формирования на металлах защитных покрытий с высокой износостойкостью, в том числе и на сплавах алюминия. Однако такие покрытия обладают заметной пористостью. Это можно использовать для наполнения покрытий ингибиторами коррозии и придания им защитных свойств.

Ключевые слова:

алюминиевые сплавы, ПЭО покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии.

Введение

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) широко применяется для формирования защитных покрытий на вентильных

металлах [1, 2]. Функциональные свойства таких покрытий определяются составом электролитов и режимами оксидирования [2, 3]. Однако, характерной особенностью ПЭО-покрытий является их большая пористость по сравнению с традиционными анодными пленками на алюминиевых сплавах. Так, например, покрытия, полученные в широко применяемых на практике и в лабораторных исследованиях силикатных электролитах, характеризуются 2–15% пористостью. При этом пористость внутреннего и внешнего слоев покрытия зависит от его толщины и концентрации компонентов электролита [4]. Снизить негативное влияние этого фактора на защитные свойства ПЭО покрытий пытались путем совершенствования режимов оксидирования [5] или модифицированием оксидных слоев различными оксидами, нанougлеродом, мелкодисперсным тефлоном [6, 7]. Вместе с тем, с одной стороны, дефектность (пористость) покрытий, получаемых методом ПЭО, может быть причиной их низкой коррозионной стойкости в агрессивных средах, а с другой – пористая структура является субстратом, обладающим адсорбционной способностью. На примере наполнения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах, полученных методом химического оксидирования, ингибиторами коррозии показана значительная роль последних в усилении защитных свойств [8]. Аналогичный подход был также реализован для повышения защитной способности ПЭО покрытий, полученных на алюминиевых сплавах в боратно-фосфатно-вольфраматных электролитах [9, 10]. В настоящей работе обобщены результаты выполненных нами ранее исследований закономерностей влияния наполнения ингибиторами коррозии и гидрофобизирующим агентом на защитные свойства ПЭО-покрытий различной толщины, состава и строения, сформированных в ряде водных электролитов на сплавах алюминия.

Материалы и методы

Покрyтия получали на плоских образцах (50×50 мм) алюминиевых сплавов АМг5, Д16, В95 и АМцМ. Перед получением покрyтий образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 4:2:1$ при 90–100°С, промывали проточной холодной водой и ополаскивали дистиллированной.

Покрyтия формировали в электролитах:

(№1) 50 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 26 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 4 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /19/;

(№2) 7,1 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3.6 - 5 г/л КОН /20/;

Покрyтия получали в режиме анодно-катодной поляризации при эффективных плотностях анодного и катодного токов 5–15 А/см², длительности анодных и катодных импульсов $t_A=t_K=0,02$ с в течение 10–20 минут. Катодом служил корпус ванны из нержавеющей стали. Электролит перемешивали механической мешалкой, температура раствора в ходе ПЭО-обработки не превышала 30°С. После оксидирования, образцы с покрyтиями промывали проточной водой, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе.

Для формирования покрyтий использовали управляемый компьютером многофункциональный источник тока, созданный на базе серийного реверсивного тиристорного агрегата «ТЕР-4/460Н-2-2УХЛ4» (Россия).

Толщину сформированных покрyтий оценивали с помощью толщиномера «ВТ-201» (Россия), данные приведены в таблице 1.

Толщины покрытий на сплавах алюминия

Сплав алюминия	Электролит	Толщина, мкм
АМцМ	№1	24.6±2.
Д16		8.3±1.7
В95		9.9±1.0
АМг5		12.3±3.5
АМг-5	№2	13±2
Д16		13±2

Примечание: в электролите №1 покрытия формировали при плотности тока $i = 5 \text{ А/дм}^2$ и длительности обработки $t = 10$ минут, в электролите №2 $i = 15 \text{ А/дм}^2$, $t = 20$ минут для сплава АМг5 и 25 минут для сплава Д16.

Состав покрытий, а также снимки их поверхности и поперечного среза, получали и изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ), энергия электронного пучка – 15 КэВ, размер анализируемого пятна на образце – $50 \times 50 \text{ мкм}^2$, глубина анализа поверхности 1 мкм.

Наполнение покрытий проводили при погружении образцов на 1 ч в растворы с ингибиторами коррозии и в дистиллированную воду (95–100°C). Гидрофобизацию покрытий осуществляли путём их погружения в раствор низкомолекулярного фторопласта с последующей сушкой в течение суток при температуре 80°C.

Анодные поляризационные кривые на образцах (рабочая поверхность $0,5 \text{ см}^2$) снимали в боратном буферном растворе (рН 7,36), содержащем 0,01М NaCl при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в стандартной трехэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служил пирографит, а потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с последующим пересчетом в шкалу нормального водородного электрода. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала свободной коррозии, устанавливающегося после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Измерение токов коррозии образцов (рабочая поверхность 6 см²) проводили в 5% растворе NaCl с добавкой 0,2 г/л CuCl₂, подкисленном уксусной кислотой до pH 3,1 при $t = 50 \pm 2^\circ\text{C}$, применяемый в методах CASS (ASTM B368), FACT (ASTM B538) и ГОСТ 9.308-85. Образцы в термостатированной ячейке (2 шт.) размещали параллельно друг другу на расстоянии 1 см. Тыльные стороны образцов и токоподводы изолировали водостойким лаком. Мгновенные скорости коррозии ($i_{кор}$) измеряли с помощью коррозиметра «Эксперт-004» по двухэлектродной схеме [17]. О сравнительной защитной способности покрытий судили по времени резкого подъема тока на кривых зависимостей «ток коррозии – время».

Коррозионные испытания образцов сплавов с исследуемыми покрытиями проводили погружая их в 3% NaCl с добавкой 0,1% H₂O₂. В процессе испытаний осуществляли ежедневный осмотр образцов, и фиксировали время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Представляло интерес получить данные для ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах, применяемых в лабораторной практике или на основе которых реализованы полупромышленные или промышленные технологии. В связи с этим для исследований были выбраны ПЭО-покрытия, сформированные в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите (PBW, №1) [11], позволяющим формировать как на сплавах алюминия, так и сплавах титана защитно-декоративные покрытия, на основе которого предложено получать ПЭО-покрытия с каталитическими [12] или магнитными характеристиками [13] и нашедшем применение в промышленной практике [2]. В силикатно-щелочном электролите (№2), широко применяемым в лабораторных исследованиях и на основе которого развиты промышленные и полупромышленные технологии [14].

Потенциалы коррозии сплава АМцМ без и с ПЭО покрытием, полученном в электролите №1, в хлоридном растворе близки и находятся в диапазоне $-0,4$ — $-0,35$ В. Как видно из поляризационных кривых (рис.1) потенциал локальной анодной активации (E_{nm}) образца этого сплава с покрытием лишь на $0,2$ В выше по сравнению с непокрытым образцом. По-видимому, такой небольшой защитный эффект покрытия обусловлен его высокой пористостью, в том числе и сквозной. В пользу последнего предположения свидетельствует факт снижения E_{nm} образца с покрытием, наполненного в чистой дистиллированной воде, до уровня сплава АМцМ без покрытия. Еще одной причиной отсутствия эффекта увеличения защитной способности таких покрытий при их наполнении в горячей воде в отличие от конверсионных покрытий, получаемых химическим оксидированием [8–10] или традиционным анодированием [15], по-видимому, является структура оксидов алюминия, которые слабо гидратируясь, не уплотняют оксидный слой.

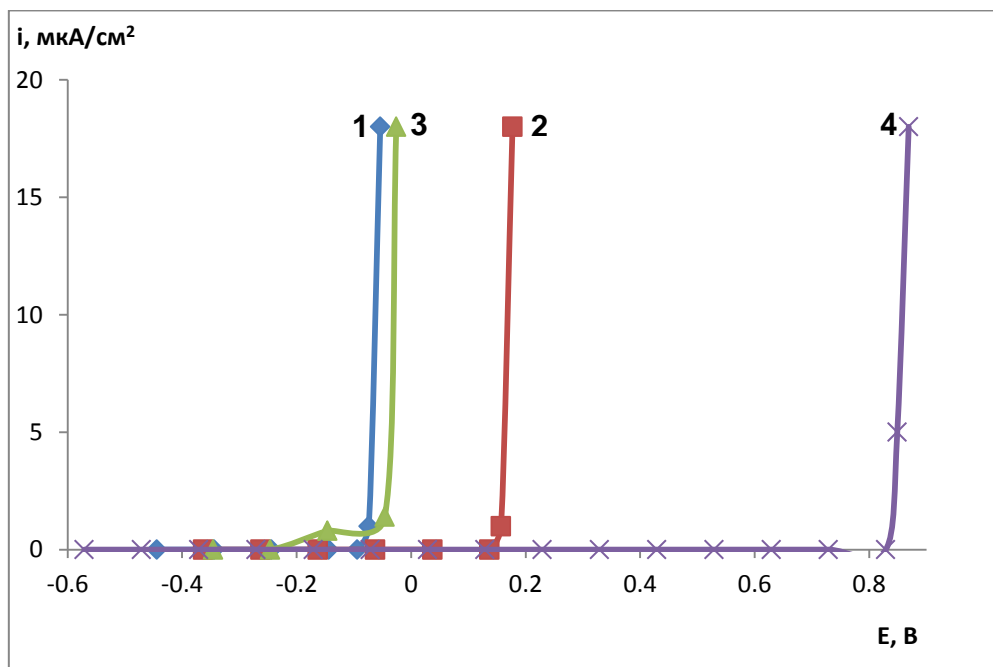


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые сплава АМцМ в 0.01М NaCl (pH 7.4) без (1) и с ПЭО-покрытием (2) и с последующим наполнением покрытия в воде (3) и растворе ИФХАН-25 (4)

Однако ситуация с наполнением ПЭО покрытия на АМцМ кардинально меняется при введении в раствор наполнения ингибитора коррозии ИФХАН-25 [16]. Так, E_{nm} наполненных в этом ингибиторе покрытий увеличивается до 0,8 В, а противопиттинговый базис (домен пассивности) составляет 1,4 В (рис. 1). Такое повышение стойкости к локальной анодной активации покрытия в хлоридных средах связано с адсорбцией на них ингибитора, что подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа поверхности наполненных и исходных покрытий (табл. 2). Как видно на микрофотографиях этих покрытий, их структура и пористость практически не изменяется после наполнения, однако элементный состав покрытия в последнем случае включает углерод, свидетельствующий о наличии на поверхности покрытия и в его порах адсорбированного органического ингибитора.

Таблица 2

Элементный состав покрытий, полученных в электролите №1

Сплав, электролит	Наполнение	Содержание основных элементов в ПЭО, %масс*.
АМцМ, №1	Без наполнения	P 2,7; Mn 0,4; W 1,8; Na 0,4; Al 49,0
	ИФХАН-25	P 2,4; Mn 0,4; W 2,3; Na 0,4; Al 45,2; C 3,3
Д16, №1	Без наполнения	P 5,9; Mn 0,3; W 2,9; Na 0,7; Al 36,7
	ИФХАН-25	P 5,5; Mn 0,4; W 3,0; Na 1,1; Al 42,9; C 13,5
	ИФХАН-39	P 4,2; Mn 0,3; W 2,8; Na 0,5; Al 37,9; C 11,8
В95, №1	Без наполнения	P 5,9; W 3,9; Na 0,7; Al 42,5
	ИФХАН-25	P 4,7; W 2,3; Na 1,4; Al 24,5; C 27,7
	ИФХАН-39	P 5,4; W 3,4; Na 0,9; Al 29,8; C 18,8
Амг-5, №1	Без наполнения	P 4,4; Mg 0,5; W 2,9; Na 0,6; Al 39,9
	ИФХАН-25	P 2,6; Mg 0,4; W 1,8; Na 0,4; Al 33,4; C 21,6
АМг-5, №2	Без наполнения	Mg 2.3; Al 35.1; Si 18.0
	ИФХАН-25	Mg 2.0; Al 30.2; Si 13.2; C 8.9
Д16, №2	Без наполнения	Al 33.5; Si 14.6
	ИФХАН-25	Al 32.5; Si 17.5; C 5.8

Примечание. * Остальное кислород.

Полученные покрытия на сплавах Д16 и В95 заметно отличаются от покрытий на сплаве АМцМ. Вероятно, в них отсутствует сквозная

пористость, а образующие основу покрытия оксиды алюминия могут гидратироваться при их наполнении в чистой дистиллированной воде, что и обеспечивает значительный эффект увеличения E_{nm} в хлоридном растворе (рис. 2 и 3). Наполнение покрытий на сплаве В95 в растворах ингибиторов ИФХАН-25 и ИФХАН-39 в еще большей степени повышает их устойчивость к локальной анодной активации в такой среде. Эффекты повышения E_{nm} покрытий на сплаве Д16 как в чистой воде, так и в растворах ингибиторов менее значительны по сравнению со сплавом В95, что, вероятно связано с различной структурой и, соответственно, адсорбционной способностью этих гетерооксидных слоев. Это подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа наполненных ингибиторами покрытий на сплавах В95 и Д16. Так, поверхность покрытия на сплаве Д16 содержит меньше углерода, который свидетельствует об адсорбции органического ингибитора, по сравнению с покрытиями на сплаве В95 (табл. 2).

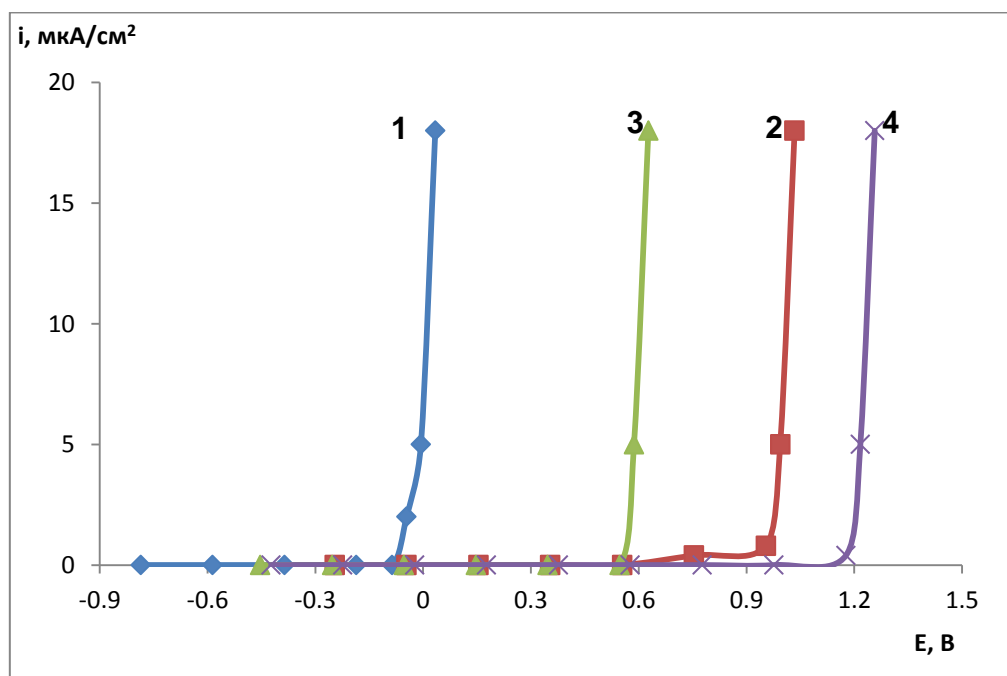


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые сплава Д16 в 0.1М NaCl (рН 7.4) с ПЭО-покрытием (1) и с последующим наполнением покрытия в воде (2) и растворах ИФХАН-25 (3) и ИФХАН-39 (4)

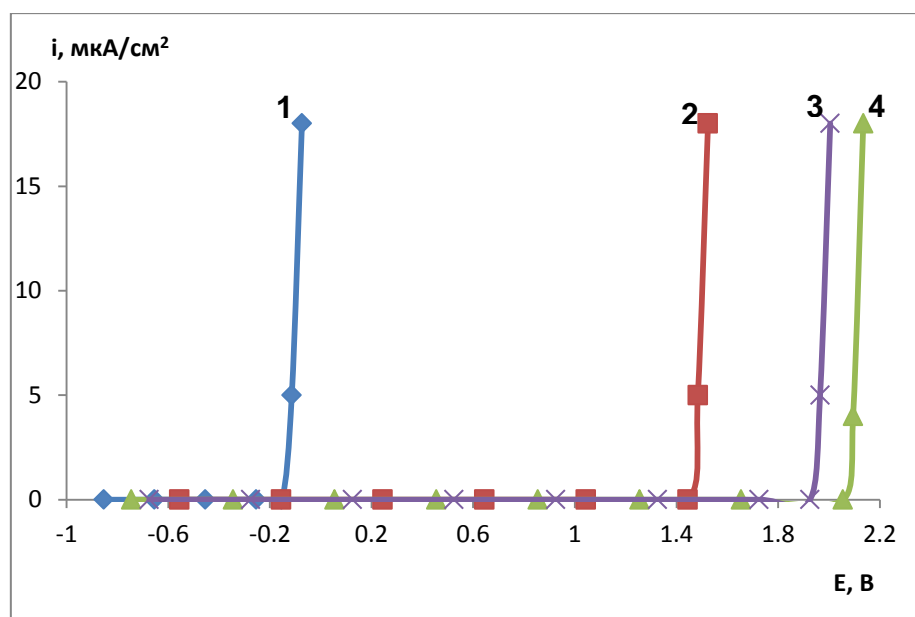


Рис. 3 – Анодные поляризационные кривые сплава В95 в 0.1М NaCl (рН 7.4) с ПЭО-покрытием (1) и с последующим наполнением покрытия в воде (2) и растворах ИФХАН-25 (3) и ИФХАН-39 (4).

На сплаве АМг5, по-видимому, формируются наиболее плотные из всех исследованных покрытий, поэтому они характеризуются значительно более высокими значениями E_{nm} в исходном состоянии (рис. 4). При наполнении такой структуры покрытия в чистой дистиллированной воде, вероятно, уплотняется (гидратируется) только его внешний слой, что не приводит к значительному увеличению E_{nm} в отличие от покрытий на сплавах Д16 и В95. Однако при введении в раствор наполнения ингибиторов ИФХАН-25 и ИФХАН-39 E_{nm} образцов с такими покрытиями увеличивается на 0,7 В и 0,5 В соответственно. Помимо защитного действия ингибиторов такой эффект достигается еще и благодаря их поверхностно активным свойствам, способствующим гидратации оксидов алюминия, что видно по изменению структуры покрытия после наполнения (табл. 2).

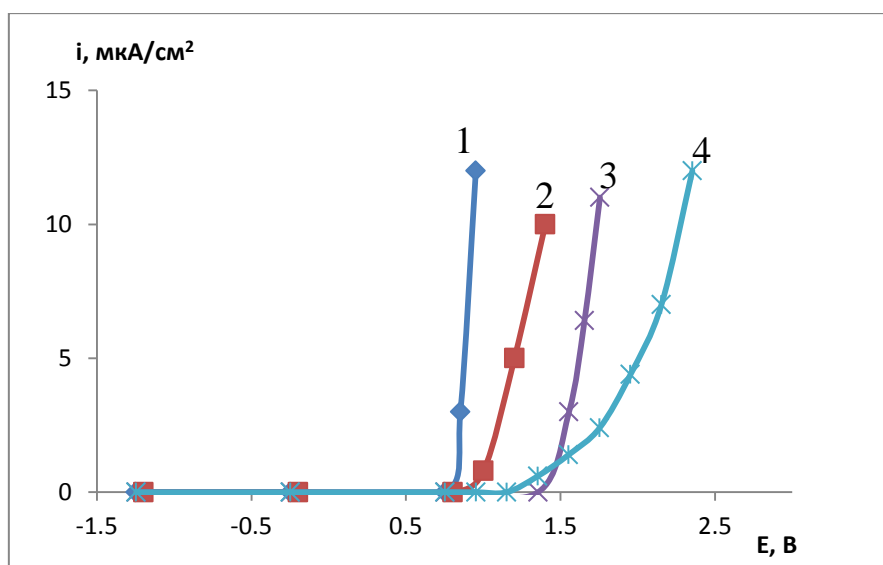


Рис. 4 – Анодные поляризационные кривые сплава АМГ-5 в 0.1М NaCl (рН 7.4) с ПЭО-покрытием (1) и с последующим наполнением покрытия в воде (2) и растворах ИФХАН-25 (3), ИФХАН-39 (4)

ПЭО – покрытия на сплавах АМГ5 и Д16, полученные в силикатном электролите (№2), обладают малой электропроводностью, поэтому метод с использованием поляризационных кривых в данном случае не применим. Вместе с тем, в [17] показано, что анализ зависимостей токов коррозии от времени экспозиции наполненных ингибиторами анодных покрытий на алюминии в тестовых средах типа CASS или FACT позволяет проводить сравнительную оценку их защитных свойств.

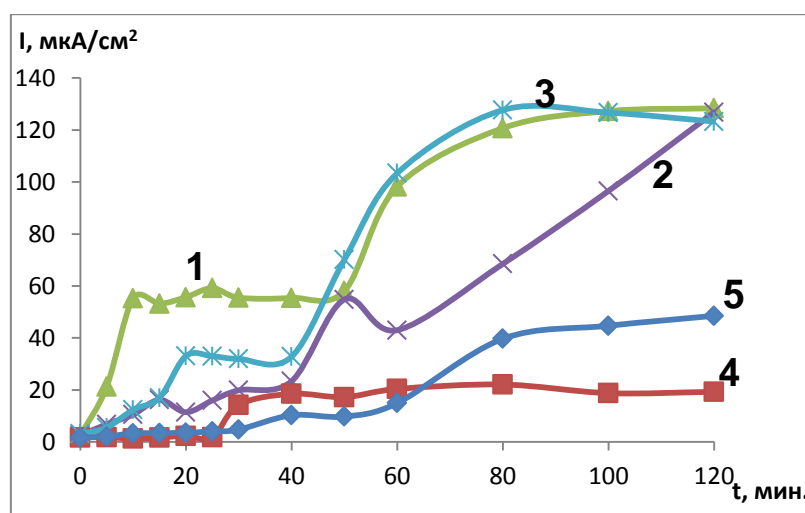


Рис. 5 – Мгновенные токи коррозии в 5% растворе NaCl с добавкой 0,2 г/л CuCl₂, подкисленном уксусной кислотой до рН 3,1 сплава АМГ5 с покрытиями (раствор №2):

1 – ПЭО-покрытие, 2 – наполнение в ИФХАН-25, 3 – в ИФХАН-39, 4 – в ИФХАН-25 и обработка в растворе фторопласта, 5 – в ИФХАН-39 и обработка в растворе фторопласта

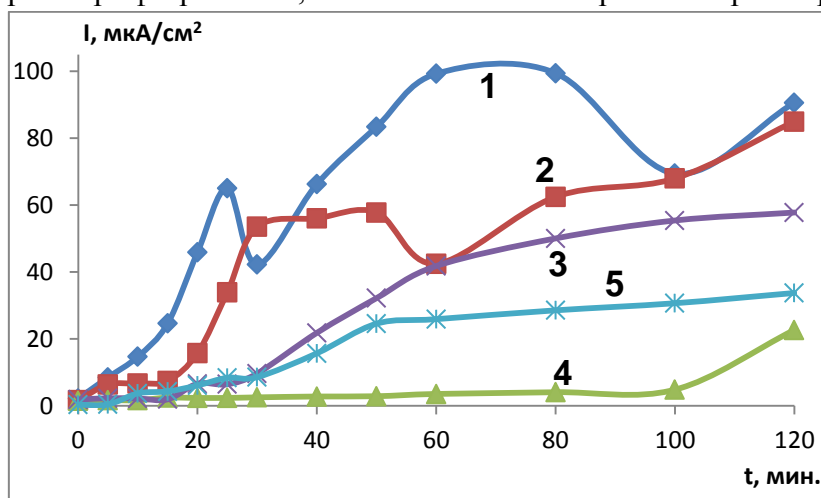


Рис. 6 – Мгновенные токи коррозии в 5% растворе NaCl с добавкой 0,2 г/л CuCl₂, подкисленном уксусной кислотой до pH 3,1 сплава Д16 с покрытиями (раствор №2): 1 – ПЭО-покрытие, 2 – наполнение в ИФХАН-25, 3 – в ИФХАН-39, 4 – в ИФХАН-25 и обработка в растворе фторопласта, 5 – в ИФХАН-39 и обработка в растворе фторопласта

Как видно из рис. 5 и 6, в исходном состоянии покрытия достаточно быстро теряют свои барьерные свойства при испытаниях в тестовом растворе: на образце сплава АМг5 с исходным покрытием резкий подъем тока коррозии и, соответственно, первые питтинги образуются уже на 5 минуте экспонирования в растворе, а в случае покрытия на сплаве Д16 активный рост токов коррозии начинается с первых минут эксперимента и стабилизируется только на уровне 102 мкА/см². Обработка покрытий на сплаве АМг-5 в растворах ингибиторов ИФХАН-25 и ИФХАН-39 подавляет питтингообразование, резкий скачок скорости коррозии наблюдается только после 40 минут экспонирования образцов в растворе. Увеличение коррозионной стойкости покрытия по данным рентгеноспектрального микроанализа происходит за счёт адсорбции ингибитора (табл. 2). Наиболее же эффективную защиту обеспечивает дополнительная обработка покрытия в растворе фторопласта, которая стабилизирует скорость коррозии на уровне 17 мкА/см² на время всего

эксперимента (120 минут), и после испытаний на образцах наблюдаются только 2–3 питтинга.

В случае сплава Д16 (рис. 5) обработка покрытия в растворе ингибитора ИФХАН-25 препятствует образованию коррозионных поражений в течение 15 минут, а в растворе ингибитора ИФХАН-39 – в течение 30 минут. По-видимому, меньшая эффективность наполнения покрытий на Д16 связана с пониженной адсорбцией ингибиторов по сравнению с покрытиями на сплаве АМГ-5, о чем свидетельствуют данные рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2). Дополнительная обработка наполненной ингибиторами оксидной плёнки в растворе фторопласта позволяет увеличить время ее стабильности в тестовом растворе до 100 минут, и только в последние 20 минут эксперимента на покрытии образуются зародыши питтингов.

Результаты коррозионных испытаний образцов с исследованными покрытиями (3% NaCl + 0,1% H₂O₂) в целом соответствуют данным поляризационных измерений. Первые коррозионные поражения в виде питтингов на поверхности образцов с исходными покрытиями, полученными в растворе №1, на сплавах В95 и Д16 наблюдали после 2 суток, а на сплавах АМГ-5 и АМцМ после 4–5 суток испытаний. На наполненных в растворе ИФХАН-25 покрытиях на всех сплавах время до начала питтингообразования возрастало до 7–8 суток, а при дополнительной гидрофобизации покрытия низкомолекулярным политетрафторэтиленом (1–2 мкм) это время составляло 15–17 суток. Следует отметить, что аналогичная гидрофобизация исходных покрытий без наполнения ингибиторами не приводила к увеличению их защитных свойств – образование мелких питтингов наблюдали на 2–4 сутки испытаний. Наполнение покрытий на сплавах Д16 и В95 в растворе ИФХАН-39 повышало время до образования питтингов до 11 и 15 суток, соответственно.

В случае силикатного электролита (№2) первые коррозионные поражения на образцах без обработки возникают на 2 и 10 сутки на сплавах Д16 и АМг5, соответственно. Наполнение покрытий в растворах ингибиторов коррозии увеличивает их стойкость до 8 суток для сплава Д16 и до 14 суток для сплава АМг-5. Дополнительная гидрофобизация покрытий, наполненных в растворе ингибитора ИФХАН-25, позволяет увеличить их коррозионную стойкость до 18 суток на сплаве Д16 и до 48 суток на сплаве АМг5.

Выводы

1. Во всех изученных случаях, наполнение ингибиторами ИФХАН-25 и ИФХАН-39 эффективно повышают защитную способность ПЭО-покрытий на сплавах алюминия.

2. Наполнение покрытий ингибитором коррозии является определяющим фактором увеличения защитной способности во всем диапазоне их толщин.

3. Наибольшими защитными свойствами обладают ПЭО-покрытия, наполненные в растворе ингибитора коррозии с последующей обработкой в растворе фторопласта. Гидрофобизация исходных покрытий без наполнения ингибиторами приводит к незначительному увеличению их защитных свойств.

4. Покрытия, полученные методом ПЭО в фосфатно-боратном электролите на алюминиевых сплавах, легированных марганцем или магнием (АМцМ и АМг-5), обладают несколько большей стойкостью к питтинговой коррозии в хлоридных средах по сравнению с медьсодержащими сплавами Д16 и В95.

Литература

1. Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Белорусская наука, 2010, 232с.
2. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999, 233 с.
3. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения. Защита металлов. 2008, Т.44, №3, С. 283–292.
4. A. L. Erohin, Y. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Denay Surface.&Coating Technology 1999 V.122 P.73.
5. Гордиенко П.С., Супонина А.П., Харченко У.В, Буланова С.Б., Василенко О.С. Коррозия: материалы и защита, 2010, № 4, С. 37–40.
6. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. Коррозия: материалы и защита, 2011, № 8, С. 42–45.
7. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Цветников А.К., Минаев А.Н. Коррозия: материалы и защита, 2009, № 7, С. 32–38.
8. Ю. А. Кузенков, С. В. Олейник, С. А. Каримова, Т. Г. Павловская. Коррозия: материалы, защита. 2011, №10, С. 42–48.
9. С.В.Олейник, В.С. Руднев, Ю.А. Кузенков, Т.П. Яровая, Л.Ф. Трубецкая, П.М. Недозоров. Коррозия: материалы и защита, 2012, № 11, С. 36–42
10. С.В.Олейник, В.С. Руднев, Ю.А. Кузенков, Т.П. Яровая, Л.Ф. Трубецкая, П.М. Недозоров. Коррозия: материалы и защита, 2013, № 11, С. 35–39
11. Патент РФ № 2263163, Способ плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов и сплавов. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. 2005. Бюлл. №30.
12. Тырина Л.М., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И., Васильева М.С., Кондриков Н.Б. Ni-, Cu-содержащие

оксидные слои на алюминии. Получение, состав и каталитические свойства. Доклады Академии наук, 2007. Т.415. С. 219–222.

13. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П., Ткаченко И.А., Сергиенко В.И. Магнитные свойства плазменно-электролитических железосодержащих оксидных покрытий на алюминии. Доклады Академии наук, физическая химия, 2009. Т.428. №3. С. 349–352.

14. В. Н. Малышев, С. И. Булычев, Г. А. Марков, В.А. Федоров. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования. Физика и химия обработки материалов. 1985. № 1. С. 82–87.

15. Шисби П.Г., Пиннер Р. Обработка поверхности и отделка алюминия. Москва, 2011, Алюсил МВиТ, т.2, 1377с.

16. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.-Y.: Plenum Oress, 1996. 283 p.

17. Н.Г. Ануфриев, Е.Е. Комарова, Н.Е. Смирнова. Коррозия: материалы, защита, №1, 2004 г. С. 42–48.

УДК 669

Синтез слоистых металл-интерметаллидных композитов с модифицированной структурой Al_3Ti и *in-situ* рентгеноструктурные синхротронные исследования процесса спекания

Лазуренко Д.В.¹, к.т.н.; Батаев И.А.¹, к.т.н.;

Мали В.И.², к.ф.-м.н.; Огнева Т.С.¹, к.т.н.

pavlyukova_87@mail.ru; ivanbataev@ngs.ru; vmali@mail.ru

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

Аннотация:

В данной работе отражены результаты по успешному изготовлению слоистого металл-интерметаллидного композита $Ti-Al_3Ti$ с прослойками Al_3Ti , легированными медью. Полученный композит имел структуру типа $Ti-Al_5CuTi_2$. Тройное соединение Al_5CuTi_2 с кубической структурой имеет более высокую пластичность и трещиностойкость по сравнению с бинарным соединением Al_3Ti с тетрагональной решеткой. Результаты микроиндентирования свидетельствуют о том, что бинарный интерметаллид Al_3Ti имеет тенденцию к растрескиванию при нагрузке 0,2 кг, в то время как образование трещин не наблюдалось в слоях Al_5CuTi_2 даже при нагрузке 1 кг. Последовательность фазовых превращений в системе $Al-Ti-Cu$ изучалась с использованием синхронной рентгеновской дифракции. Было показано, что образование Al_5CuTi_2 происходило через несколько промежуточных стадий, включая

эвтектическое плавление Al и Si и образование бинарных соединений AlSi и Al₃Ti.

Ключевые слова:

спекание; алюминид титана; фазовые превращения; синхротронная дифракция; вязкость разрушения; тройное соединение.

В последние десятилетия упорядоченные интерметаллидные сплавы вызывают большой интерес научного сообщества. Эти материалы, как правило, обладают хорошими прочностными и антикоррозионными свойствами в области высоких температур [1], что делает их перспективными для применения в аэрокосмической отрасли, в том числе для производства элементов реактивных двигателей. Среди наиболее исследуемых интерметаллидных групп можно выделить систему Ti-Al. Интерметаллиды этой системы характеризуются уникальным сочетанием высокой удельной прочности, жаростойкости и разумной стоимости. В двухкомпонентных титан-алюминиевых сплавах наибольший интерес представляют 3 типа интерметаллидных соединений: Ti₃Al, TiAl и Al₃Ti. В то время, как сплавы, основанные на интерметаллидах Ti₃Al и TiAl, уже нашли своё применение в промышленности, сплавы на основе Al₃Ti до сих пор находятся лишь в стадии научных разработок. В то же время, среди отмеченных материалов именно триалюминиды титана обладают наибольшей коррозионной и жаростойкостью, твердостью, жёсткостью и наименьшим удельным весом. По этой причине, количество исследований, направленных на разработку подходов к применению этих сплавов неуклонно растёт.

Наиболее существенным недостатком, ограничивающим применение сплавов, основанных на триалюминиде титана, является их неудовлетворительная вязкость разрушения в области низких температур, обусловленная низкой пластичностью. Например, деформация до

разрушения при сжатии чистого поликристаллического Al_3Ti при комнатной температуре не на много отличается от 0% [2]. Низкая пластичность триалюминида титана обусловлена особенностями его кристаллического строения [3]. Элементарная ячейка триалюминида титана относится к тетрагональной структуре $D0_{22}$. Структура $D0_{22}$ может быть получена за счёт введения антифазных границ с вектором смещения $[110]/2$ на каждой плоскости (001) в кубической $L1_2$ структуре. В виду своей низкой симметрии, тетрагональная $D0_{22}$ структура обладает ограниченным количеством независимых систем скольжения [4], что, вероятно, является одной из основных причин низкотемпературной хрупкости соединения Al_3Ti . Yamaguchi с соавторами [2] отмечали, что при комнатной температуре основным режимом деформации триалюминида титана является двойникование (111) [11-2]. Лишь двойники этого типа не нарушают упорядоченную структуру $D0_{22}$. В проведённых ими исследованиях показано, что триалюминиды титана начинают проявлять значительную пластичность лишь при температурах выше 600°C.

В настоящее время развивается несколько направлений к преодолению проблемы низкотемпературной хрупкости сплавов на основе триалюминида титана и повышению их вязкости разрушения. Среди них можно отметить два наиболее успешных подхода:

1. Легирование триалюминида титана атомами железа, хрома, марганца, меди, кобальта, никеля или цинка с целью стабилизировать $L1_2$ структуру.
2. Создание металл-интерметаллидных композиционных материалов (в частности, слоистого типа).

Первый из этих подходов основан на следующем предположении. Поскольку $L1_2$ кубическая структура, подобно ГЦК структурам, имеет 12 независимых систем скольжения $\{111\}$, то материалы этой системы будут

по своей природе более пластичными по сравнению с материалами с тетрагональной $D0_{22}$ структурой, имеющими ограниченное количество систем скольжения [4]. Применение этого подхода к триалюминидам титана оказалось весьма успешным. В конце 1980-х и начале 1990-х годов было показано, что алюминиды титана Ti-Al-X (где X = Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Ni или Zn) имеют $L1_2$ структуру и обладают приемлемой (от 3% до 20%) низкотемпературной пластичностью.

Второй подход, основанный на разработке композиционных материалов с использованием триалюминидов титана, был успешно реализован во многих работах. На сегодняшний день существуют композиты как на алюминиевой [5–8], так и на титановой [9–14] основах, армированные триалюминидами титана. Интересный метод получения композитов титан-триалюминид титана был продемонстрирован Nagach и Vecchio [9]. Этот метод основан на реакционном спекании алюминиевых и титановых фольг и получении слоистых металл-интерметаллидных композитов. Такие композиты обладают низкой плотностью, чрезвычайно высокой удельной жёсткостью, а их вязкость разрушения достаточна для применения даже при комнатной температуре. Таким образом, слоистые композиты являются перспективными материалами для применения в теплообменниках, в качестве демпфирующих элементов или элементов для поглощения энергии удара. Благодаря простоте технологии и эффективности достигаемого результата этот подход привлек внимание большого количества исследователей [14–17]. Несмотря на явный успех, продемонстрированный композитами на основе Ti-Al₃Ti, вязкость разрушения этих материалов всё ещё достаточно низка и находится в диапазоне 10-50 МПа \sqrt{m} в зависимости от объёмной доли титановых слоёв [18]. В настоящее время продолжаются работы, направленные на одновременное снижение объёмной доли титана и повышение вязкости разрушения этих материалов.

Для решения данной задачи мы предлагаем совместить два описанных подхода, направленных на повышение пластичности и трещиностойкости триалюминидов титана, а именно – формирование $L1_2$ -алюминидов титана в слоистых металл-интерметаллидных композитах. В данной работе мы рассматриваем структуру, свойства и процесс получения первого слоистого металл-интерметаллидного композита с кубическим триалюминидом титана, стабилизированного путем добавления порошка меди.

Композиционные материалы были подготовлены следующим образом. Исходные фольги из титана и алюминия технической чистоты укладывались в титановую оболочку с внутренним диаметром 26 мм, которая плотно закрывалась титановой крышкой. Такой подход позволял проводить реакционное спекание при температуре, превышающей температуру плавления алюминия. Толщина всех металлических фольг составляла 50 мкм. Вес отдельных фольг составлял 0,1195 грамма и 0,0716 грамма для титана и алюминия соответственно. Медный порошок в количестве 0,03 грамма укладывался на каждую фольгу. Таким образом исходные заготовки были подготовлены так, чтобы по завершении реакции с образованием кубического интерметаллида состава Al_5CuTi_2 (44,47 вес. % Al – 34,93 вес. % Ti – 20,6 вес. % Cu) в формах оставался непрореагировавший титан. Титановая оболочка устанавливалась в графитовую форму и нагревалась за счёт пропускания электрического тока. Спекание проводилось в вакууме в установке для искрового плазменного спекания (ИПС) LABOX-1575 при температуре 830°C и давлении 40 МПа в течение 10 минут [19]. Скорость нагрева до температуры спекания составляла 60°C/мин. В качестве образца для сравнения по такой же технологии получали слоистый композит Ti- Al_3Ti без использования порошка меди.

Структура полученного материала была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме обратно-рассеянных электронов с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO 50XVP, оснащенного энергодисперсионным анализатором INCA X-ACT (Oxford Instruments). Элементный и фазовый состав отдельных прослоек изучался методами микрорентгеноспектрального анализа и рентгенофазового анализа соответственно. Съемка дифракционных картин осуществлялась на приборе ARL X'TRA. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная трубка. Трещиностойкость слоев оценивались на основании результатов микроиндентирования по Виккерсу. Нагрузка на алмазный индентор варьировалась в диапазоне от 0,2 до 1 кг.

Для изучения фазовых превращений, протекающих при спекании заготовок из титана, алюминия и меди, и анализа последовательности реакций, приводящих к формированию триалюминида титана, стабилизированного медью, применялся *in situ* рентгеновский дифракционный анализ. Процесс спекания многослойных материалов был воспроизведен следующим образом. Предварительно подготовленные смеси порошков алюминия, титана и меди помещались в титановый контейнер с внешним диаметром 5 мм и внутренним – 4 мм. Порошки смешивались в соотношении Ti45-Al46-Cu8 (ат. %), что соответствовало соотношению компонентов в многослойной заготовке, используемой в экспериментах с ИПС. Контейнеры заваривались титановой крышкой, устанавливались в индукционную печь и нагревались со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 830°C. Выдержка образцов при указанной температуре составляла 1 час. Скорость охлаждения образцов была равно 50°C/мин. Контроль температуры осуществлялся при помощи термопары, приваренной к стенке контейнера. Термообработка проводилась в атмосфере аргона высокой чистоты при давлении 0,8 мбар.

Съемка картин дифракции проводилась на немецком электронном синхротроне (DESY) на источнике синхротронного излучения Петра 3 (Petra III). Для исследований использовалась высокоэнергетическая линия P07. Энергия излучения составляла 100 кэВ, длина волны – 0,124 Å. Площадь пучка составляла 0,5×0,5 мм². Картины дифракции фиксировались с помощью 2d детектора Perkin Elmer XRD1621 с разрешением 2048×2048 пикселей (размер пикселя – 200×200 мкм²). Съемка велась в режиме «на просвет». Расстояние от образца до детектора составляло 1837 мм. Съемка образцов осуществлялась в процессе нагрева, выдержки и охлаждения с частотой 1 кадр в 10 секунд. Суммарное время экспозиции одной картины дифракции составляло 4 секунды, что обеспечивалось путём суммирования 40 изображений с экспозицией 0,1 секунды каждая. Получаемые 2d дифракционные картины подвергались азимутальному интегрированию и представлялись в типичных для порошковой дифракции координатах «интенсивность – 2 тета».

Анализ полученных данных необходимо проводить на основании существующих представлений о реакциях, которые протекают в тройной системе, и формирующихся при этом фазах. Согласно диаграмме состояния Al-Cu-Ti, в рассматриваемой системе образуются 3 типа тройных соединений: τ_1 , τ_2 и τ_3 . τ_1 – богатая медью фаза, химическая формула которой приводится как $TiCu_2Al$, с $L2_1$ кубической структурой; гексагональная фаза τ_2 со структурой C14 соответствует диапазону составов вблизи экваторной концентрации и описывается формулой $TiCuAl$; τ_3 соответствует соединению Al_5CuTi_2 , которое имеет $L1_2$ структуру и близкое к соединению Al_3Ti содержание титана и алюминия.

Поперечное сечение полученного композита и элементные составы отдельных прослоек, измеренные методом микрорентгеноспектрального

анализа (МРСА), приведены на рис. 1. Было выявлено, что композит состоял из 3 основных слоёв: титанового сплава и двух интерметаллидных прослоек. Более широкие интерметаллидные слои имели состав: 61 ат. % Al, 25,5 ат. % Ti и 13,5 ат. % Cu, что соответствовало τ_3 -фазе с $L1_2$ структурой. Одна из основных задач исследования заключалась в синтезе именно этой фазы в слоистых материалах. По этой причине можно заключить, что в эксперименте был достигнут положительный результат. Второй тип образовавшихся интерметаллидных слоёв был существенно тоньше (около 20 мкм) и имел состав: 40,3 ат. % Al, 33,7 ат. % Ti и 26,0 ат. % Cu, что соответствовало τ_2 -фазе. Третий тип слоёв соответствовал титановому сплаву состава: 90 ат. % Ti, 6,5 ат. % Al и 3,5 ат. % Cu.

Картины рентгеновской дифракции, приведённые на рис. 2, хорошо согласуются с результатами МРСА и подтверждают наличие в материале трех основных фаз: α -титана и интерметаллидов τ_2 и τ_3 .

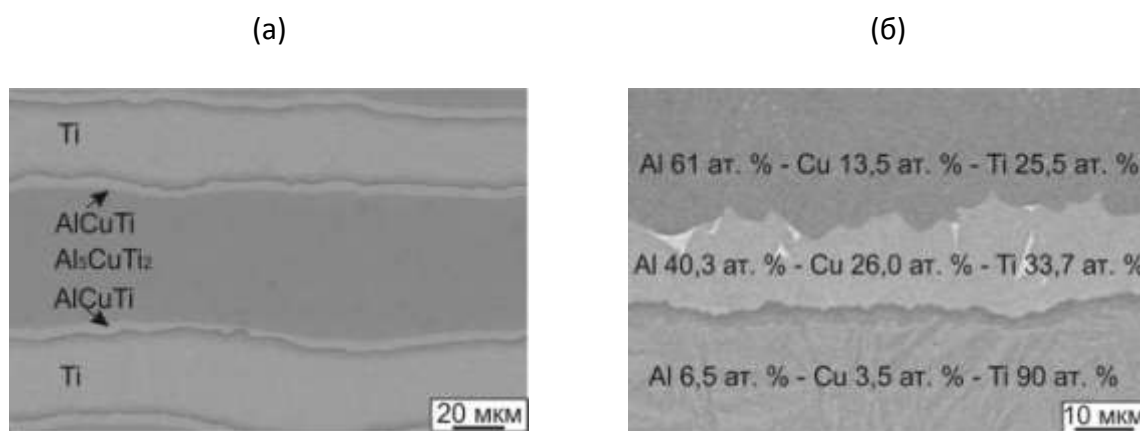


Рис. 1 – Строение слоистого композиционного материала «Ti – кубический алюминид титана»: а – поперечное сечение материала при небольших увеличениях; б – прослойка τ_2 -фазы на границе между титановым сплавом и кубической τ_3 - фазой

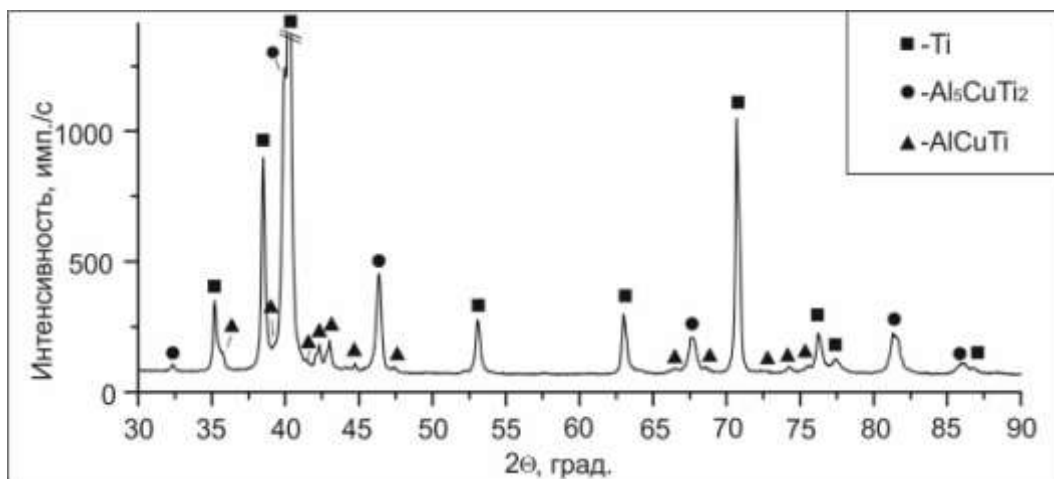


Рис. 2 – Дифрактограмма спечённого композиционного материала, демонстрирующая наличие в композите трёх типов фаз – α -Ti, кубического $L1_2$ алюминида титана (τ_2 -фаза) с составом, близким к Al_5CuTi_2 , и τ_3 -фазы AlCuTi.

Выводы о трещиностойкости образующихся интерметаллидов можно сделать на основании результатов микроиндентирования путем определения минимальной нагрузки, при которой вокруг индентора происходит образование трещин. В случае тетрагонального триалюминида титана образование трещин вокруг отпечатка происходило уже при нагрузке 0,2 кг в то время, как в случае $L1_2$ кубического алюминида титана формирование трещин не наблюдалось даже при нагрузке 1 кг (рис. 3). Эксперименты с нагрузкой более 1 кг в работе не проводились, т.к. в таком случае диагональ отпечатка превышала толщину интерметаллидных слоёв. Тем не менее, в работе [20] отмечалось, что растрескивание легированных медью $L1_2$ алюминидов титана происходит при нагрузках более 3 кг.

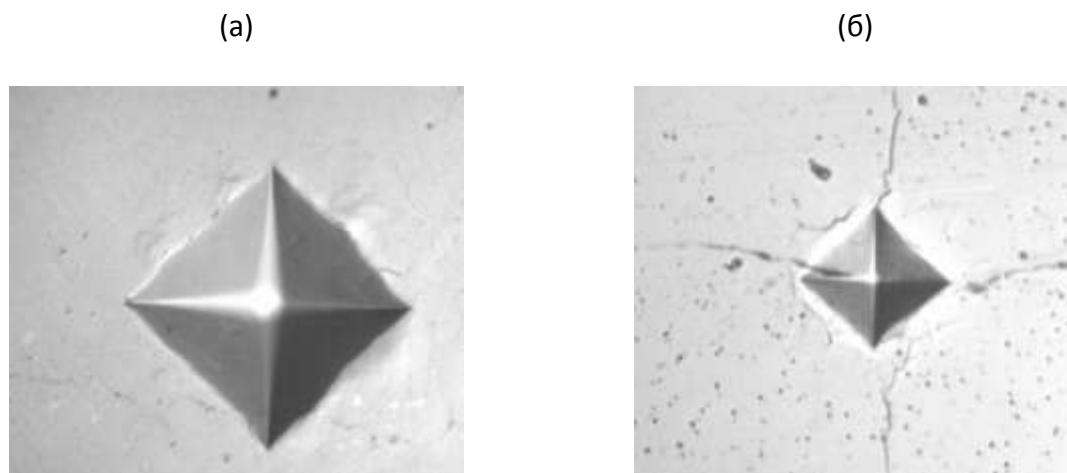


Рис. 3 – Отпечатки индентора, полученные при испытании: а – кубического триалюминида титана Al_5CuTi_2 (нагрузка 1 кг); б – тетрагонального соединения Al_3Ti (нагрузка 0,2 кг)

Результаты синхротронных исследований приведены на рис. 4, на котором показано наглядное отображение всех реакций, протекающих в тройной системе при нагреве. Каждая точка на карте представляет собой интенсивность рентгеновского излучения, зафиксированную на данном угле 2θ в определённый момент времени. В исходном состоянии (до нагрева) в образцах присутствовали 3 основные фазы: Ti, Al и Cu. Нагрев образца вплоть до температуры $570^\circ C$ не вызывал существенных изменений дифракционных картин и возникновения новых фаз.

Известно, что температура плавления алюминия составляет $660^\circ C$, однако, уже при $\sim 570^\circ C$ на рентгенограмме повышается уровень фона, что свидетельствует о формировании разупорядоченной жидкой фазы. Плавление наблюдается в диапазоне температур от 573 до $745^\circ C$. Вероятно, появление жидкой фазы связано с образованием эвтектики между алюминием и медью, температура которой, согласно диаграмме состояния Al-Cu, составляет $548^\circ C$. Эвтектическая реакция сопровождается заметным снижением интенсивностей пиков алюминия и меди в диапазоне температур 576 – $641^\circ C$.

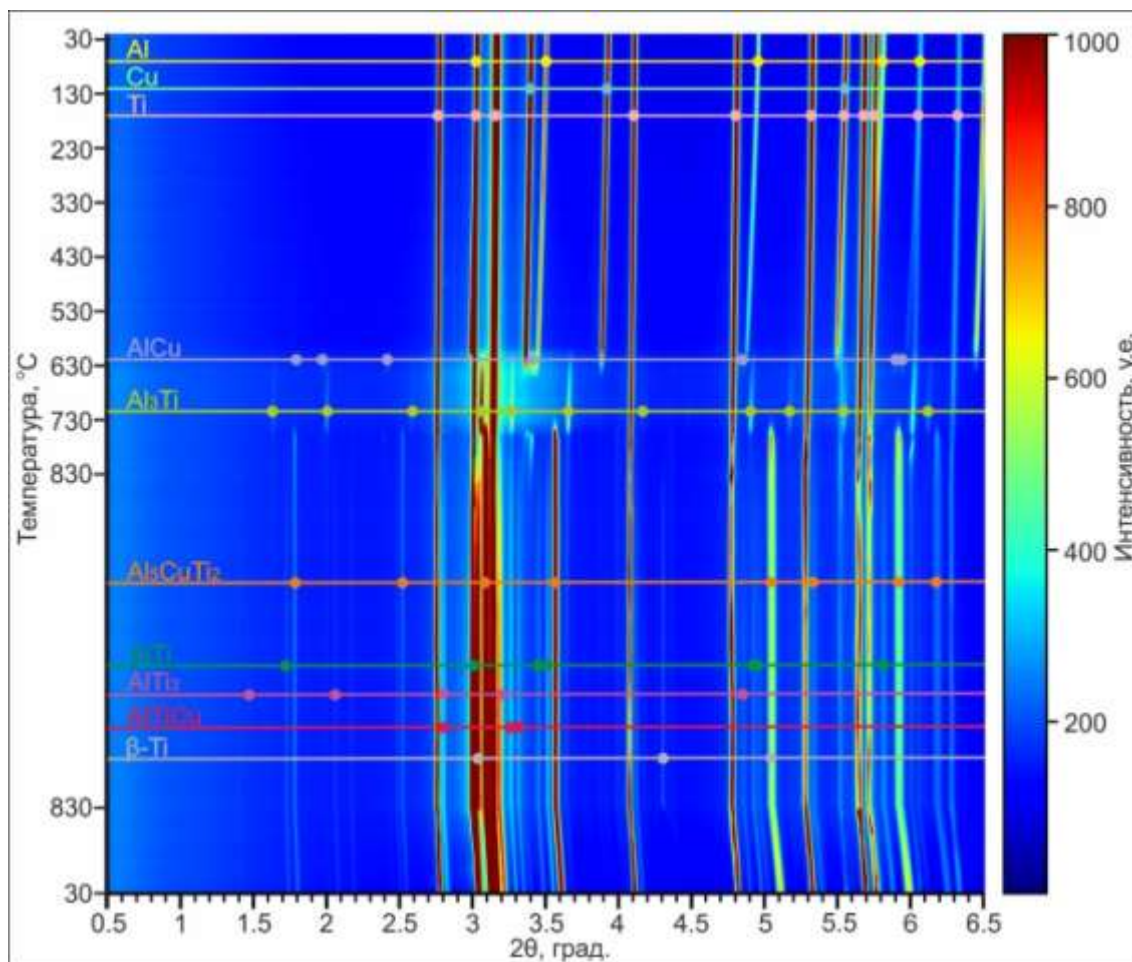


Рис. 4 – Дифракционные картины, полученные методом анализа синхротронных данных и представленные в координатах 2θ – температура. Каждая строка карты соответствует одномерной дифракционной картине для определенной температуры. Эта карта иллюстрирует фазовые превращения в системе Al-Ti-Cu в процессе нагрева

На начальном этапе плавления формируются соединения AlCu и Al₃Ti, зарождение которых происходит при температурах 578 и 589°C соответственно. Однако, соединение алюминия и меди существует в узком диапазоне температур. Соединение AlCu, вероятно, формируется в процессе взаимодействия алюминия, находящегося в твердом либо жидком состоянии с кристаллической медью. Полное растворение меди в жидком алюминии сопровождается исчезновением фазы AlCu, входящей в состав эвтектики. Фаза Al₃Ti существует в системе вплоть до полного исчезновения жидкой фазы. Максимальная интенсивность рефлексов фазы Al₃Ti приходится на 721°C, после чего начинает резко снижаться в

диапазоне температур от 721 до 758°C. В этом же температурном интервале начинают формироваться два тройных соединения: $AlTiCu$ и Al_5CuTi_2 . Вероятно, указанные соединения являются результатом реакции между соединением Al_3Ti и раствором меди в алюминии. Максимум интенсивности рефлексов фазы Al_5CuTi_2 приходится на 755°C, что примерно совпадает с исчезновением пика, соответствующего соединению Al_3Ti , т.е., фаза Al_3Ti , наряду с медью, растворенной в алюминии, полностью расходуется на формирование тройного соединения.

На основании результатов, полученных методом дифракции рентгеновских лучей, может быть предложена следующая схема эволюции фаз в тройной системе Ti-Al-Cu при нагревании чистых элементов. Плавление в системе начинается примерно при 575°C из-за интенсивной эвтектической реакции между Al и Cu. Наличие жидкости резко увеличивает скорость диффузии, которая усиливает скорости химических реакций и приводит к образованию промежуточных соединений $AlCu$ и Al_3Ti посредством взаимодействия твердой и жидкой фазы. Промежуточное соединение $AlCu$ быстро растворяется в жидком растворе Cu в Al. Взаимодействие между этим раствором и Al_3Ti приводит к образованию двух тройных соединений: Al_5CuTi_2 и $AlTiCu$. Таким образом, можно заключить, что появление фазы $AlTiCu$ неизбежно сопровождается образованием кубического Al_5CuTi_2 .

Заключение

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Нами был синтезирован новый тип слоистых металл-интерметаллидных композитов на основе Ti-Al с интерметаллическим слоем $L1_2$. Полученный композит состоял из трех слоев: титана, тонкого слоя τ_2 и толстого слоя τ_3 .

2. Испытания методом индентирования показали, что вязкость разрушения интерметаллического слоя τ_3 со структурой $L1_2$ была значительно выше, чем у обычного алюминиды титана с $D0_{22}$ решеткой.

3. Последовательность реакций в системе Ti-Al-Cu изучалась с использованием синхротронной рентгеновской дифракции. Реакция между компонентами начинается приблизительно при 575°C с эвтектического плавления Al и Cu. Почти одновременно с этим в образце возникают промежуточные фазы AlCu и Al_3Ti . Когда жидкость почти полностью потребляется, начинается образование соединений Al_5CuTi_2 и AlCuTi.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант президента, № 14.Z56.17.3251-МК).

Литература

1. Taub A. I., Fleischer R. L. Intermetallic compounds for high-temperature structural use // Science. – 1989. – Vol. 243, № 4891. – P. 616-621.
2. Yamaguchi M., Umakoshi Y., Yamane T. Deformation of the Intermetallic Compound Al_3Ti and Some Alloys with An Al_3Ti Base // Materials Research Society –1986. – Vol. 81. – P. 275.
3. Intermetallics. / Sauthoff G. – Weinheim: VCH, 1995.
4. Winnicka M. B., Varin R. A. Compression ductility and fracture of boron-free and highly boron-doped Al_5CuTi_2 intermetallic compound // Scripta Metallurgica et Materiala. – 1990. – Vol. 24, № 4. – P. 611–615.
5. Abbasi Chianeh V., Madaah Hosseini H. R., Nofar M. Micro structural features and mechanical properties of Al- Al_3Ti composite fabricated by in-situ powder metallurgy route // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 473, № 1-2. – P. 127–132.

6. Yu H., Chen H., Sun L., Min G. Preparation of Al-Al₃Ti in situ composites by direct reaction method // *Rare Metals*. – 2006. – Vol. 25, № 1. – P. 32–36.

7. Preparation of Ti-aluminide reinforced in situ aluminium matrix composites by reactive hot pressing / D. Roy, S. Ghosh, A. Basumallick, B. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 436, № 1-2. – P. 107–111.

8. Effect of reaction temperature on the microstructures and mechanical properties of high-intensity ultrasonic assisted in-situ Al₃Ti/2024 Al composites / J. Qin, G. Chen, X. Ji, X. Song, N. Hu, F. Han, Z. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 666. – P. 58–64.

9. Harach D. J., Vecchio K. S. Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2001. – Vol. 32, № 6. – P. 1493–1505.

10. Vecchio K. S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites // *JOM*. – 2005. – Vol. 57, № 3. – P. 25–31.

11. Gai P. T., Wu W., Zeng Y. S. Microstructure analysis of Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate(MIL) composites synthesized by hot-press sintering // *Cailiao Kexue yu Gongyi*. – 2013. – Vol. 21, № 2. – С. 45–49.

12. Peng L. M., Li H., Wang J. H. Processing and mechanical behavior of laminated titanium-titanium tri-aluminide (Ti-Al₃Ti) composites // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 406, № 1-2. – P. 309–318.

13. Rawers J. C., Alman D. E. Fracture characteristics of metal/intermetallic laminar composites produced by reaction sintering and hot pressing // *Composites Science and Technology*. – 1995. – Vol. 54, № 4. – P. 379–384.

14. Fabrication of multilayered Ti-Al intermetallics by spark plasma sintering / Y. Sun, S. K. Vajpai, K. Ameyama, C. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 585. – P. 734–740.

15. A study on the formation of intermetallics during the heat treatment of explosively welded Al-Ti multilayers / F. Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2014. – Vol. 45, № 4. – P. 1823–1832.

16. Structural properties of Ti/Al clads manufactured by explosive welding and annealing / D. M. Fronczek, J. Wojewoda-Budka, R. Chulist, A. Sypien, A. Korneva, Z. Szulc, N. Schell, P. Zieba // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 91. – P. 80–89.

17. Reaction behaviors occurring in Ti/Al foil metallurgy / Z. Z. Shen, J. P. Lin, Y. F. Liang, L. Q. Zhang, G. J. Hao // *Rare Metals*. – 2016. – Vol. 35, № 1. – P. 100–105.

18. Vecchio K. S., Jiang F. Fracture toughness of Ceramic-Fiber-Reinforced Metallic-Intermetallic-Laminate (CFR-MIL) composites // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – Vol. 649. – P. 407–416.

19. Dudina D. V. Spark Plasma Sintering of the mixtures of metallic powders and metal matrix composites: Peculiarities of the structure formation and properties of the sintered materials // *Obrabotka Metallov-Metal Working and Material Science*. – 2017.10.17212/1994-6309-2017-2-45-54 № 2. – P. 45–54.

20. Alloying of Al₃Ti to Form Cubic Phases / D. E. Mikkola, J. P. Nic, S. Zhang, W. W. Milligan // *ISIJ International*. – 1991. – Vol. 31, № 10. – P. 1076–1079.

УДК 621

Интерферометрический метод определения физических свойств композиционных материалов

Лесников Е.В.¹, Добровольский В.И.¹

¹ФГУП «Федеральный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», п. Менделеево, Московской области

Аннотация:

Описан подход к определению оптических свойств композиционных материалов с использованием интерферометра Фабри–Перо.

Ключевые слова:

композиционный материал, интерферометрия.

Под композиционным материалом понимается объемное сочетание химически разнородных материалов, минимум двух, с четкой границей раздела между этими компонентами (фазами) и характеризуется свойствами, которых не имеет никакой из ее компонентов в отдельности, т.е. это типичная гетерогенная система.

Композиционные материалы широко применяются в авиастроении, ракетной техники, при изготовлении инструментов и т. д. Значительное место среди композиционных материалов занимают структурно-неоднородные материалы со стохастической структурой, хотя, исходя из заданных свойств, могут быть построены и материалы и с упорядоченной структурой.

Изучение структуры композиционных материалов можно свести к определению оптических свойств этих материалов, в частности, размеров частиц разнородной твердой фазы, их функций распределения, от которых зависят их эксплуатационные свойства. Одним из методов определения оптических свойств является многоволновая интерферометрия и, в частности, использование интерферометра Фабри–Перо. Идеальный интерферометр Фабри–Перо (ИФП) характеризуется аппаратным контуром $J_0(R)$, описываемым формулой Эйри [1]:

$$J_0 R = \frac{(1-R)^2}{1+R^2-2R\cos 2\pi\gamma} \quad (1)$$

Здесь: $R = \overline{r_1 R_2}$, где r_1, R_2 – коэффициенты отражения каждого из зеркал; $\gamma = \sigma - E(\sigma)$, $\sigma = 2t/\lambda$, t – оптическая толщина ИФП, λ – длина волны зондирующего излучения, $E(\sigma)$ – символ целой части числа σ .

В этом случае, если одно из зеркал изготовлено из композиционного материала, то аппаратная функция этого реального интерферометра вычисляется согласно работе [2] как свертка аппаратного контура $A_i(R)$ «дефекта» с функцией Эйри, причем под $A_i(R)$ понимается распределение сигнала на выходе при монохроматическом сигнале на входе ИФП, т.е.

$$J_i(R) = \int_{-\infty}^{\infty} A_i(R - R') J_0(R') dR' \quad (2).$$

Решение интегрального уравнения (2) типа свертки сводится к прямому интегральному преобразованию. Например, прямое преобразование Лапласа приводит к уравнению

$$J_i(p) = A_i(p) \cdot J_0(p) \quad (3),$$

из которого следует:

$$A_i(p) = J_i(p) / J_0(p).$$

Обратное преобразование $A, i, p \subset F(R)$ позволяет получить функцию распределения коэффициента отражения $f(\overline{R_2})$, т.е. $f(\overline{R_2}) = F(R)/A$, где $A = \overline{r_1} = const.$

В свою очередь, если мы рассматриваем композиционный материал как двухфазную гетерогенную систему, то её коэффициент отражения R_2 обусловлен различными коэффициентами отражения фаз – $R_2^{(1)}$ и $R_2^{(2)}$, которые определяются комплексными коэффициентами преломления. В этом случае, в силу независимости событий плотность вероятности их совместного осуществления равна:

$$f(R_2) = f_1 R_2^{(1)} f_2 R_2^{(2)} = f_1 R_2^{(1)} (1 - f_1 R_2^{(1)}) \quad (4).$$

Если преобразовать $f(\overline{R_2})$ в плотность распределения $F(R_2)$, то получаем равенство:

$$f_1 R_2^{(1)} (1 - f_1 R_2^{(1)}) = F(R_2) \quad (5).$$

Наиболее просто воспользоваться методом кумулянтов, то из равенства (5) можно ограничиться вычислением средних значений $\overline{R_2^{(1)}}$ и $\overline{R_2}$, моментных функций более высокого порядка, что позволяет получить плотность функции распределения $f_1 R_2^{(1)}$.

Практическая реализация данного подхода может быть осуществлена не только использованием интерферометра Фабри–Перо, но и с помощью, вообще, методов многоволновой интерферометрии.

Коэффициенты отражения r_1, R_2 или априорно известны, или могут определяться различными экспериментальными методами [3, 4, 5], но при решении ранее поставленной задачи мы экспериментально определяем как соотношение составляющих композиционных материалов, так и их свойств.

Литература

1. Жиглинский А.Г., Кучинский В.В. Реальный интерферометр Фабри – Перо. – Ленинград: Машиностроение, 1983, с. 175.
2. Раутин С.Г. Реальные спектральные приборы. УФН. Т. LXVI, вып.3, 11.1958 г., С. 475–515.
3. Р.Дитчберн Физическая оптика. Изд-во Наука, М.:1963 г. с. 631.
4. Коломийцов Интерферометры. Л., Машиностроение. 1976, с.296.
5. М.Борн, Э.Вольф. Основы оптики. Изд-во Наука, М.:1973 г. с. 719.

УДК 678.073

Новый метод получения анизотропных двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением наполнителей с использованием 3D печати

Лобанов М.В.¹; Воронов В.А.¹; Ларионов С.А.¹; Петрова Г.Н.¹;
Кондратьев С.А.²; Говоров В.А.²; Беляев А.А.¹; Медведев П.Н.¹;
Гуляев А.И.¹; Краев И.Д.¹; Лебедева Ю.Е.¹; Кобзев Д.Е.³;
Блохин А.Н.³; Сорокин А.Е.¹

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

² ФГБУ «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

³ Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

Аннотация:

Предложен новый способ получения двуматричных материалов радиотехнического назначения. Процесс состоит из двух стадий: на первой стадии с помощью 3D печати изготавливается пористый темплейт из наполненного термопластичного материала, а на второй стадии он пропитывается наполненным реактопластом. Подход продемонстрирован на примере FDM печати УНТ-нанокompозита и получения дисперсий диэлектрической керамики в эпоксидном реактопласте. Показано, что FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации из различных материалов, в том числе из нанокompозитной нити УНТ/УПС. Отработана методика получения керамического наполнителя $\text{CaSi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и его субмикронных

дисперсий. На основании реологических данных подобраны ПАВ-диспергаторы, обеспечивающие ньютоновскую реологию дисперсий, удобную для заполнения пористых темплейтов.

Ключевые слова:

3D печать, аддитивные технологии, термопластичные материалы, полимерные композиционные материалы, темплейт, углеродные нанотрубки.

Введение

Аддитивные технологии (АТ, 3D печать) в настоящее время достаточно широко применяются для прототипирования, т.к. позволяют быстро изготовить трехмерные опытные образцы конструкции, которые затруднительно изготовить с применением традиционной технологии и проанализировать их свойства до начала массового производства [1,2]. Применение для создания серийных изделий из конструкционных материалов часто проблематично, из-за того что механические свойства изделий уступают таковым для аналогичных изделий, полученных «традиционными» методами (например, литьем). Дополнительно, для послойных методов 3D печати (в частности, селективного лазерного спекания, SLS) как правило наблюдается существенная анизотропия свойств, зависящая от выбора исходного материала (термопластичного порошка) и параметров технологического процесса [3]. В то же время применение 3D печати для создания функциональных материалов лишено данных ограничений и открывает широкие возможности за счет возможности создания изделий сложной геометрии.

Одной из наиболее популярных технологий 3D печати для термопластов является послойное изготовление укладкой расплавленной термопластичной нити (технология FDM, Fused Deposition Modeling). На сегодняшний день, FDM технология с успехом используется для создания

дизайнерских прототипов, мастер моделей для металлического литья и единичных функциональных изделий [4].

В зависимости от сферы применения термопластичных материалов, к ним предъявляются различные специфические требования по уровню эксплуатационных характеристик. Для применения в авиастроении необходимым условием является соответствие материалов требованиям авиационных правил АП-25 по горючести и дымообразованию [5]. В рамках проекта РФФИ № 14-29-10186 были разработаны и исследованы пожаробезопасные термопластичные материалы на основе поликарбоната (ПК) и полиамида (ПА), а также изучено их влияние на качество и точность печати изготавливаемых изделий [6,7]. Изучена совместимость модификаторов (технологических добавок и антипиренов) с полимерной матрицей, показана эффективность введения антипиренов в рецептуру разработанных композиций и установлена зависимость их свойств от концентрации антипиренов (в частности, декабромдифенилоксида).

3D печать (сама по себе, а также в комбинации с другими методами) также может применяться для создания материалов (сред) со сложным пространственным распределением компонентов, что открывает возможность направленного создания новых материалов для обеспечения электромагнитной совместимости (экранирования радиоэлектронной аппаратуры). В настоящее время как правило используются материалы со сравнительно простым пространственным распределением электрофизических свойств: однородные, простые градиентные, составленные из нескольких отличающихся однородных слоев и т.п. Использование технологий 3D печати является эффективным способом создания изделий более сложной пространственной организации. В рамках проекта РФФИ № 18-03-00371 нами предложен способ получения двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением двух активных наполнителей методом 3D печати. Способ

заключается в заполнении наполненным реактопластом пористого темплейта, полученного с помощью FDM технологии из наполненного термопластичного материала. Таким образом удастся реализовать заданное пространственное распределение двух активных наполнителей (в термопластичном и термореактивном компонентах) и, в частности, систематически исследовать влияние геометрических параметров темплейта на электрофизические свойства.

Традиционно, в качестве активного наполнителя для полимерных композитов радиотехнического применения, в том числе решающих задачи электромагнитной совместимости, используются магнитные или электропроводящие порошковые материалы. Обзор использования различных форм углерода в качестве проводящего наполнителя для защиты от электромагнитного излучения представлен в [8]. Углеродные нанотрубки (УНТ) обеспечивают ряд преимуществ, в частности, достижение порога перколяции при очень низкой концентрации наполнителя [9]. В последние годы в ряде работ была исследована комбинация магнитных и проводящих наполнителей в виде простой смеси [10, 11]. Возможно также создание сложных гибридных наноструктур с использованием магнитного (обычно Fe_3O_4) и углеродного наполнителей [см. например 12]; вариантами такого подхода являются синтез наночастиц типа ядро-оболочка (core-shell) [13] или инкапсуляция наночастиц во внутреннее пространство УНТ [14]. Радиофизические свойства материала в значительной мере зависят не только от химической природы, но и от пространственного распределения составляющих его компонентов (см. например [15]). Важным примером такого влияния являются экзотические свойства искусственных периодических структур – т.н. метаматериалов [16]. Для создания материалов с искусственной пространственной неоднородностью может применяться заполнение темплейтов. В контексте создания материалов радиотехнического назначения, темплейтный синтез

применялся для получения углерод-наполненного материала на основе цеолитов с различной топологией пор [17]. В РФ получение таких материалов и их применение для управления распространением электромагнитного излучения в ТГц-диапазоне (используется термин «квазиметаматериалы») описано в работах ИФХЭ РАН, в качестве темплейта используется нановолокнистый оксид алюминия [18].

Применение различных методов 3D печати для получения УНТ-наполненных нанокомпозитов с термопластичной матрицей описано в ряде работ [см. например 19, 20]; обычно используется разновидности технологии, основанные на использовании растворов (solvent cast, LDM). «Традиционная» FDM технология для получения УНТ-нанокомпозитов описана в недавних (2017г.) работах для ПВДФ [21] и ПБТ [22] матриц.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [23, 24].

Экспериментальная часть

Электропроводящий полимерный нанокомпозит для FDM печати темплейта получали путем смешения в расплаве полимерного материала (ударопрочный полистирол марки 825, ОАО Нижнекамскнефтехим) и углеродного наномодификатора (многостенные углеродные нанотрубки марки «Таунит М» производства ООО «Нанотехцентр»). Смешение производили в лабораторном смесителе типа «Брабендер», температура камеры составляла 185°C. Полученные агломераты измельчались в молотковой дробилке; для получения нити диаметром 1,75 мм для 3D печати использовался шнековый экструдер, температура первой зоны составляла 180°C, второй – 190°C.

Исследование морфологии поверхности изломов образца нити в поперечном направлении проводили на растровом электронном

микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка от 20 до 40 пА. Были получены фотографии в режиме вторичных и отраженных электронов при увеличениях от $\times 500$ до $\times 40000$. Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

Для FDM-печати использовался 3D принтер Magnum Creative 2 PRO. Печать проводилась при температуре сопла 240–260°C сплошным заполнением с ориентацией нити между слоями $\pm 45^\circ$. Толщина слоя печати составляла 0,1 мм. В качестве основания для печати использовано боросиликатное стекло с предварительно нанесённым растворным методом адгезивным слоем из пластика. В процессе печати основание обогревалось до температуры 90–100°C.

В качестве активного наполнителя для термореактивного компонента системы предложено использовать сложный оксид состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) со структурой упорядоченного (в А-подрешетке) перовскита. ССТО известен как материал с аномально высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon \sim 12000$ на частоте 1кГц), слабо зависящей от температуры [25]. Использование ССТО и твердых растворов на его основе для создания полимерных нанокомпозитов с винилэфирной матрицей описано в работе [26].

Для получения ССТО керамики использовался модифицированный твердофазный метод. Для высокоэнергетического смешивания и измельчения исходных порошков оксида меди (II) (хч, $D_{50}=59$ мкм), оксида титана (хч, $D_{50}=35$ мкм) и карбоната кальция (хч, $D_{50}=63$ мкм) в необходимом соотношении использовали планетарную мельницу Retsch PM400 в условиях мокрого и "полумокрого" (в среде изопропилового спирта) помола, с использованием дополнительных хелатирующих агентов (карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта) в реакционной

смеси. Полученные прекурсоры сушили при 80°C до постоянной массы, далее проводили их высокотемпературную обработку в течение 72 часов при 900°C, включая промежуточное измельчение порошка. Изучение гранулометрического состава проводилось с помощью метода лазерной дифракции (Fritsch Analysette 22).

Рентгенограммы образцов были получены с использованием дифрактометра Panalytical Empyrean (излучение CuK_α). Для отсека K_β излучения Cu и коллимации падающего пучка использовано многослойное рентгеновское зеркало «Bragg-Brentano HD». Регистрация дифрагированных лучей производилась двухкоординатным детектором Pixel3D в линейном режиме 1D, с максимальным раскрытием $2\theta = 3,34^\circ$. Для полнопрофильного уточнения методом Ритвельда использовался программный комплекс GSAS/EXPGUI [27, 28]. При проведении микроструктурного анализа вклад инструментального уширения учитывался по стандарту LaB_6 (NIST SRM 660a); угловая зависимость инструментального уширения описывалась квадратичной формулой (по Кальотти).

В качестве модельных полимерных матриц для «двуматричных композитов» выбраны термопластичный ударопрочный полистирол (УПС) и терморезистивная эпоксидная композиция холодного отверждения на основе смолы ЭД-22. Образцы дисперсий ССТО, а также образец сравнения (на основе чистой смолы ЭД-20) отверждались полиэфирамином Jeffamine D-230, в рассчитанном стехиометрическом соотношении.

Измельчение и диспергирование ССТО в ортоксилале с переводом в эпоксидную матрицу (смола ЭД-22) проводилось в бисерной мельнице Netzsch Labstar. В качестве мелющих тел использовался бисер из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Для стабилизации дисперсий были использованы коммерческие ПАВ-диспергаторы от ВУК-

Chemie из серий ВУК-W и Disperbyuk; использовались добавки разной химической природы, рекомендованные производителем для систем на основе эпоксидных смол.

Изучение распределения частиц по размерам в дисперсии проводилось методом динамического светорассеяния (фотонной корреляционной спектроскопии, ФКС) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Реологические исследования проводились при помощи ротационного реометра Malvern Kinexus PRO с использованием программного обеспечения r-Space.

Исследования диэлектрических характеристик проводились с использованием установки на базе СВЧ векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZVA50, резонаторов Damaskos с 4-5 резонансными частотами для измерения тонких диэлектрических материалов и программного обеспечения Cavity. Образцы помещались в резонаторы Damaskos модели 015 (рабочий диапазон частот от 4,4 до 20,0 ГГц).

Результаты и обсуждение

При реализации предложенного подхода возможно создание двуматричных материалов, в которых активными являются оба компонента системы: так, в проведенных экспериментах в качестве материала для FDM печати темплейта используются термопласты, наполненные УНТ, а наполнение темплейта производится дисперсией активной (магнитной или диэлектрической) керамики в реактопласте.

В настоящей работе в качестве модельного термопласта для получения УНТ-модифицированной нити для FDM технологии был использован ударопрочный полистирол. Электронно-микроскопическое исследование УНТ-модифицированной нити показало (Рис. 1) что строение излома вязкое: на поверхности излома присутствуют признаки интенсивной пластической деформации. Микроструктура материала гетерогенная, выявлены глобулы размером до нескольких десятков

микрометров. Макростроение поверхности излома свидетельствует о близком к однородному распределению УНТ. Отдельные нанотрубки, покрытые слоем полимера, наблюдаются как на поверхности агломератов УНТ, так и в объеме материала. Строение излома согласуется с литературными данными о механизме разрушения УНТ-композитов [29], согласно которым разрушение происходит не по границе раздела «полимер-нанотрубка», а внутри «слабого» слоя полимера, локализованного между адсорбированным на УНТ полимером и объемом материала. По данным исследования поверхности излома в отраженных электронах признаков значимого различия состава структурных элементов не выявлено.

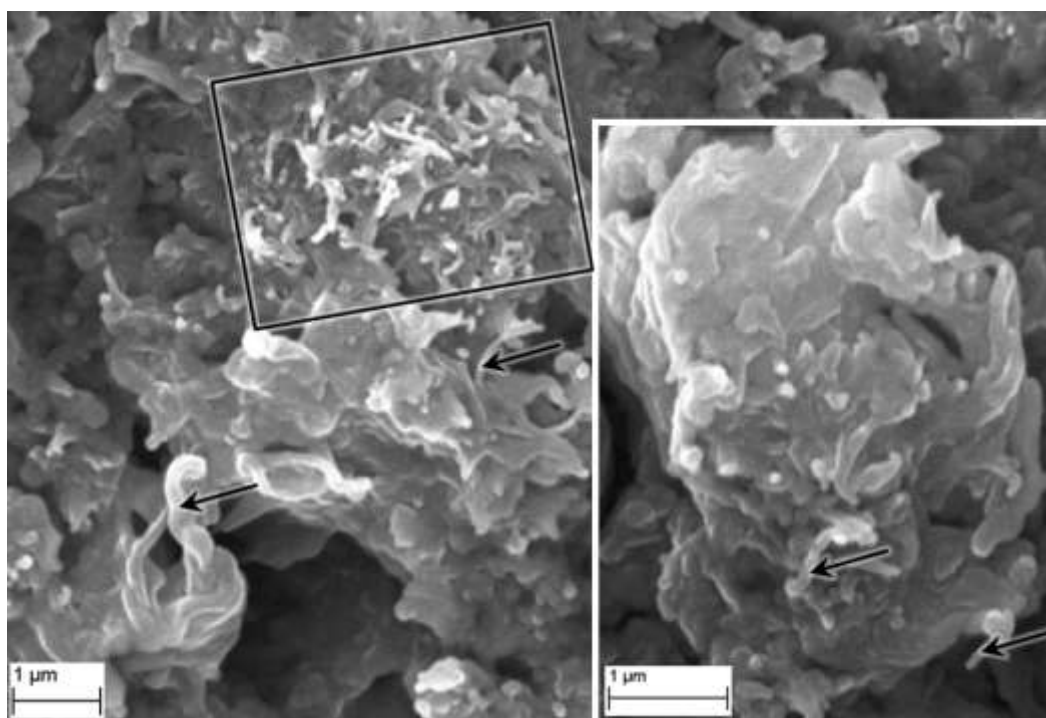


Рис. 1 – Электронно-микроскопические изображения микрорельефа излома УНТ-модифицированной нити при увеличении $\times 25000$ (на вставке – при $\times 40000$). Агломерат нанотрубок выделен рамкой; отдельные нанотрубки, покрытые слоем полимера, указаны стрелками

При выбранных параметрах печати нанокомпозит УНТ/УПС демонстрирует высокие характеристики размеростабильности и монолитности заполнения детали; отсутствуют расслоения, что свидетельствует о высокой адгезии нанокомпозита к материалу подложки.

FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации, примеры темплейтов представлены на Рисунке 2. На Рис. 2(в) представлен темплейт, напечатанный с использованием УНТ-модифицированного УПС.

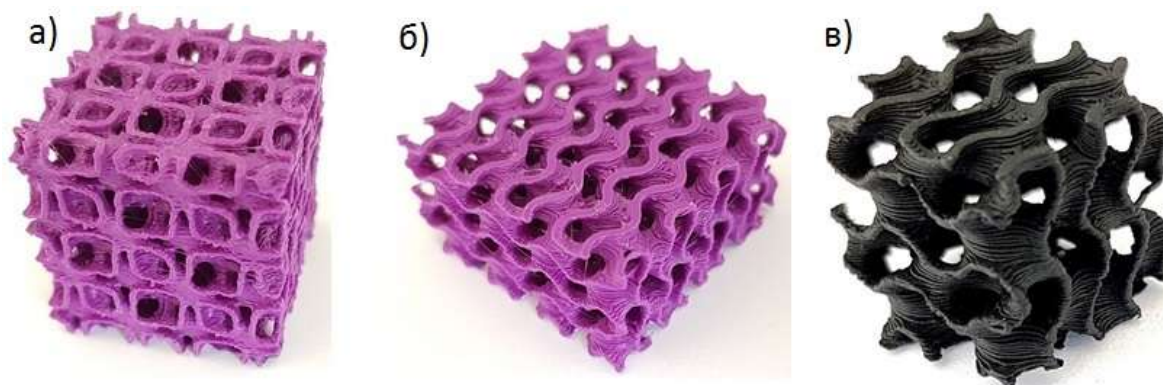


Рис. 2 – Примеры пористых темплейтов, полученных методом FDM
– из АБС-пластика марки 2525 (а, б)
– из УНТ-модифицированного УПС (в)

Образцы ССТО керамики были получены твердофазным методом. Для помола исходных компонентов и полуфабрикатов в планетарной мельнице использовалась гарнитура WC. Это приводит к намолу материала гарнитуры и протеканию побочной реакции – как следствие, в конечном продукте присутствует небольшое количество примесных фаз – в частности, CaWO_4 (уточненное методом Ритвельда соотношение CaWO_4 : ССТО составляет 0.016).

Уточнение структуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ проводилось методом Ритвельда по рентгеновским порошковым данным. Результаты уточнения (Рис. 3) подтверждают соответствие кристаллической структуры литературным данным: структура перовскита с 1:3 упорядочением в А-подрешетке, система искажения по Glazer $a^+a^+a^+$, пространственная группа $Im\bar{3}$, значение параметра элементарной ячейки составляет $a = 7.3920(1) \text{ \AA}$.

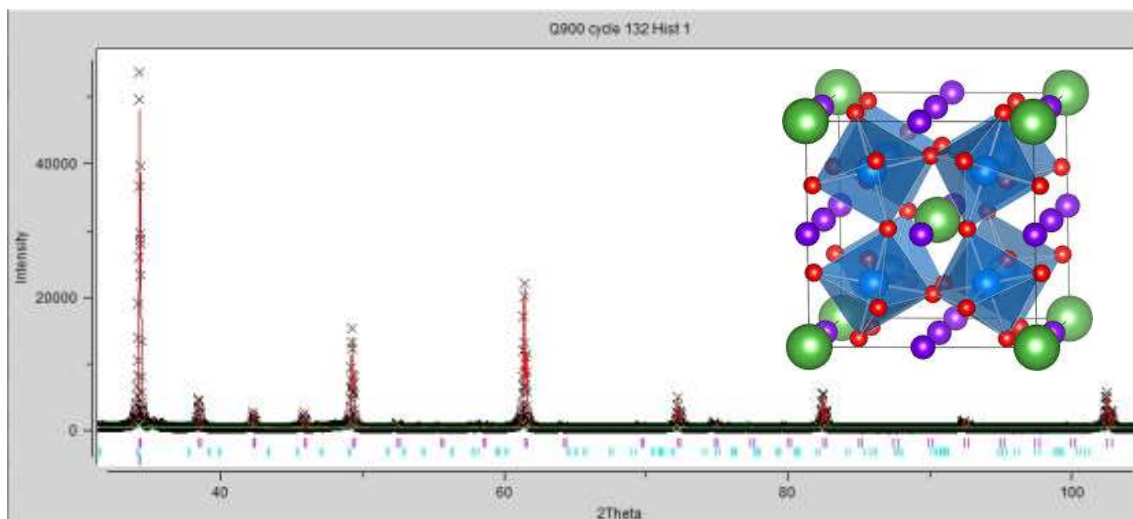


Рис. 3 – Результаты уточнения кристаллической структуры ССТО методом Ритвельда. Второй набор рефлексов соответствует примесной фазе CaWO_4 . На вставке представлена кристаллическая структура ССТО

Измерение диэлектрических свойств в высокочастотной (гигагерцовой) области показало, что значения диэлектрической проницаемости не являются аномально высокими и находятся в диапазоне $\text{Re } \epsilon = 5-10$, $\text{Im } \epsilon = 0,1-0,4$ (см. рис. 4). В оригинальной статье [25] значения ϵ , измеренные на частоте 100 кГц, превышают 10^4 .

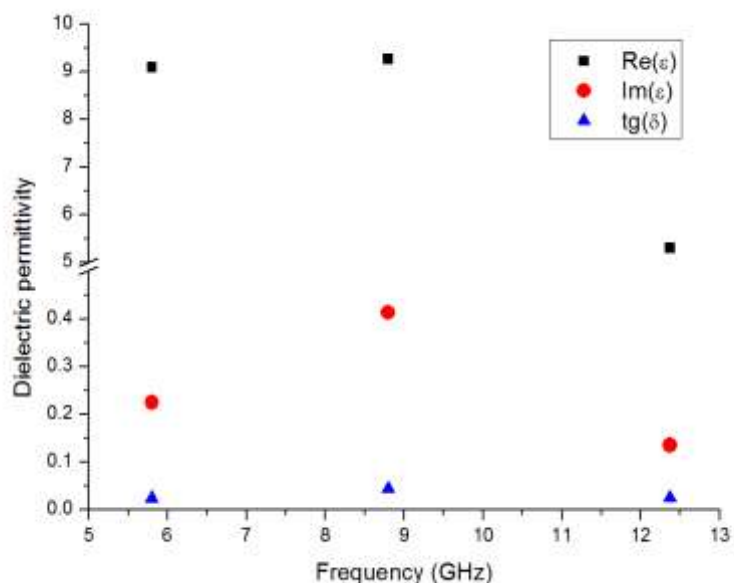


Рис. 4 – Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($\text{Re } \epsilon / \text{Im } \epsilon$) и тангенс угла потерь для образца спеченной ССТО керамики.

Следует отметить, что в современной литературе существует консенсус, что аномальные диэлектрические свойства ССТО (по крайней мере, в сравнительно низкочастотной области) связаны со специфической микроструктурой (в англоязычной терминологии – extrinsic), а не с особенностями (атомной) кристаллической структуры (intrinsic). Подтверждением этого, в частности, является исследование ССТО с помощью разновидности атомно-силовой микроскопии [30]. Детальное обсуждение возможных механизмов возникновения аномальных диэлектрических свойств ССТО представлено в работе [31]. Одной из возможных микроскопических причин является специфическая микроструктура, продемонстрированная в работе [32] с помощью рентгеновской дифракции с использованием синхротронных данных высокого разрешения: исследованный образец является двухфазным, с двумя фазами с перовскитной структурой и очень близкими параметрами элементарной ячейки.

Уширение дифракционных пиков для образца ССТО в виде дисперсии в эпоксидной смоле мало. Построение Вильямсона-Холла приводит к оценке величины среднеквадратичной микродеформации $\epsilon = 1,5(3) \times 10^{-4}$, а размер области когерентного рассеяния (ОКР) превышает 450 нм. Форма рефлексов близка к чисто лоренцевской, что типично для систем с широким или [33] или мультимодальным [34] распределением по размерам ОКР.

Размер частиц ССТО в дисперсии, определенный методом ФКС, зависит от используемого ПАВ. Результаты измерений представлены в Таблице. Минимальный размер частиц в дисперсиях приблизительно соответствует размеру ОКР, определенному по уширению дифракционных пиков.

Таблица

ПАВ	Размер частиц, нм
	(среднее, минимальное и максимальное значение в серии измерений)
<i>DisperBYK-142</i>	618
	586 - 665
<i>DisperBYK-194N</i>	1273
	1246 - 1297
<i>DisperBYK-2070</i>	1026
	942 - 1104
<i>BYK-W 903</i>	521
	498 - 546
<i>BYK-W 969</i>	1335
	1212 - 1458
<i>BYK-W 9010</i>	1323
	1149 - 1481

Полученные дисперсии в эпоксидной смоле с ПАВ-модификаторами (коммерческими продуктами от BYK-Chemie) характеризуются различным реологическим поведением. Зависимость вязкости от скорости сдвига для дисперсий ССТО с различными модификаторами представлена на Рис. 5.

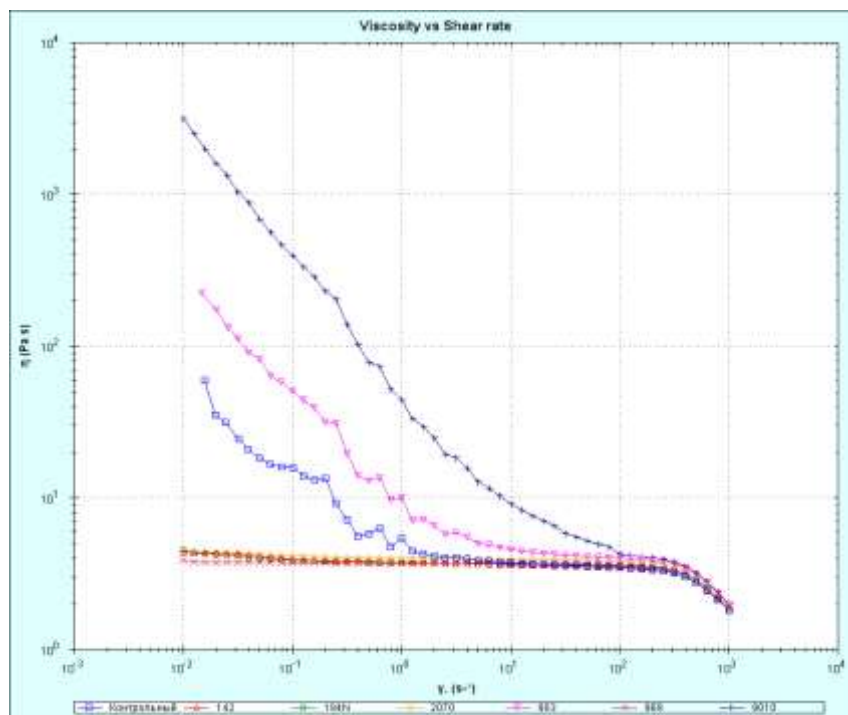


Рис. 5 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов дисперсий ССТО в эпоксидной смоле: контрольного (без ПАВ) и содержащих ПАВ-диспергаторы

Для четырех марок ПАВ (*BYK-W 969*, *DisperBYK-142*, *DisperBYK-194N*, *DisperBYK-2070*) наблюдается слабая зависимость вязкости от сдвиговой скорости, что характерно для жидкости ньютоновского типа. В то же время для образцов, содержащих ПАВ *BYK-W 903* и *BYK-W 9010*, характер течения близок к таковому для контрольного образца, однако наблюдается увеличение вязкости относительно контрольного образца на порядок / два порядка соответственно. Наблюдаемое изменение вязкости композиции при малых скоростях сдвига указывает на то, что ПАВ меняет дисперсность и структуру композиции. Можно предполагать, что такое поведение определяется типом ПАВ-диспергатора: ньютоновская реология соответствует ПАВам дефлокулирующего типа, а псевдопластичная реология – добавкам, обеспечивающим контролируруемую флокуляцию (*controlled flocculation*). Использование композиций с близкой к ньютоновской реологией и низкой вязкостью облегчает переработку (в т.ч. заполнение темплейтов), в то время как использование

полифункциональных (controlled flocculation) добавок повышает седиментационную устойчивость дисперсий.

Диэлектрические свойства ССТО-наполненной эпоксидной композиции (содержание ССТО 3.8% по массе, без ПАВ) и образца сравнения (ненаполненной эпоксидной композиции) в высокочастотной (гигагерцовой) области представлены на Рис. 6.

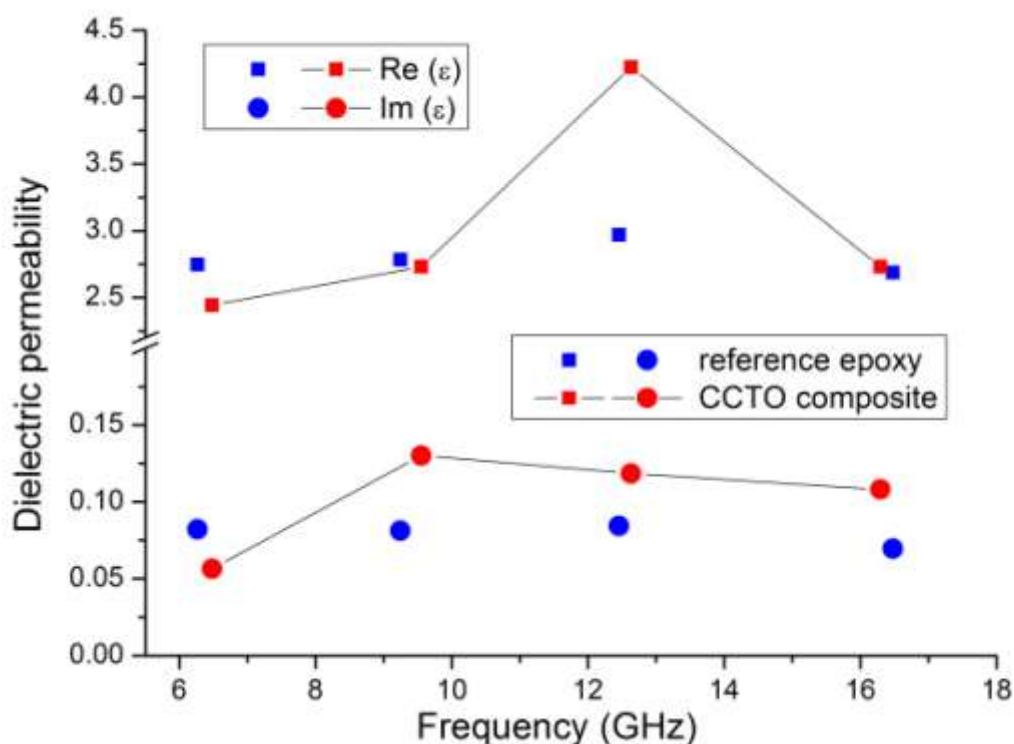


Рис. 6 – Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ССТО-наполненной эпоксидной композиции и образца сравнения (ненаполненной эпоксидной композиции)

Наблюдается возрастание (приблизительно в 1,5 раза) величины действительной части диэлектрической проницаемости относительно образца сравнения при частоте ~12,5 ГГц, а также некоторое возрастание мнимой части в широком диапазоне частот. В целом, изменение относительно образца сравнения невелико, что связано с низкой степенью наполнения. В рамках развития работы, предполагается получение более высоконаполненных образцов, с использованием подобранных

ПАВ-диспергаторов для стабилизации, а также повышение степени дисперсности ССТО-наполнителя при оптимизированных режимах помола.

Выводы

В рамках выполнения проекта РФФИ № **18-03-00371**, получена УНТ-модифицированная нити для FDM-технологии на основе ударопрочного полистирола; ее электронно-микроскопическое исследование свидетельствует о близком к однородному распределении УНТ в матрице полимера.

Продемонстрировано, что FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации, в том числе из нанокompозитной нити УНТ/УПС, с высокими характеристиками размеростабильности и монолитности заполнения детали.

Отработана методика получения ССТО наполнителя и дисперсий субмикронного ССТО в эпоксидной смоле как «дискретной фазы» двуматричного материала. Проведено исследование гранулометрического состава и реологии дисперсий ССТО в эпоксидной смоле; подобраны ПАВ-диспергаторы, обеспечивающие ньютоновскую реологию дисперсий для заполнения пористых темплейтов. Исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость наполненных эпоксидных композиций, при степени наполнении ССТО порядка 4%.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты № 18-03-00371, 14-29-10186. Авторы выражают благодарность П.С. Чижову (МГУ им. М.В. Ломоносова) и С.В. Кондрашову (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов) за плодотворные дискуссии.

Литература

1. Каблов Е.Н. “Аддитивные технологии - доминанта национальной технологической инициативы” // Интеллект и технологии. 2015. №2(11). С. 52–55;
2. Каблов Е.Н. “Настоящее и будущее аддитивных технологий” // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6;
3. M. Schmid, R. Kleijnen, M. Vetterli, K. Wegener “Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts” // Appl. Sci. 2017. 7. P. 462;
4. Dudek P. “FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements” // Archives of Metallurgy and Materials 2013. 58 (4). P. 1415-1418;
5. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. “Термопластичные материалы нового поколения для авиации” // Авиационные материалы и технологии 2017. № S. С. 420-436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-420-436.19, 29 – 33;
6. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. “Полимерная композиция на основе полидодекалактама для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью” // Труды ВИАМ. 2016. №10. С. 09;
7. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. “Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т.60. №1. С. 87–94;
8. J-M. Thomassin, C. Jerome, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur ”Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials” // Mater. Sci. Eng. R. 2013. 74. P. 211–232;

9. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, “Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites” // *Polymer* 2003. 44(19). P.5893–5899;

10. A. Teber, K. Cil, T. Yilmaz, B. Eraslan, D. Uysal, G. Surucu, A.H. Baykal, R. Bansal “Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials” // *Aerospace* 2017, 4, P. 2–19;

11. Z. Wang, L. Wu, J. Zhou, W. Cai, B. Shen, Z. Jiang “Magnetite Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes as a Synergistic Microwave Absorber” // *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, P. 5446–5452;

12. X. Jia, J. Wang, X. Zhu, T. Wang, F. Yang, W. Dong, G. Wang, H Yang, F. Wei “Synthesis of lightweight and flexible composite aerogel of mesoporous iron oxide threaded by carbon nanotubes for microwave absorption” // *J. Alloys. Compd.* 2017. 697, p. 138–146;

13. Y. Du, W. Liu, R. Qiang, Y. Wang, X. Han, J. Ma, P. Xu “Shell Thickness-Dependent Microwave Absorption of Core–Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ Composites” // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. 6. P. 12997–13006;

14. A.S. Andreev, M.A. Kazakova, A.V. Ishchenko, A.G. Selyutin, O.B. Lapina, V.L. Kuznetsov, J-B. d'Espinose de Lacaillerie “Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles” // *Carbon.* 2017. 114. P. 39–49;

15. S.H. Park, P. Theilmann, K. Yang, A.M. Rao, P.R. Bandaru “The influence of coiled nanostructure on the enhancement of dielectric constants and electromagnetic shielding efficiency in polymer composites” // *Appl. Phys. Lett.* 2010. 96. P. 043115;

16. H-T. Chen, W.J. Padilla, J.M.O. Zide, A.C. Gossard, A.J. Taylor, R.D. Averitt “Active terahertz metamaterial devices” // *Nature* 2006. 444. P. 597–600;

17. J. Wang, H. Zhou, J. Zhuang, Q. Liu “Influence of spatial configurations on electromagnetic interference shielding of ordered mesoporous carbon/ordered mesoporous silica/silica composites” // Scientific Reports 2013. 3. P. 3252;

18. О.К. Красильникова, А.С. Погосян, Н.В. Серебрякова, Т.Ю. Гранкина, А.Н. Ходан “Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксида алюминия как темплата” // Физикохимия поверхности и защита материалов 2008. 44. С. 389–394;

19. K. Chizari, M. Arjmand, Z. Liu, U. Sundararaj, D. Therriault “Three-Dimensional Printing of Highly Conductive Polymer Nanocomposites for EMI Shielding Applications” // Mater. Today Commun. 2017. 11, P. 112–118;

20. G. Postiglione, G. Natale, G. Griffini, M. Levi, S. Turri “Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling” // Composites: Part A 2015. 76. P. 110–114;

21. Z.C. Kennedy, J.F. Christ, K.A. Evans, B.W. Arey, L.E. Sweet, M.G. Warner, R.L. Erikson, C.A. Barrett “3D-Printed Poly(vinylidene fluoride) / Carbon Nanotube Composites as a Tuneable, Low-Cost Chemical Vapour Sensing Platform” // Nanoscale 2017. 9. P. 5458–5467;

22. K. Gnanasekaran, T. Heijmans, S. van Bennekom, H. Woldhuis, S. Wijnia, G. de With, H. Friedrich “3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling” // Applied Materials Today 2017. 9. P. 21–28;

23. Каблов Е.Н. “Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33;

24. Каблов Е.Н. «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17;

25. M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight “High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases” // *J. Solid State Chem.* 2000. 151. P. 323–325;

26. H. Kadkhodayan, M. S. Seyed Dorraji, M. H. Rasoulifard, A. R. Amani - Ghadim “Enhanced microwave absorption property of Fe_3O_4 / $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{4-y}\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x, y \leq 1$) / graphene oxide nanocomposites in epoxy vinyl ester resin // *J Mater Sci: Mater Electron.* 2017. 28. P. 12535–12544;

27. A.C. Larson and R.B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)" // Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000);

28. B.H. Toby “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS” // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. 34. P. 210–213;

29. D. Banerjee, T. Nguyen, T-J. Chuang “Mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced polymer composites with varied interphase’s modulus and thickness: a finite element analysis study” // *Comput. Mater. Sci.* 2016. 114. P. 209–218;

30. S.V. Kalinin, J. Shin, G.M. Veith, A.P. Baddorf, M.V. Lobanov, H. Runge, M. Greenblatt “Real space imaging of the microscopic origins of the ultrahigh dielectric constant in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” // *Appl. Phys. Lett.* 2005. 86. P. 102902;

31. L. He, J.B. Neaton, M.H. Cohen, D. Vanderbilt, C.C. Homes “First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” // *Phys. Rev. B.* 2002. 65. P. 214112;

32. W. Slawinski, R. Przenioslo, D. Wardecki, I. Sosnowska, A. Hill, A.N. Fitch, M. Bieringer “Dilemma on the crystal structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” // *Mater. Res. Express* 2014. 1. P. 016306;

33. Krill C.E., Birringer R. “Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis” // *Phil. Mag. A*. 1998. 77. P. 621–640;

34. Young R.A., Sachtivel A. “Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement” // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. 21. P. 416–425.

УДК 51-72

Оценка монокристалличности металлических образцов на основе измерений проводимости в сильных магнитных полях

Мальцев А.Я.¹, д.ф.-м.н.

maltsev@itp.ac.ru

¹*Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН*

Аннотация:

В докладе рассматривается возможность оценки монокристалличности металлов со сложной поверхностью Ферми на основании поведения проводимости в сильных магнитных полях. Обсуждаются случаи различной формы монокристаллической структуры в образце.

Ключевые слова:

поверхность Ферми, гальваномагнитные явления, топологические исследования в теории нормальных металлов.

Поведение проводимости в чистых монокристаллических образцах в присутствии сильного магнитного поля самым существенным образом зависит от особенностей электронного спектра в металле и проявляет довольно нетривиальные свойства в случае сложной геометрии поверхности Ферми металла. В частности, проводимость в пределе сильных магнитных полей определяется, главным образом, геометрией квазиклассических электронных траекторий, возникающих при наложении магнитного поля, и зависящей от формы электронного спектра в металле.

Для описания электронных траекторий в координатном пространстве необходимо при этом обратиться сначала к пространству (квази)импульсов, где, собственно, и определен электронный спектр $\varepsilon(\mathbf{p})$, представляющий собой периодическую функцию в (квази)импульсном пространстве. Периоды функции $\varepsilon(\mathbf{p})$ представляются базисными векторами $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ обратной решетки кристалла, связанными соотношениями

$$\mathbf{a}_1 = 2\pi\hbar \frac{l_2 \times l_3}{(l_1, l_2, l_3)}, \quad \mathbf{a}_2 = 2\pi\hbar \frac{l_3 \times l_1}{(l_1, l_2, l_3)}, \quad \mathbf{a}_3 = 2\pi\hbar \frac{l_1 \times l_2}{(l_1, l_2, l_3)}$$

с базисными векторами прямой решетки. Основную роль в электронных транспортных явлениях играют при этом электронные состояния, находящиеся вблизи уровня Ферми ε_F , и, таким образом, лежащие на двумерной поверхности (Ферми) $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_F$ в пространстве (квази)импульсов. Поверхность Ферми представляет собой периодическую поверхность в (квази)импульсном пространстве с теми же периодами $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, что и закон дисперсии электрона $\varepsilon(\mathbf{p})$.

Как и координатное пространство, пространство (квази)импульсов может быть разделено на элементарные ячейки, заполняющие собой все пространство и переходящие друг в друга при сдвигах на периоды функции $\varepsilon(\mathbf{p})$. В простейшем случае поверхность Ферми металла может представлять собой компактную поверхность (близкую к сферической), заключенную в одной ячейке (и периодически повторяющуюся во всех ячейках). Таковы, в частности, поверхности Ферми большинства металлов первой группы. Электронный спектр таких металлов, как правило, хорошо описывается спектрами, аналогичными спектру свободного электрона, и то же самое можно сказать о поведении транспортных явлений в таких металлах (Рис. 1).

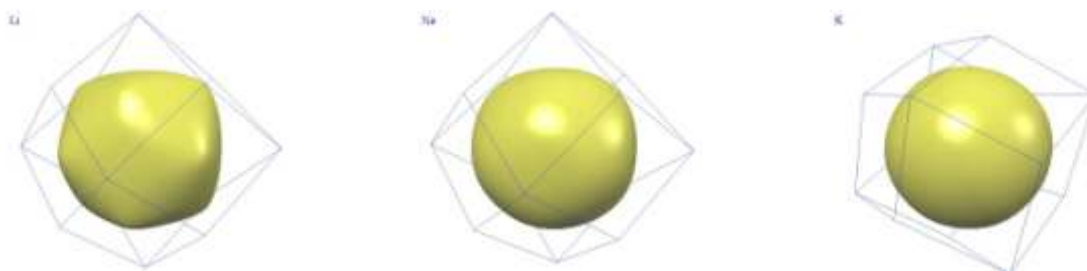


Рис. 1 – Зоны Бриллюэна и поверхности Ферми Li, Na и K, обладающих электронными спектрами, близкими по форме к спектру свободных электронов

Большинство металлов, однако, имеют более сложные поверхности Ферми, и, в частности, многие из них имеют протяженные связные компоненты, проходящие через все пространство (квази)импульсов. Примеры таких поверхностей Ферми показаны на Рис. 2.

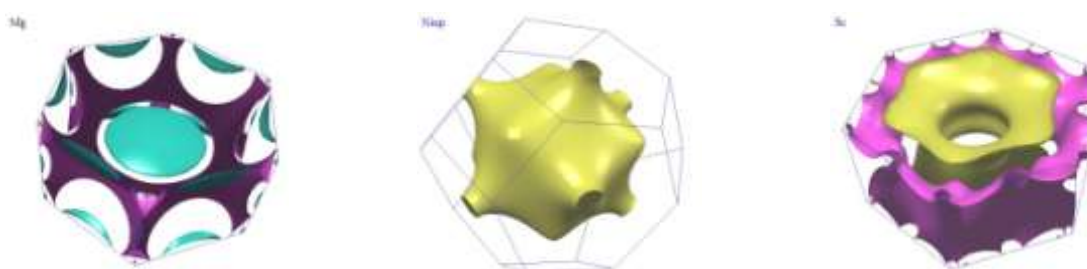


Рис. 2 – Зоны Бриллюэна и поверхности Ферми Mg, Ni и Sc, обладающих довольно сложными электронными спектрами

Более того, для многих металлов поверхность Ферми зависит от их кристаллической модификации, которых в общем случае может быть несколько (Рис. 3).

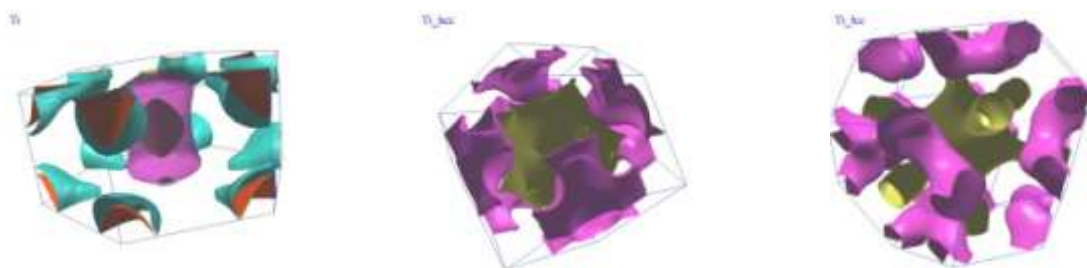


Рис. 3 – Зоны Бриллюэна и поверхности Ферми для α , β и ω модификаций титана

В отсутствии внешних полей электронные состояния описываются значениями (квази)импульса, являющегося постоянной величиной во времени. При включении внешних полей значения (квази)импульса электронов начинают претерпевать изменения, которые могут быть описаны некоторыми траекториями в импульсном пространстве. Описание квазиклассических траекторий в импульсном пространстве при наличии внешнего магнитного поля является при этом довольно простым с аналитической точки зрения, а именно, такие траектории задаются пересечениями плоскостей, ортогональных магнитному полю, с поверхностями постоянной энергии. Как мы уже упоминали, главную роль играют электронные состояния на поверхности Ферми, поэтому основной интерес представляют в действительности траектории, задаваемые пересечениями поверхности Ферми с плоскостями, ортогональными \mathbf{B} . В частности, для простых (сферических) поверхностей Ферми все такие траектории будут замкнутыми в импульсном пространстве и представлять собой плоские окружности на поверхности Ферми.

Можно видеть, однако, что для поверхностей Ферми общей формы описание геометрии таких траекторий в импульсном пространстве представляет собой крайне нетривиальную задачу для произвольных направлений \mathbf{B} . Вместе с тем, как было отмечено в 1950-е годы (см. [1,2,3,4,5,6,7,8]), геометрия квазиклассических траекторий на поверхности Ферми является крайне важной для описания электронных транспортных явлений в сильных магнитных полях. В частности, особый интерес представляют при этом незамкнутые электронные траектории, которые могут иметь разнообразную форму для произвольных периодических поверхностей Ферми.

Задача полной классификации незамкнутых квазиклассических электронных траекторий на произвольной поверхности Ферми в присутствии внешнего магнитного поля была поставлена С.П. Новиковым

в 1980-х годах (см. [9]) и активно исследовалась (в его топологической школе) в последующие десятилетия. Надо сказать, что в определенном смысле эту задачу можно на сегодняшний день считать исследованной довольно детально, хотя ряд довольно глубоких математических вопросов, связанных с этой задачей, активно исследуется и в настоящее время. Мы укажем здесь лишь ряд ключевых, на наш взгляд, публикаций, в которых были сделаны наиболее существенные прорывы в решении данной задачи (см. [10,11,12,13,14]), хотя полный обзор вопросов, обсуждаемых в современной литературе в связи с данной задачей, в действительности гораздо шире. Отметим также, что основные физические следствия, вытекающие из топологического описания разных типов незамкнутых траекторий на сложных поверхностях Ферми, могут быть найдены в работах [15,16,17,18]. Здесь нам понадобятся лишь два утверждения, относящиеся к поведению открытых электронных траекторий, устойчивых по отношению к малым вращениям направления \mathbf{V} . Отметим здесь, что мы называем незамкнутые траектории, возникающие на поверхности Ферми при определенном направлении \mathbf{V} , устойчивыми, если они существуют и обладают аналогичными геометрическими свойствами также и для всех близких направлений \mathbf{V} .

1) Каждая устойчивая незамкнутая электронная траектория в импульсном пространстве лежит в прямой полосе конечной ширины в плоскости, ортогональной \mathbf{V} , проходя ее насквозь (Рис. 4).

2) Все устойчивые незамкнутые траектории при заданном направлении \mathbf{V} имеют одно и то же среднее направление в импульсном пространстве, задаваемое пересечением плоскости, ортогональной \mathbf{V} , и некоторой локально устойчивой целочисленной (т.е. порожденной некоторыми двумя векторами обратной решетки) плоскости Γ .

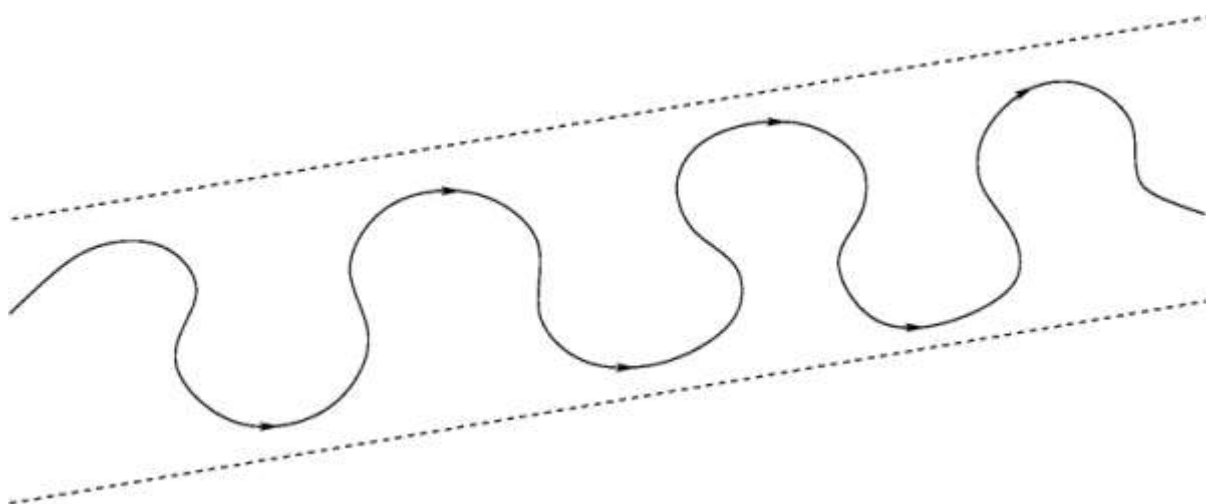


Рис. 4 – Схематический вид устойчивой открытой траектории (в импульсном пространстве) в плоскости, ортогональной **B**

В общем случае на угловой диаграмме (для различных направлений **B**) можно выделить области (Зоны Устойчивости), для которых существуют устойчивые открытые траектории на поверхности Ферми со средними направлениями, определяемыми различными целочисленными плоскостями Γ (Рис. 5).

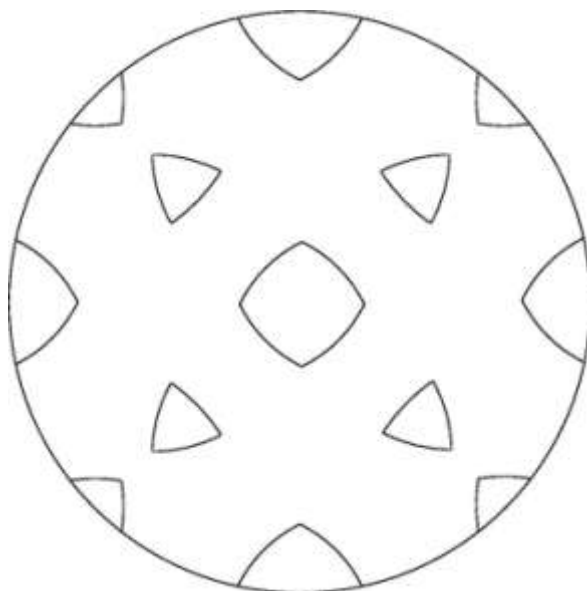


Рис. 5 – Схематический вид Зон Устойчивости в пространстве направлений **B**, соответствующих появлению различных устойчивых семейств открытых траекторий

Квазиклассической динамике значений квазиимпульса в магнитном поле можно сопоставить соответствующую квазиклассическую динамику электронов в координатном пространстве. Форма квазиклассических электронных траекторий в координатном пространстве не совпадает вполне с формой траекторий в импульсном пространстве (в частности, траектории здесь не являются плоскими), но во многом является сходной с ней. Так, в частности, проекции электронных траекторий в координатном пространстве на плоскость, ортогональную \mathbf{B} , подобны соответствующим траекториям в импульсном пространстве, повернутыми на 90° . Как нетрудно видеть, последнее обстоятельство должно приводить к существенному влиянию формы таких траекторий на электронные транспортные явления в присутствии сильного магнитного поля.

Геометрия квазиклассических электронных траекторий становится важной в пределе $\omega_{\text{BT}} \gg 1$, где ω_{B} представляет собой циклотронную частоту для электронов в кристалле, а τ - время свободного пробега. Для достижения указанного предела необходимо предполагать изначально, что кристалл является достаточно чистым и значение магнитного поля достаточно велико. Кроме того, для подавления электрон-фононного (и электрон-электронного) рассеяния в кристалле необходимо также проводить измерения при низких температурах. В классических экспериментах по измерению зависимости проводимости от формы электронных траекторий использовались очень чистые металлические монокристаллы (в то время, как правило, довольно малых размеров) и температуры порядка нескольких кельвинов. Значение магнитного поля колебалось обычно от десятых до нескольких тесла. В теперешнее время обычными для экспериментальной физики стали поля порядка десятков тесла, поэтому требования к чистоте образца могут быть в действительности несколько ослаблены. Отметим также, что измерения

удобнее, конечно, проводить на более крупных образцах при возможности изготовления таковых.

Различие между монокристаллическими и поликристаллическими образцами при измерении проводимости в сильных магнитных полях довольно трудно установить при наличии только замкнутых электронных траекторий на поверхности Ферми. Так, в случае наличия лишь замкнутых траекторий на поверхности Ферми при включении сильных магнитных полей проводимость остается конечной вдоль направления магнитного поля и быстро убывает по всем направлениям в плоскости, ортогональной \mathbf{B} . Для асимптотического поведения проводимости можно при этом использовать формулу

$$\sigma^{ik} \cong \frac{ne^2\tau}{m^*} \begin{pmatrix} (\omega_B\tau)^{-2} & (\omega_B\tau)^{-1} & (\omega_B\tau)^{-1} \\ (\omega_B\tau)^{-1} & (\omega_B\tau)^{-2} & (\omega_B\tau)^{-1} \\ (\omega_B\tau)^{-1} & (\omega_B\tau)^{-1} & * \end{pmatrix} \quad (1)$$

полученную в работе [1] для этого случая (здесь n представляет концентрацию носителей тока, e – заряд электрона, m^* – эффективная масса носителей тока в проводнике, $*$ представляет собой некоторую безразмерную константу порядка 1). Формулу (1) можно при этом использовать в некотором приближении и для поликристаллических образцов, где проводимость ведет себя аналогичным образом при приложении сильного магнитного поля.

Совершенно другая ситуация возникает при возникновении устойчивых открытых траекторий на поверхности Ферми. В этом случае при приложении магнитного поля проводимость монокристаллического образца приобретает сильную анизотропию в плоскости, ортогональной \mathbf{B} , оставаясь конечной вдоль проекции среднего направления открытых траекторий в координатном пространстве на эту плоскость, даже в очень сильных полях. При этом в ортогональном направлении (в плоскости, ортогональной \mathbf{B}) проводимость быстро убывает с увеличением величины

магнитного поля и становится исчезающе малой в сильных магнитных полях. Так, например, в случае, когда открытые траектории являются периодическими, для описания асимптотического поведения тензора проводимости можно пользоваться формулой

$$\sigma^{ik} \cong \frac{ne^2\tau}{m^*} \begin{pmatrix} (\omega_B\tau)^{-2} & (\omega_B\tau)^{-1} & (\omega_B\tau)^{-1} \\ (\omega_B\tau)^{-1} & * & * \\ (\omega_B\tau)^{-1} & * & * \end{pmatrix} \quad (2)$$

предложенной в работе [1]. В формуле (2) мы предполагаем при этом, что ось x выбрана вдоль среднего направления открытых траекторий в импульсном пространстве (и ортогональна их среднему направлению в координатном пространстве). Для устойчивых открытых траекторий более общей формы (непериодических) асимптотическое поведение проводимости в сильных магнитных полях также обладает аналогичной анизотропией, хотя, вообще говоря, имеет несколько более сложный вид, чем для чисто периодических траекторий (см. [19]).

Совершенно другая ситуация возникает здесь для поликристаллических образцов, где проводимость, конечно, должна обладать изотропными свойствами в плоскости, ортогональной \mathbf{B} , в сколь угодно сильных магнитных полях. Здесь проводимость также остается конечной вдоль направления \mathbf{B} и убывает (несколько медленнее, чем в случае наличия только замкнутых траекторий) или стремится к конечному (но заметно меньшему, чем в отсутствии поля) значению по всем направлениям в плоскости, ортогональной \mathbf{B} (см. напр. [20,21]). Как следствие этого, монокристаллический образец здесь легко отличим от поликристалла при измерении проводимости в сильном магнитном поле (правильно подобранного направления).

Отметим здесь, что, наряду с исследованием проводимости при наличии устойчивых открытых траекторий на поверхности Ферми, важную роль могут играть также аналогичные исследования при появлении

частично устойчивых периодических открытых траекторий. Поведение проводимости обладает здесь теми же особенностями, что и при наличии устойчивых открытых траекторий, с той лишь разницей, что для монокристаллических образцов описанное выше нетривиальное поведение наблюдается лишь для специально подобранных направлений \mathbf{V} , а не для целых областей таких направлений на угловой диаграмме. Исследования частично устойчивых открытых траекторий становятся особенно важными, когда, в силу геометрии поверхности Ферми, устойчивые открытые траектории на ней не появляются (примером такой поверхности Ферми может служить поверхность Ферми α – модификации титана, показанная на Рис. 3).

Сопоставление данных измерений проводимости в сильном магнитном поле с формой тензора проводимости является довольно элементарным в монокристаллических образцах простой формы и малых размеров. Для (идеальных) монокристаллов сложной формы и сравнительно больших размеров задача нахождения сопротивления между произвольными контрольными точками на поверхности образца при заданной форме тензора проводимости требует математического исследования, которое нетрудно провести с любой необходимой точностью с помощью численных методов. Таким образом, задача проверки идеальных монокристаллов (на наличие дефектов) может быть, в действительности, легко решена с помощью описываемых методов.

Описываемые методы, однако, могут применяться и в более общем случае, именно, при неизвестной точной структуре металлического образца. В частности, описываемые методы могут быть использованы при частично монокристаллической структуре образцов, когда монокристаллическая составляющая (дендритного типа) пронизывает весь образец, сохраняя при этом ориентацию своей кристаллической решетки на протяжении всей своей структуры. Если говорить при этом о задаче

определения структуры (геометрии) монокристаллической составляющей по анализу проводимости в большом числе контрольных точек измерения, то по сравнению с задачей, упомянутой выше, такие задачи являются заметно более сложными математически (класс обратных задач) и требуют обычно заметно большей вычислительной работы. Сравнительно нетрудно при этом, однако, поддаются анализу некоторые сравнительно общие параметры таких структур (общая доля монокристаллической составляющей, перколяционные параметры и т.п.). В общем случае для анализа такого типа задач необходимо, видимо, создание специального программного обеспечения для автоматической обработки большого количества данных с удобной формой представления результатов (возможно, видимо, также использование нейросетевых алгоритмов).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-11-00316).

Литература

1. И.М. Лифшиц, М.Я. Азбель, М.И. Каганов., К теории гальваномагнитных явлений в металлах., ЖЭТФ, т. 31, вып. 1 (7), 63 (1956).
2. И.М. Лифшиц, В.Г. Песчанский., Гальваномагнитные характеристики металлов с открытыми поверхностями Ферми. I., ЖЭТФ, т. 35, вып. 5 (11), 1251-1264 (1958).
3. И.М. Лифшиц, В.Г. Песчанский., Гальваномагнитные характеристики металлов с открытыми поверхностями Ферми. II., ЖЭТФ, т. 38, вып. 1, 188-193 (1960).
4. И.М. Лифшиц, М.И. Каганов., Некоторые вопросы электронной теории металлов. I. Классическая и квантовая механика электронов в металлах., Успехи физических наук, т. 69, вып. 3, 419-458 (1959).

5. И.М. Лифшиц, М.И. Каганов., Некоторые вопросы электронной теории металлов. II. Статистическая механика и термодинамика электронов в металлах., Успехи физических наук, т. 78, вып. 3, 411-461 (1962).

6. И.М. Лифшиц, М.И. Каганов., Некоторые вопросы электронной теории металлов. III. Кинетические свойства электронов в металле., Успехи физических наук, т. 87, вып. 3, 389-469 (1965).

7. И.М. Лифшиц, М.Я. Азбель, М.И. Каганов., Электронная теория металлов, М.: Наука 1971.

8. M.I. Kaganov, V.G. Peschansky., Galvano-magnetic phenomena today and forty years ago., Physics Reports 372, 445-487 (2002).

9. С.П. Новиков., Гамильтонов формализм и многозначный аналог теории Морса., Успехи мат. наук, т. 37, вып. 5, 3-49 (1982).

10. А.В. Зорич., Проблема Новикова о полуклассическом движении электрона в однородном магнитном поле, близком к рациональному., Успехи мат. наук, т. 39, вып. 5, 235-236 (1984).

11. И.А. Дынников., Доказательство гипотезы С.П. Новикова для случая малых возмущений рациональных магнитных полей., Успехи мат. наук, т. 47, вып. 3(285), 161-162 (1992).

12. И.А. Дынников., Доказательство гипотезы С.П. Новикова о полуклассическом движении электрона., Математические заметки, т. 53, вып. 5, 57-68 (1993).

13. I.A. Dynnikov., Semiclassical motion of the electron. A proof of the Novikov conjecture in general position and counterexamples., Solitons, geometry, and topology: on the crossroad, Amer. Math. Soc. Transl. Ser. 2, 179, Amer. Math. Soc., Providence, RI, 1997, 45-73.

14. И.А. Дынников., Геометрия зон устойчивости в проблеме Новикова о полуклассическом движении электрона, Успехи математических наук, т. 54, вып. 1, 21-60 (1999).

15. С.П. Новиков, А.Я. Мальцев., Топологические квантовые характеристики, наблюдаемые при исследовании проводимости в нормальных металлах., Письма в ЖЭТФ, т. 63, вып. 10, 809-813 (1996).

16. С.П. Новиков, А.Я. Мальцев., Топологические явления в нормальных металлах., Успехи Физических Наук, т. 168, вып. 3, 249-258 (1998).

17. A.Ya. Maltsev, S.P. Novikov., Quasiperiodic functions and Dynamical Systems in Quantum Solid State Physics., Bulletin of Braz. Math. Society, New Series 34:1, 171-210 (2003).

18. A.Ya. Maltsev, S.P. Novikov., Dynamical Systems, Topology and Conductivity in Normal Metals in strong magnetic fields., Journal of Statistical Physics 115:(1-2), 31-46 (2004).

19. А.Я. Мальцев., Об аналитических свойствах магнитопроводимости при наличии устойчивых открытых электронных траекторий на сложной поверхности Ферми., ЖЭТФ, т. 151, вып. 5, 944-973 (2017).

20. Ю.А. Дрейзин, А.М. Дыхне., Аномальная проводимость неоднородных сред в сильном магнитном поле., ЖЭТФ, т. 63, вып. 1 (7), 242-260 (1972).

21. Ю.А. Дрейзин, А.М. Дыхне., Качественная теория эффективной проводимости поликристаллов., ЖЭТФ, т. 84, вып. 5, 1756-1760 (1983).

УДК 623.486: 621.373.8: 669.721.5

Исследование возможности практического применения волоконных технологических лазеров в задачах ремонтного восстановления деталей авиационной техники

Никитин А.И.^{1,2}; Кульчин Ю.Н.², д.ф.-м.н., Гнеденков С.В.³, д.х.н.;
Иванов М.Н.¹, к.ф.-м.н.; Ионов А.А.¹, д.ф.-м.н.; Машталяр Д. В.³, к.т.н.;
Пивоваров Д.С.²; Синебрюхов С.Л.³, д.х.н.; Субботин Е.П.², к.ф.-м.н.;
Шпаков А.В.¹; Яцко Д.С.²

anikitin@iacp.dvo.ru

¹*Открытое акционерное общество "322 Авиационный ремонтный завод" (ОАО «322 АРЗ»)*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИАПУ ДВО РАН)*

³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)*

Аннотация:

На основании проведенных исследований, показано, что внедрение промышленных лазерных технологий в процессы выполнения работ по восстановлению летной годности воздушных судов позволит авиационным сервисным центрам расширить технологическую базу современной металлообработки при решении оперативных задач ремонта.

Ключевые слова:

авиаремонт, лазерная сварка, плазменное электролитическое окисление, магний, алюминий, сталь.

Введение

По ряду сложившихся объективных причин одной из проблем авиаремонтных предприятий является восстановление литых деталей из магниевых, алюминиевых сплавов и коррозионностойкой высокопрочной стали. Их номенклатура исчисляется тысячами единиц. Характер повреждений таких деталей в процессе эксплуатации авиационной техники, как правило, у всех одинаков – механические трещины и коррозионные повреждения корпуса. В настоящее время, в соответствии с действующими нормативными документами, регламентирующими техническое обслуживание и ремонт летательных аппаратов, литые детали из магниевых, алюминиевых сплавов и коррозионностойкой высокопрочной стали, имеющие дефекты и повреждения корпусов относятся к категории «неисправных» и подлежат замене. Причиной принятия такого решения является отсутствие технологий металлообработки, позволяющих восстанавливать изделия авиационной техники из материалов МЛ-5, АК4-1Ч, ВЛ-3 методом сварки и наплавки. В Приморском крае расположено единственное на Дальнем Востоке предприятие – ОАО «322 Авиационный ремонтный завод», которое занимается ремонтом авиационной техники для нужд Министерства обороны Российской Федерации в рамках государственного оборонного заказа. ФГБУН Институтом автоматики и процессов управления ДВО РАН (ИАПУ ДВО РАН) совместно с ОАО «322 АРЗ» и ФГБУН Институт химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН) выполнен цикл комплексных исследований в рамках НИР «Лазерная сварка и лазерная порошковая наплавка сплавов на основе магния, алюминия и коррозионностойкой

высокопрочной стали». Для этого в ИАПУ ДВО РАН была также создана совместно с ОАО «322 АРЗ» «Совместная отраслевая лаборатория лазерных технологий», в которой выполнены работы по исследованию возможности практического применения волоконных технологических лазеров высокой мощности [1] в задачах оперативного ремонтного восстановления деталей авиационной техники ранее не подлежащих ремонту.

Материалы и методы исследований

В качестве материалов для исследования выбраны следующие металлы. Литейный магниевый сплав МЛ5 системы Mg-Al-Zn [2], по составу соответствует ГОСТ 2856-79. Алюминиевый сплав марки АК4-1Ч системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni, по составу соответствующий требованиям ОСТ1 90117-83. Коррозионностойкая высокопрочная сталь 08X14H5M2ДЛ (ВНЛ-3), по составу соответствующая требованиям ОСТ1 90090-79.

Для лазерной порошковой наплавки использовался порошок чистого магния МПФ-1 ГОСТ 6001-79. Физико-химические свойства и химический состав МПФ-1 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства магниевого порошка

Дисперсность		Плотность (г/см ³)	Химический состав (мас. %)			
Размер гранул (мкм)	Массовая доля (%)		Mg	Fe	Cl	H ₂ O
> 160	< 0.3	0.45–0.49	99	0.05	0.005	0.1
100–160	5–10					
80–100	18–48					
56–80	25–50					
< 56	12–28					

Порошок магния имеет размер частиц от 8 до 160 мкм, тогда как большая часть массы содержится в зернах диаметром 56–80 мкм. Частицы порошка имеют неправильную, несферическую форму (рисунок 1).



Рис. 1 – Увеличенное изображение порошкового материала – чистого магния, используемого для лазерной порошковой наплавки

Объектом проведенных исследований являлись технологические операции «лазерной сварки» и «лазерной порошковой наплавки», выполняемые в автоматическом режиме с использованием лабораторного роботизированного технологического комплекса лазерной сварки и порошковой наплавки, в составе:

- 1) промышленный робот KUKA KR 30 HA;
- 2) волоконный лазер ЛС–1–К;
- 3) оптическая головка сварочная IPGP FLW–D50 (рисунок 2) укомплектованная коаксиальным соплом (кольцевой поток) и соплом 4–х сторонней подачи порошка (модуль 4W - PRECITEC);
- 4) порошковый питатель ПП–7103 (Плазмаавтоматика);
- 5) изолированная камера (рисунок 3);
- 6) соответствующее программное обеспечение робота-манипулятора и волоконного лазера.

а

б



Рис. 2 – Внешний вид лабораторного роботизированного технологического комплекса «лазерной сварки» и «лазерной порошковой наплавки»
а – промышленный робот KUKA KR 30 HA, волоконный лазер ЛС-1-К, оптическая головка сварочная IPGP FLW-D50, б – металлографический микроскопе МЕТАМ ЛВ-41 и микротвёрдомер ПМТ-3М

Изолированная камера предназначена для работы с пожароопасными материалами и обеспечивает создание регулируемой защитной среды из технологических инертных газов и их смесей. На рисунке 3 верхняя крышка камеры не представлена.

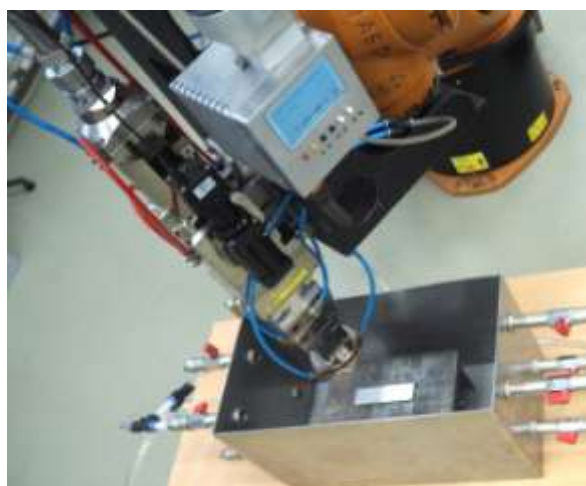


Рис. 3 – Внешний вид изолированной камеры и порошкового питателя ПП-7103 предназначенных для выполнения технологической операции «лазерной порошковой наплавки»

По завершению операции лазерной сварки пластин из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч выполнялась их термическая обработка путем

закалки с последующим искусственным старением. Для этого использовались: сушильный шкаф SNOL 67/350 и муфельная печь SNOL 4/1300.

Поскольку проблемы коррозии и антикоррозионной защиты авиационной техники являются актуальными, в процессе экспериментальных исследований применялась технология плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) наплавленной поверхности на деталях из магниевых сплавов. ПЭО формировалось в силикатно-фторидном электролите ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 15 г/л; NaF – 5 г/л) на установке, оснащенной автоматизированной системой управления и контроля, а также соответствующим программным обеспечением. В качестве источника тока использовался реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 номинальной мощностью 29 кВт, работающий от трехфазной сети 380 В, 50 Гц.

Электрохимические измерения ПЭО-покрытий проводили с помощью электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе хлорида натрия.

Микроструктура сварного соединения исследована на оптическом металлографическом микроскопе МЕТАМ ЛВ–41. Измерения микротвердости металлов выполнены на микротвёрдомере ПМТ–3М (рисунок 2б), с использованием программного обеспечения «ММС Микротвердость», в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Рентгеновский контроль проводили с использованием рентгеновского аппарата РАП-220-5 в соответствии с ОСТ1 90427 и производственной инструкцией ПИ 1.2.226-2008.

Результаты исследований

Лазерная сварка конструкций из магниевого сплава МЛ5.

Лазерная обработка магниевого сплава имеет свои характерные особенности, связанные с оптическими и теплофизическими характеристиками процесса: низкая поглощательная способность магния для лазерного излучения длиной волны 1,07 мкм, большая теплопроводность и склонность металла к воспламенению при нагреве. В связи с этим, на практике лазерная сварка сплава МЛ5 требует особых условий обработки в защитной газовой среде с соблюдением специальных требований безопасности [3–6].

Руководствуясь ранее полученными результатами лазерной обработки конструкционных материалов [7–11], в том числе и МЛ5, проведены исследования возможности использования мощного лазерного излучения для сварки сплава на основе магния.

Информация о параметрах лазерного излучения и защитной среды, для сварки пластин толщиной не более 4.0 мм представлена в таблице № 2.

Таблица 2

Параметры технологической операции лазерной сварки сплава МЛ5

P_L мощность лазерного излучения (Вт)	V скорость перемещения лазерного пучка (мм/с)	h высота от края лазерной головы до обрабатываемой поверхности (мм)	Положение фокуса лазерного излучения относительно поверхности детали (+ - ниже фокуса ЛИ – - выше фокуса ЛИ) (мм)	Параметры защитной среды Гелий		Параметры защитного газа Гелий	
				P давление защитного газа (МПа)	Расход газа (л/мин)	P давление защитного газа (МПа)	Расход газа (л/мин)
850 - 700	7	5	+5	0,4	5	0,4	40

Примечание:

Значение мощности лазерного излучения P_L плавно изменялось в процессе формирования сварного шва от 850 до 700 Вт.

С целью выявления поверхностных и внутренних дефектов сварного шва проводился рентгенографический контроль (рисунок 4).

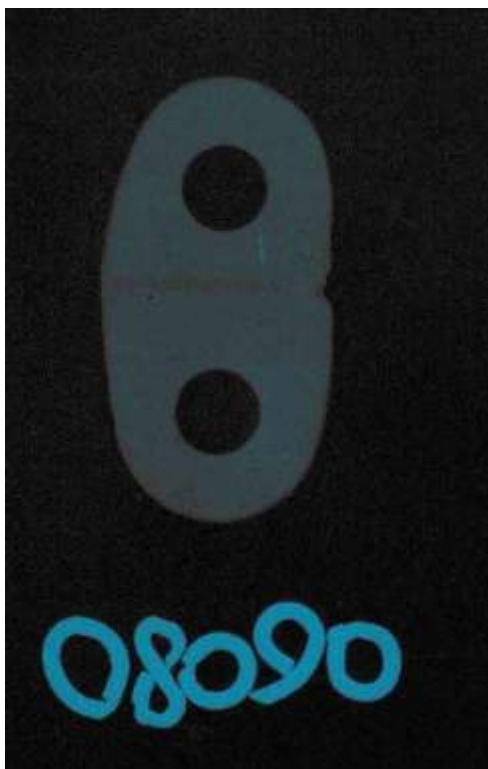


Рис. 4 – Рентгеновский снимок сварного шва

Как было установлено в ходе экспериментов, значительных газовых пор и микротрещин в образцах на полученных снимках не обнаруживается.

Для определения механических свойств сварного соединения из магниевого сплава МЛ5 проводились микромеханическое испытание образца – «стыкового сварного соединения без раздела кромок», методом исследования микротвердости.

Исследовались: основной металл (сплав МЛ5), зона термического влияния (ЗТВ) и металл шва, образованный переплавленным основным металлом.

Результаты распределения микротвердости материала МЛ5 полученные с применением программы анализа микротвердости представлены в таблице 3.

Микротвёрдость трех характерных зон сварного соединения сплава МЛ5 полученного методом лазерной сварки (HV)

Зоны сварного соединения	Металл сварного шва	ЗТВ	Основной металл
Среднее значение микротвёрдости	127,1±1,9	72,1±1,1	73,3±1,3

Полученные в целом положительные результаты выполнения технологической операции лазерной сварки сплава МЛ5 позволили выполнить восстановление неисправной деталей «кронштейн самолета СУ-25, чертежный номер 81.5102.0385.001» (рисунок 5).



Рис. 5 – Внешний вид кронштейна самолета СУ-25 81.5102.0385.001 до и после ремонтного восстановления методом лазерной сварки: а – при поступлении в ремонт (1 – место излома проушины), б – после лазерной сварки, в – после механической обработки и последующей покраски

Лазерная порошковая наплавка магниевого сплава МЛ5.

В процессе проведения исследовательских работ по лазерной порошковой наплавке магниевого сплава МЛ5 была проанализирована динамика движения газопорошковой смеси и определены параметры зоны взаимодействия сфокусированного лазерного излучения с магниевым порошком МПФ–1. На рисунке 6 представлены варианты истечения газопорошковой смеси (ГПС) из коаксиального сопла и сопла 4–х сторонней подачи ГПС в рабочую зону при давлении транспортного газа $0,15 \pm 0,03$ МПа и его расходе $6,5 \pm 0,5$ л/мин.

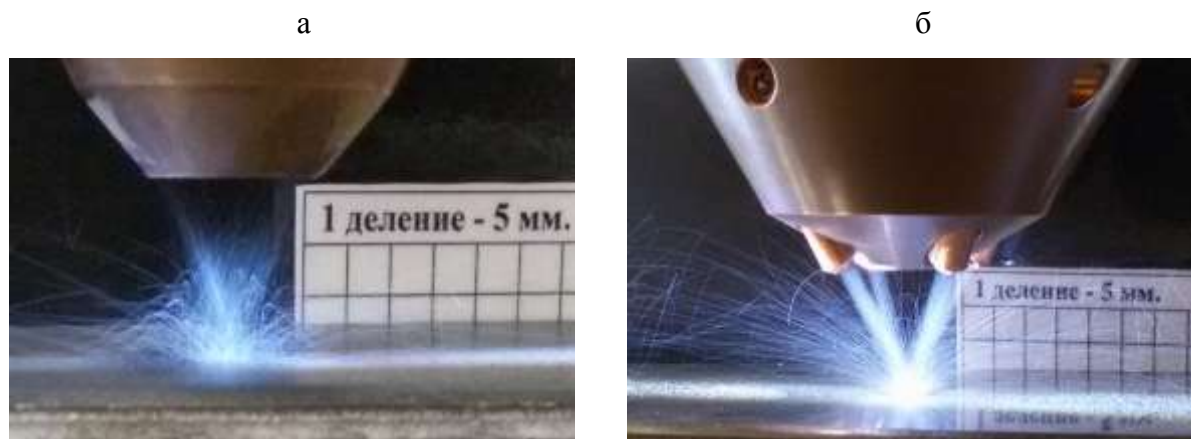


Рис. 6 – Варианты динамики газопорошковой смеси
а – коаксиальное сопло (кольцевой поток);
б – сопло с 4–х сторонней подачей порошка (модуль 4W)

Используя систему высокоскоростной съемки Photron FastCam Multi Camera Head HS-01 type 750K-M, в процессе экспериментального исследования определена область взаимодействия газопорошковой смеси со сфокусированным лазерным пучком (рисунок 7).

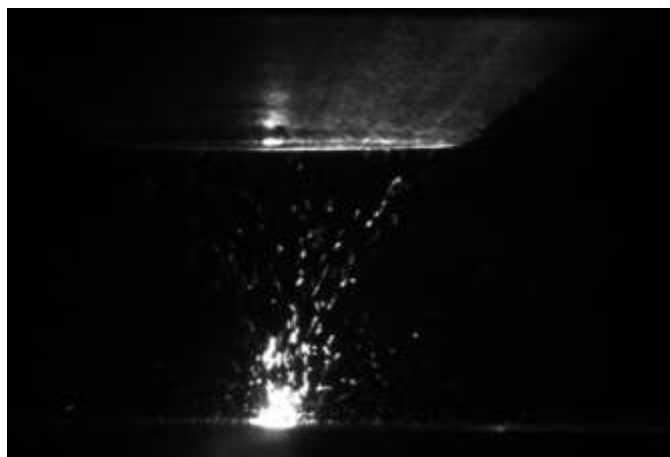


Рис. 7 – Область взаимодействия сфокусированного лазерного пучка с газопорошковой смесью. Кадр высокоскоростной съемки

Экспериментально определено рабочее расстояние H_1 от среза сопла до обрабатываемой поверхности (области максимальной концентрации ГПС): $H_1 = 14,0 \pm 0,5$ мм. Диаметр разлета 70% массы порошкового материала составляет 12,0 мм, не более. С учетом полученных результатов

проведены экспериментальные исследования процесса формирования объемных образцов из порошка чистого магния на подложке из сплава МЛ5. Используя разработанные программные продукты синхронного движения робота–манипулятора, подачи защитного газа, газопорошковой смеси и активации лазерного излучения получена объемная фигура в форме параллелепипеда: 45×15×4.5 мм (рисунок 8).



Рис. 8 – Внешний вид объемного образца, полученного методом лазерной порошковой наплавки из порошка чистого магния
Особенности структуро- и формообразования объемного образца (рисунок 8).

Физическая структура образца состоит из 18 последовательно наплавленных слоев.

Лазерная порошковая наплавка первого слоя (наплавка порошка магния на основу – сплав МЛ5) выполнялась с использованием сопла с 4-х сторонней подачей порошка (рисунок 6б) при мощности непрерывного лазерного излучения 350 Вт.

С учетом теплофизических характеристик обрабатываемого материала, формирование последующих 17-ти слоев, выполнялось при мощности непрерывного лазерного излучения 310 Вт.

Перекрытие наплавленных валиков в одном слое не более 5 %.

Перекрытие наплавленных валиков между слоями не более 50 %.

Полученная микроструктура характеризуется довольно мелким зерном из-за быстрого затвердевания, что приводит к высокой относительной плотности наплавленного материала (таблица 4).

Таблица 4

Характеристика плотности и пористости образцов, изготовленных из магниевого порошка МПФ–1 методом лазерной порошковой наплавки

Материал	Пористость %	Плотность г/см ³	Относительная плотность %
Наплавленный слой	6	1.622	93.3
МЛ5	0	1.738	100

Метод плазменного электролитического оксидирования один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки изделий из металлов и сплавов, получивших в последнее время широкое распространение в различных отраслях промышленности для формирования многофункциональных износостойких и коррозионностойких, диэлектрических и термостойких керамико-подобных покрытий [12-14]. Антикоррозионные свойства образцов с покрытиями изучались методами потенциодинамической поляризации (рисунок 9).

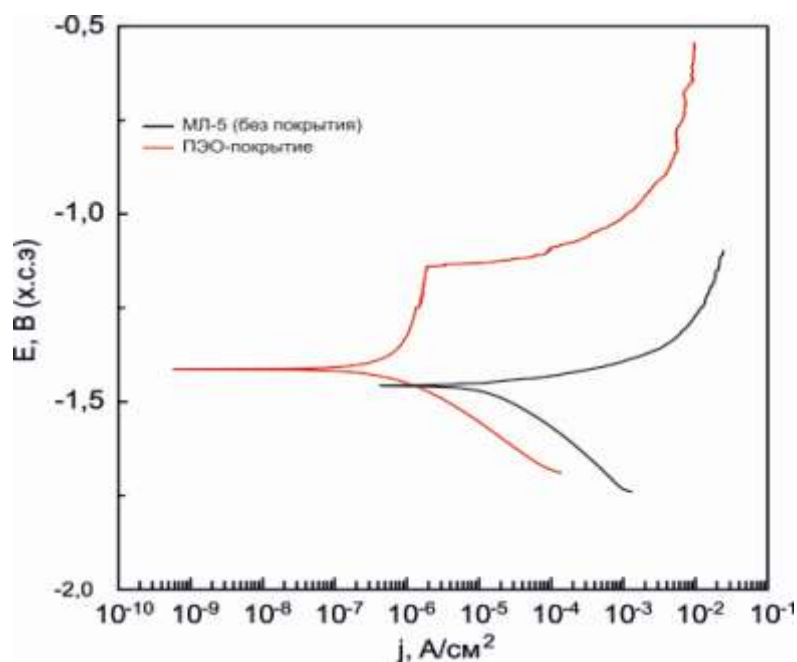


Рис. 9 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м NaCl для сплава МЛ-5 без покрытия и сварного шва с ПЭО-покрытием

Скорость развертки потенциодинамических измерений составляла 1 мВ/с. По результатам электрохимических исследований были сделаны выводы о положительном влиянии формирования гетерооксидного ПЭО-слоя на защитные свойства изделия. Вид поляризационных кривых, представленных на рисунке 9 и значения рассчитанных из этих кривых электрохимических характеристик (таблица 5) наглядно свидетельствуют об улучшении антикоррозионных свойств образцов с покрытиями на поверхности по сравнению с необработанной поверхностью сплава МЛ-5.

Таблица 5

Электрохимические параметры образцов из магния с различными видами поверхностной обработки

Вид поверхностной обработки	E_k , В, х.с.э.	j_k , А см ⁻²	R_p , Ом см ²
МЛ-5 без покрытия	-1,4617	$3,5 \cdot 10^{-5}$	743
ПЭО-покрытие	-1,412	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^3$

Наблюдаемое снижение токов после поверхностной обработки наплавленного материала на 2 порядка свидетельствует о значительном увеличении защитных антикоррозионных свойств поверхности магниевого сплава после ПЭО.

В настоящее время проводятся исследования в объеме НИОКР [10], направленные на повышение более качественной структуры наплавленного материала:

- 1) получение порошкового материала сферической формы;
- 2) исследование способов уменьшения градиента температуры в области взаимодействия газопорошковой смеси, сфокусированного лазерного пучка и материала основы;
- 3) исследование способов горизонтальной подачи газопорошковой смеси в ванну расплава и т.д.

Лазерная сварка изделий из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч.

В России при изготовлении авиационной техники успешно используются упрочняемые термической обработкой высокопрочные сплавы системы AL-Cu-Mg-Fe-Ni. Они являются конструкционным материалом для силовых деталей самолетов (обшивка, силовой набор элементов фюзеляжа и крыла). На практике, перед авиационными сервисными центрами, оказывающими поддержку по системе 24/365 на глобальном уровне, не редко возникают задачи оперативного ремонтного восстановления изделий из сплава АК4-1Ч методом сварки, хотя для указанного материала сварка плавлением не рекомендуется [15, 16].

Руководством ОАО «322 АРЗ» была поставлена научно-практическая задача коллективу «Совместной отраслевой лаборатории лазерных технологий» провести экспериментальные исследования возможности выполнения технологической операции (ТО) лазерной сварки пластин изготовленных из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч.

Исследования проведены с применением лазерного, робототехнического и вспомогательного оборудования, используемого для лазерной обработки сплава МЛ-5. Тип выполняемого лазерного сварного соединения – стыковое, без раздела кромок (без скоса кромок), двусторонне в среде инертного газа «Гелий». Защитный газ подавался коаксиально лазерному пучку, а так же снизу сварного соединения.

Информация о параметрах лазерного излучения и способах формирования защитной газовой среды представлена в таблице 6.

Таблица 6

Параметры выполнения технологической операции лазерной сварки алюминиевого сплава АК4-1Ч Т1 для пластин толщиной 4,5 ÷ 4,7 мм

Сварной шов	P_L мощность лазерного излучения (Вт)	V скорость перемещения лазерного пучка (мм/с)	h высота от края лазерной головы до обрабатываемой поверхности (мм)	Параметры защитной среды в нижней части сварного шва Гелий		Параметры защитной среды в верхней части сварного шва Гелий	
				P давление защитного газа (МПа)	Расход газа (л/мин)	P давление защитного газа (МПа)	Расход газа (л/мин)
Верхний	1039	20	7	0,4	2	0,4	15
Нижний	950	20	7	0,4	2	0,4	15

Примечание:

- 1) Диаметр фокусного пятна лазерного пучка на обрабатываемой поверхности $0,2 \pm 0,05$ мм.
- 2) Плотность мощности лазерного излучения при выполнении верхнего сварного шва $W_1 = 14700$ Вт/мм².
- 3) Плотность мощности лазерного излучения при выполнении нижнего сварного шва $W_2 = 13400$ Вт/мм².

На рисунке 10 представлен образец № 5 из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч Т1 после выполнения технологической операции лазерной сварки с 2-х сторон.

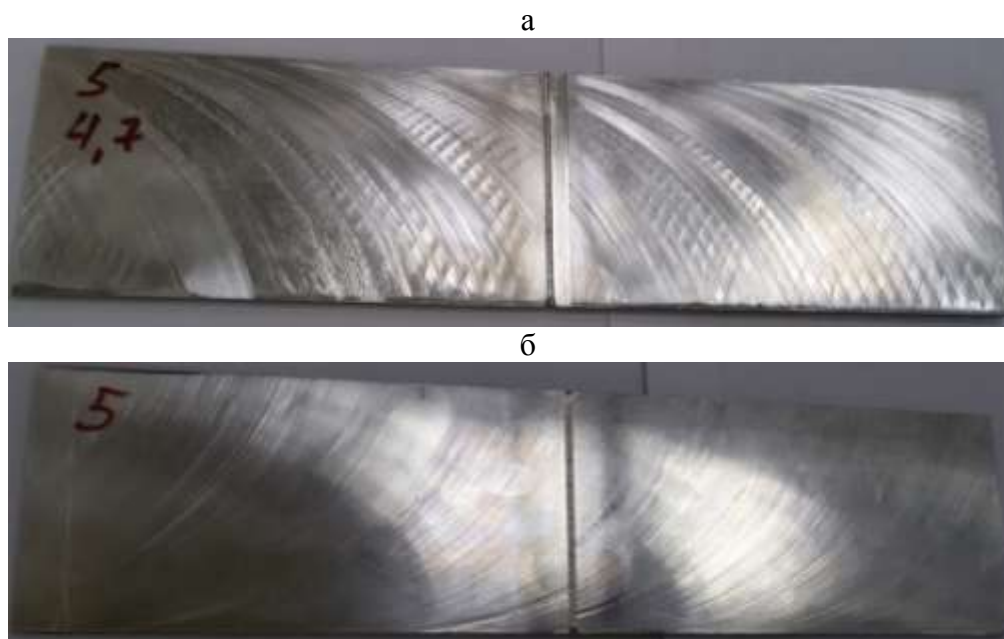


Рис. 10 – Внешний вид образца № 5 из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч Т1 после процесса лазерной сварки с 2-х сторон:
а – верхний сварной шов; б – нижний сварной шов

После выполнения ТО лазерной сварки производилась закалка образцов при температуре 530°C в течение 20 минут, с последующим охлаждением в воде при температуре 35÷40°C. После закалки образцы подвергались искусственному старению при температуре 200°C в течение 7 часов с последующим охлаждением на воздухе при комнатной температуре.

Результаты определения микротвёрдости сварного соединения и материала основы приведены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты измерения микротвёрдости в сечении сварного соединения пластин из алюминиевого сплава АК4-1Ч Т1 полученного методом лазерной сварки и последующей термической обработки

№ п/п	Область исследования	Значение микротвёрдости (HV)
1	Сварное соединение	116,4
2	Сварное соединение	122,9
3	Сварное соединение	123,3
Среднее значение		120±3,2
4	Основной металл	131,5
5	Основной металл	126,0
6	Основной металл	136,0
Среднее значение		131,2

После термической обработки микротвёрдость основного материала и материала сварного шва значительно не отличаются, однако, значение микротвёрдости основного материала – алюминиевого сплава АК4–1Ч Т1, несколько выше.

После проведения термической обработки микроструктура металла в зоне сварного соединения изучалась оптическим методом с помощью металлографического микроскопа МЕТАМ ЛВ41 при увеличении 100-500 крат (рисунок 11).



Рис. 11 – Оптическое изображение микроструктуры в переходной области между материалом сварного шва (слева) и основой (справа) – алюминиевым сплавом АК4–1Ч

Как видно из рисунка, интерметаллиды сварного шва значительно меньше, чем интерметаллиды основного металла, что также является особенностью технологической операции лазерной сварки. Тем не менее, подобное различие в микроструктуре не должно повлиять на равномерность распределения механических свойств в металле.

Лазерная сварка изделий из коррозионностойкой высокопрочной стали 08X14H5M2ДЛ (ВНЛ-3).

Исследования проводились с целью определения возможности использования лазерного излучения высокой мощности для заваривания трещин в корпусах деталей сложной геометрической формы

изготовленных методом точного литья из сплава ВНЛ-3. Работы проводились в три этапа. На первом – определены режимы лазерной сварки образцов 45×25×4 мм из сплава ВНЛ-3 (таблица 8).

Таблица 8

Параметры выполнения технологической операции лазерной сварки сплава ВНЛ-3 для пластин толщиной 4,0 мм

Мощность лазерного излучения (Вт)	Скорость перемещения лазерного пучка (мм/с)	Высота от края лазерной головы до наплавляемой подложки (мм)	Параметры защитного газа (Аргон)	
			Давление защитного газа (МПа)	Расход газа (л/мин)
1000	1	10	0,35	50

На втором этапе проведены исследования механических свойств сварного шва. Результаты – положительные.

На третьем этапе – методами неразрушающего контроля (капиллярный и магнитопорошковый) выявлены дефекты корпуса неисправной детали – «кронштейн № 81.0318.1001.900 навески ООШ» (рисунок 12).



Рис. 12 – Внешний вид кронштейна № 81.0318.1001.900 навески ООШ

С учетом результатов, полученных в ходе исследований процесса лазерной сварки сплава ВНЛ-3, на завершающем этапе выполнена заварка трещины в корпусе кронштейна навески ООШ.

Результаты исследований, представленные в разделе «Лазерная сварка изделий из алюминиевого сплава марки АК4-1Ч», выполнены при финансовой поддержке программы «Дальний Восток» 2018–2020 номер проекта № 18-5-005. Результаты исследований, представленные в разделе «Лазерная сварка конструкций из магниевого сплава МЛ5», выполнены при финансовой поддержке программы «Дальний Восток» 2018–2020 номер проекта № 18-5-055.

Выводы

Научно-практическая деятельность авиаремонтного предприятия ОАО «322 АРЗ» организованная совместно с ИАПУ ДВО РАН и ИХ ДВО РАН использующих результаты, полученные в рамках проводимых фундаментальных исследований, показала, что в процессах оперативного восстановления деталей авиационной техники ранее не подлежащих ремонту целесообразно использовать прогрессивные технологии лазерной сварки алюминиевых, магниевых сплавов и высокопрочных сталей. Предложенные новые технические решения по устранению трещин и коррозионных повреждений в корпусах литых деталей сложной геометрической формы позволят повысить качество выполнения работ по восстановлению летной годности воздушных судов и могут послужить основой в формировании научно-технического задела модернизации и ускоренного технологического развития авиаремонтной отрасли Российской Федерации.

Литература

1. Богданов А.В., Голубенко Ю.В. Волоконные технологические лазеры и их применение / Спб.: Издательство «Лань», 2016. 2058 с.

2. Трофимов Н.В., Леонов А.А., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Литейные магниевые сплавы (обзор) / Труды ВИАМ. – 2016. – № 12 (48). – С. 3–12.

3. Рахманов Б.Н., Кибовский В.Т. Лазерная безопасность / Информационный бюллетень Лазерной ассоциации. – 2019. – № 21-22. – С. 1–13.

4. НПБ 105-2003. Нормы пожарной безопасности. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности" (утв. приказом МЧС РФ от 18 июня 2003 г. N 314).

5. ГОСТ Р 12.3.047-2012. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.

6. ГОСТ 12.1007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

7. Кульчин Ю.Н., Субботин Е.П., Никитин А.И., Пивоваров Д.С., Яцко Д.С. Применение лазеров высокой мощности для резки элементов литниково–питающей системы магниевых отливок / Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 4. – С. 25–29.

8. Зарубин В.И., Кочаров Э.А., Родкин Е.С. Технологическое пособие по лазерной сварке и резке конструкционных материалов / Военно-воздушные силы. – 1982. – Выпуск № 4839. – 31 с.

9. Договор № 02.G25.31.0116 от 14.08.2014 между Акционерным обществом «Центр судоремонта «Дальзавод» и Министерством образования и науки Российской Федерации.

10. Грант № 18-5-055 Разработка способа формирования магниевых изделий сложной формы и защиты их от коррозии и износа с использованием аддитивной технологии и плазменного электролитического оксидирования / Регистрационный номер НИОКТР АААА-А17-117112270109-6.

11. Грант № 18-5-005 Обеспечение безопасности конструкций планеров летательных аппаратов и корпусов судов за счет новых технологий производства деталей и их сборки / Регистрационный номер НИОКТР АААА-А17-117112840223-2.

12. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим окислением / Владивосток: Дальнаука. 2013. 460 с.

13. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy //Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. №6. P. 1697–1701.

14. Фторполимерные материалы / отв. ред. академик В.М. Бузник. – Томск: Издательство НТЛ, 2017. – 600 с.

15. Гуреева М.А., Грушко О.Е., Овчинников В.В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств. / Научные публикации сотрудников ВИАМ за 2008 год (<https://www.viam.ru/public/files/2008/2008-205182.pdf> - дата обращения 16.05.2018).

16. Кишкина С.И., Фридляндер И.Н. Авиационные материалы. Т.4. Алюминиевые и бериллиевые сплавы. Ч.1. Деформируемые алюминиевые сплавы и сплавы на основе бериллия. Кн. 1. / М.: ОНТИ. 1982. – 625 с.

УДК 678.8:620.1

Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях климата Флориды и Аризоны

Николаев Е.В.¹, к.т.н.; Павлов М.Р.¹, к.х.н.; Скирта А.А.¹,
Славин А.В.¹, д.т.н.; Аверина А.Е.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В работе представлены результаты сравнительных исследований влияния тропического климата Флориды, очень сухого жаркого (пустынного) Аризоны и климатов, характерных для территории РФ на ПКМ.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, климатические испытания, климатическая стойкость, влагонасыщение, пластифицирование.

Введение

Определение срока службы материалов при воздействии внешних факторов является сложной научной и практической задачей, решение которой необходимо для обеспечения безопасности эксплуатации технических изделий и сложных технических систем – авиационного, железнодорожного, морского и трубопроводного транспорта, зданий, сооружений и энергетической инфраструктуры [1–3]. Процесс перехода с

изготовления конструкций и силовых элементов технических изделий из металла на более легкие и коррозионно-стойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) сопряжен с необходимостью учета множества процессов протекающих в материале, особенно для многокомпонентных ПКМ, где вклад в изменение конструкционной прочности и функциональных свойств материалов в условиях воздействия климатических факторов вносят не только поверхностные процессы, как на металлах, но и объёмные – это влагонасыщение и пластифицирование ПКМ, нагрев и проникновение вглубь органических стекол и стеклопластиков ультрафиолетового спектра, вызывающих интенсивное старение матрицы [4–5]. Кроме того, климатическая стойкость зависит не только от природы полимерной матрицы и химического взаимодействия между компонентами в ней, но и от химической структуры, типа и распределения армирующих и функциональных наполнителей, образующихся связей в адсорбционном слое на границе раздела фаз.

В соответствии с ГОСТ 15150-68 климатическое исполнение технического изделия должно соответствовать реальным условиям его эксплуатации, при этом для средств транспорта, особенно воздушных судов и автомобилей предъявляются более жесткие требования: воздушное судно должно отвечать требованиям всеклиматического исполнения, то есть выдерживать воздействие любых климатических условий от Арктики до тропиков в течение назначенного срока эксплуатации [6–8].

На данный момент основными параметрами, по которым оценивается стойкость конструкционных ПКМ к воздействию внешних факторов является сохраняемость механических характеристик, температуры и интервала стеклования [9–10]. Определение механических характеристик в процессе старения не показывает изменение свойств полимерной матрицы и химических процессов, протекающих в ней. Температура и интервал стеклования показывают наличие изменений структуры полимерной матрицы, без возможности определения их природы.

Для оценки сроков безопасной эксплуатации недостаточно знать только механические характеристики и изменения температуры стеклования, необходимо применение методов позволяющих определить механизмы изменений химического строения в материале при воздействии внешних факторов. В объеме и на поверхности материала, которая подвергается воздействию климатических факторов в первую очередь [11–14].

Метеорологические параметры за период экспозиции представлены в работах [15–16].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.3. «Моделирование и прогнозирование климатической стойкости» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Материалы и методы

Углепластик ВКУ-39 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 с массовой долей 32–40% и углеродной ткани Porcher арт. 3692 с массовой долей 60–68%.

Углепластик ВКУ-46 на основе эпоксидного связующего ВСП-3М с массовой долей 31–35% и углеродного жгута HTS 45 с массовой долей 65–69%.

Стеклопластик ВПС-47/7781 на основе цианэфиросвязующего ВСТ-1208с массовой долей 35–39% и стеклоткани Porcher арт. 7781 с массовой долей 61–65%.

Стеклопластик ВПС-48/7781 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 с массовой долей 35–39% и стеклоткани фирмы Porcher артикул 7781 (аналог стеклоткани Т-10) с массовой долей 61–65%.

Органопластик ВКО-19л на основе ткани из арамидного волокна Русар с массовой долей 49–55% и клеевой пленки ВК-36РТ.140 с массовой долей 45–51%.

Натурные климатические испытания ПКМ проводились в соответствии с ГОСТ 9.708–83, и ASTM G7.

В процессе экспозиции проводилась регистрация основных метеорологических параметров на климатических испытательных площадках.

Исследование изменений химического строения полимерной матрицы проводили методом ИК-Фурье спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии.

Исследование морфологии поверхности проводилось лазерной сканирующей микроскопией.

Исследование изменения прочности при межслоевом сдвиге для ПКМ проводили по ASTM D2344.

Исследование изменения прочности при растяжении для ПКМ проводили по ГОСТ 25.601-80.

Результаты и обсуждения

Результаты метеорологических наблюдений за период экспозиции

Исследование изменения механических характеристик ПКМ после воздействия климатических факторов в натуральных условиях

Механические характеристики являются наиболее важным показателем применения материала в составе изделия. В качестве примера сохраняемости механических характеристик на рис. 1, представлена прочность при межслоевом сдвиге, как наиболее чувствительная характеристика для ПКМ и прочность при растяжении для органопластика ВКО-19 полученные после экспозиции в различных климатических зонах течение 1 года экспозиции.

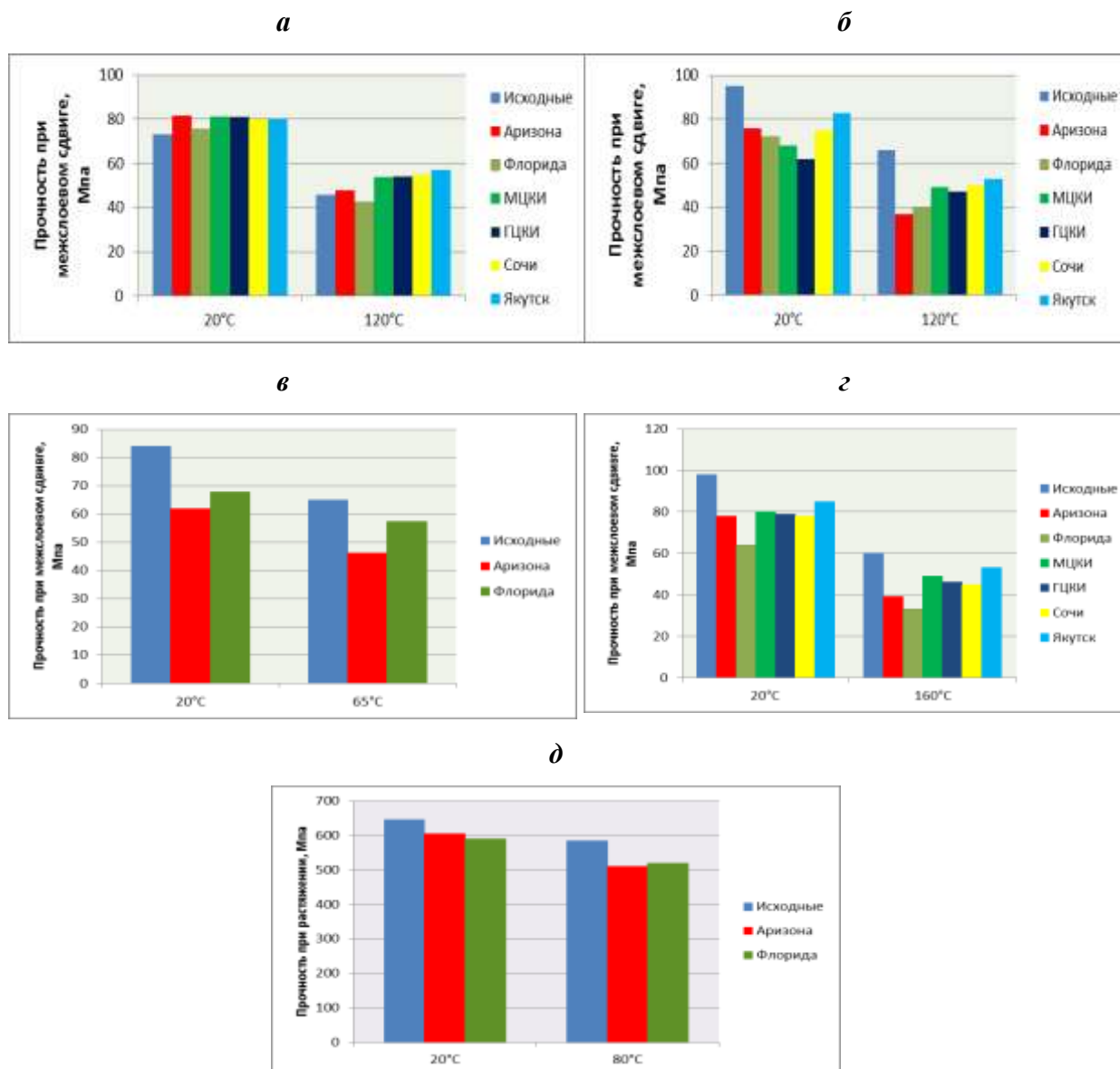


Рис.1 – Сохраняемость прочности межслоевом сдвиге углепластиков ВКУ-39 (а) и ВКУ-46 (в), стеклопластиков ВПС-48/7781 (б) и ВПС-47/7781 (г), органопластика ВКО-19л (з), а также сохраняемость прочности при растяжении для ПКМ после воздействия климатических факторов в течение 1 года экспозиции в натуральных условиях (д)

Для углепластика ВКУ–39 прочность при межслоевом сдвиге при температуре испытаний 20°C остается на уровне исходных значений, при температуре испытаний 120°C, повышается. Наибольший рост наблюдается после экспозиции в очень холодном климате (г. Якутск) на 30% от исходного значения. Повышение прочности в условиях очень холодного климата, объясняются более медленной скоростью процессов

релаксации и старения. На первой стадии процесс старения имеет меньшую скорость, чем процесс релаксации внутренних напряжений, вследствие чего прочность увеличивается. Так в тропическом климате Флориды, процесс релаксации протекает с большей скоростью, вследствие пластифицирующего действия влаги, которая повышает сегментарное движение сегментов макромолекул. А также приводит к снижению прочностных показателей, по сравнению с климатом г. Якутска, где относительная влажность воздуха ниже. У углепластика ВКУ-46 наблюдается снижение прочности на 21% от исходного значения при температуре испытаний 20°C, при температуре испытаний 65°C на 30%, при этом наибольшее снижение наблюдается после экспозиции в очень сухом жарком климате (пустынный климат) Аризоны. Температура черного тела может превышать температуру воздуха более, чем на 60°C, в следствие чего наблюдается более высокий уровень снижения прочности при межслоевом сдвиге в климате Аризоны, а также что углепластик ВКУ-46 более чувствительный к воздействию температуры, чем к влаги.

Для стеклопластика ВПС-48/7781 при температуре испытаний 20°C наблюдается снижение прочности при межслоевом сдвиге, наибольшее снижение для образцов после экспозиции в условиях умеренного теплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик) и снижается на 37%. При этом при температуре испытаний 120°C наибольшее снижение наблюдается после экспозиции в условиях Аризоны, на 45%. Изменение прочности при различных температурах испытаний показывают, что влажный климат г. Геленджика приводит к пластификации полимерной матрицы сорбированной влагой, однако учитывая, что при температуре испытаний 120°C значение прочности при межслоевом сдвиге снижается в условиях Аризоны до более низких значений. Можно выдвинуть предположение,

что пластификация связана с адсорбцией влаги в поверхностных слоях ПКМ, и при нагреве образцов до температуры испытаний часть влаги десорбировалась из объема материала, что привело к росту прочности при межслоевом сдвиге.

Для стеклопластика ВПС-47/7781 наибольшее снижение прочности наблюдается после экспозиции в условиях тропического климата Флориды, в не зависимости от температуры испытаний. При температуре испытаний 20°C прочность при межслоевом сдвиге снижается на 35% от исходного значения и при температуре 160°C на 45% соответственно. Данное изменение объясняется процессом структурирования полимерной матрицы под действием сорбированной влаги и температуры.

Прочность при растяжении для органопластика ВКО-19л после экспозиции в течение одного года в условиях Флориды и Аризоны остается на уровне исходных значений.

Исследование химических изменений в полимерной матрице методом ИК-спектроскопии

Для определения наличия изменений химического строения в полимерной матрице под действием климатических факторов было проведено исследование образцов материалов прошедших экспозицию в различных климатических зонах методом ИК-спектроскопии. В качестве примера полученных результатов представлены данные полученные после экспозиции в течение 1 года в условиях Флориды и Аризоны (рис. 2,а–в).

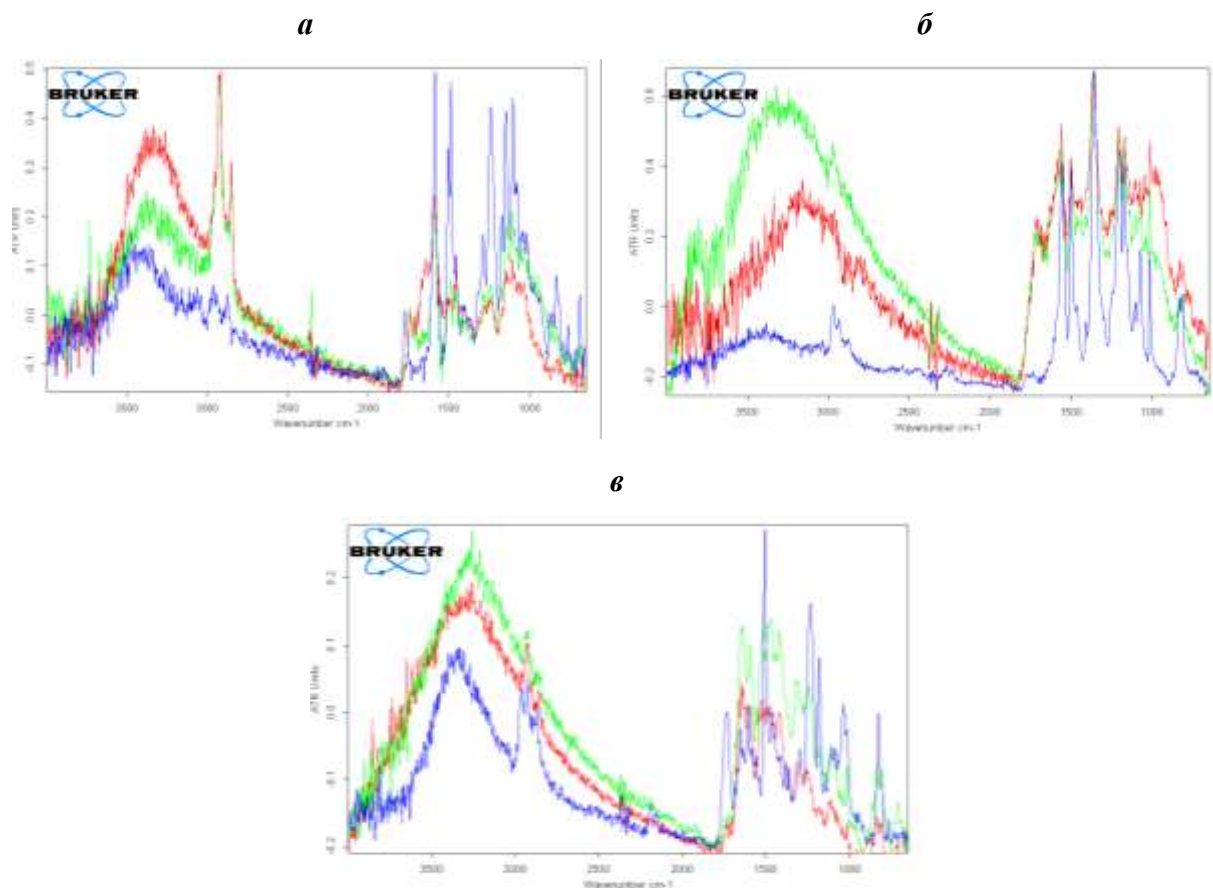


Рис. 2 – ИК-спектры для стеклопластиков ВПС-48/7781 (а), ВПС-47/7781 (б) и органопластика ВКО-19л (в), полученные после одного года экспозиции в условиях Флориды и Аризоны: синий – исходный, красный – Аризона и зеленый – Флорида

Результаты исследования, полученные методом ИК-спектроскопии показывают отсутствие химических изменений полимерной матрицы после одного года экспозиции в условиях Флориды и Аризоны. Для стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 и органопластика ВКО-19 наблюдается рост группы пиков в области волнового числа 3400 см^{-1} для связанных водородными связями гидроксильных групп входящими в состав молекул воды и 3600 см^{-1} для несвязанных гидроксильных групп. Значительных изменений в интенсивности характеристических пиков, а также появления новых не наблюдается.

Однако сложность определения изменений химического состава и структуры в полимерной матрице ПКМ после проведения натуральных климатических испытаний связано с наличием процесса деструкции поверхности материала и оголением армирующего наполнителя, который не позволяет получить достоверные ИК спектры, особенно для материалов, где армирующим наполнителем выступают углеродные волокна. Пример такого случая для углепластика ВКУ-39 представлен на рис. 3, где после эрозионного воздействия климатических факторов были обнажены углеродные волокна армирующего наполнителя.

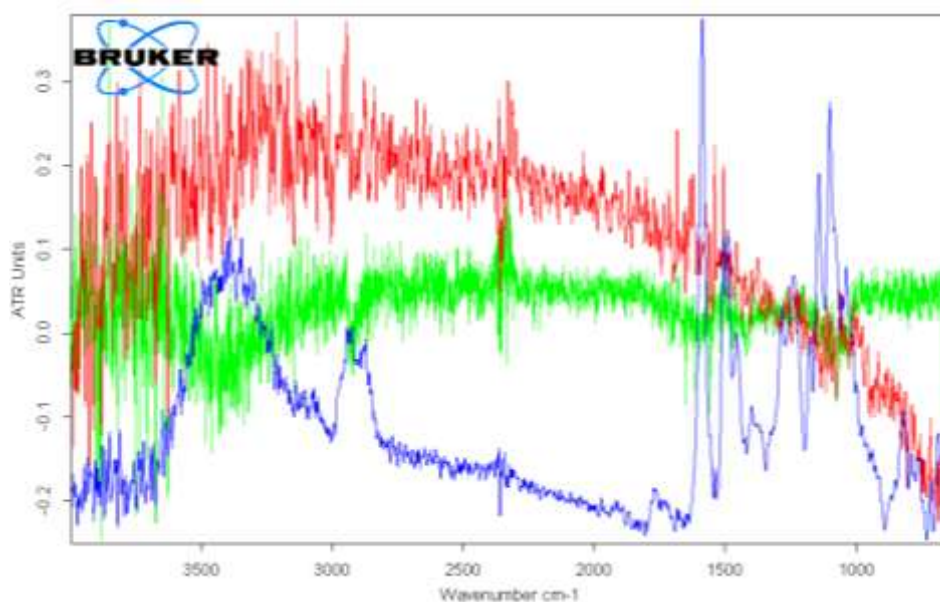


Рис. 3 – ИК-спектры для углепластика ВКУ-39 после одного года экспозиции в условиях Флориды и Аризоны: синий – исходный, красный – Аризона и зеленый – Флорида

Углеродный наполнитель не позволил получить ИК-спектры и определить химические изменения в полимерной матрице. На рис. 4,а,б представлен общий вид поверхности углепластика ВКУ-39 после экспозиции.

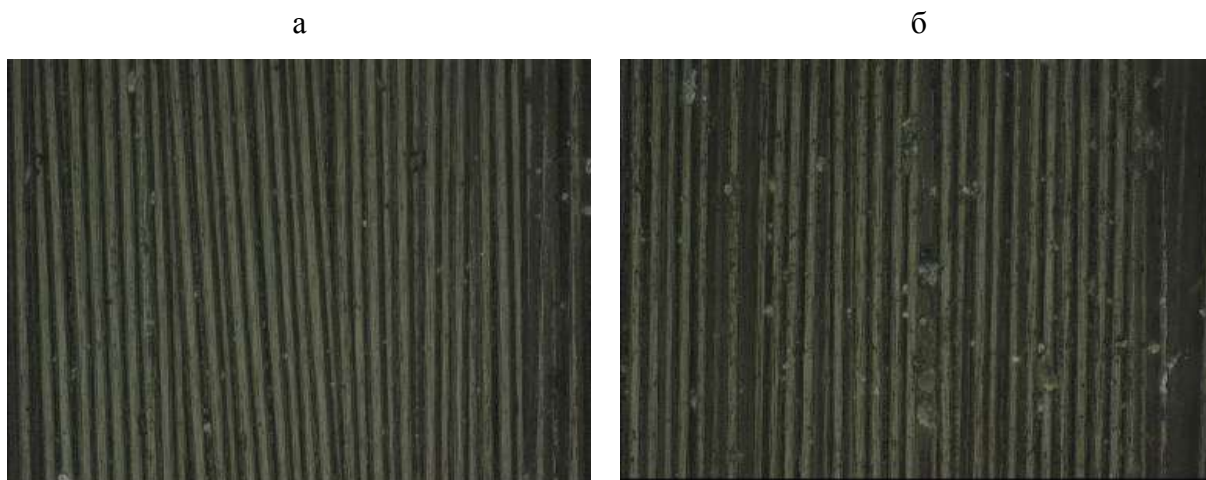


Рис. 4 – Общий вид поверхности углепластика ВКУ-39 после экспозиции одного года в условиях Флориды (а) и Аризоны (б)

После экспозиции наблюдается полное оголение наполнителя вследствие эрозионного воздействия климатических факторов и наличие остатков полимерной матрицы в местах пересечения углеродных волокон.

На рис. 5, аи бпредставлено изменение морфологии поверхности после экспозиции в течение одного года для углепластика ВКУ-39.

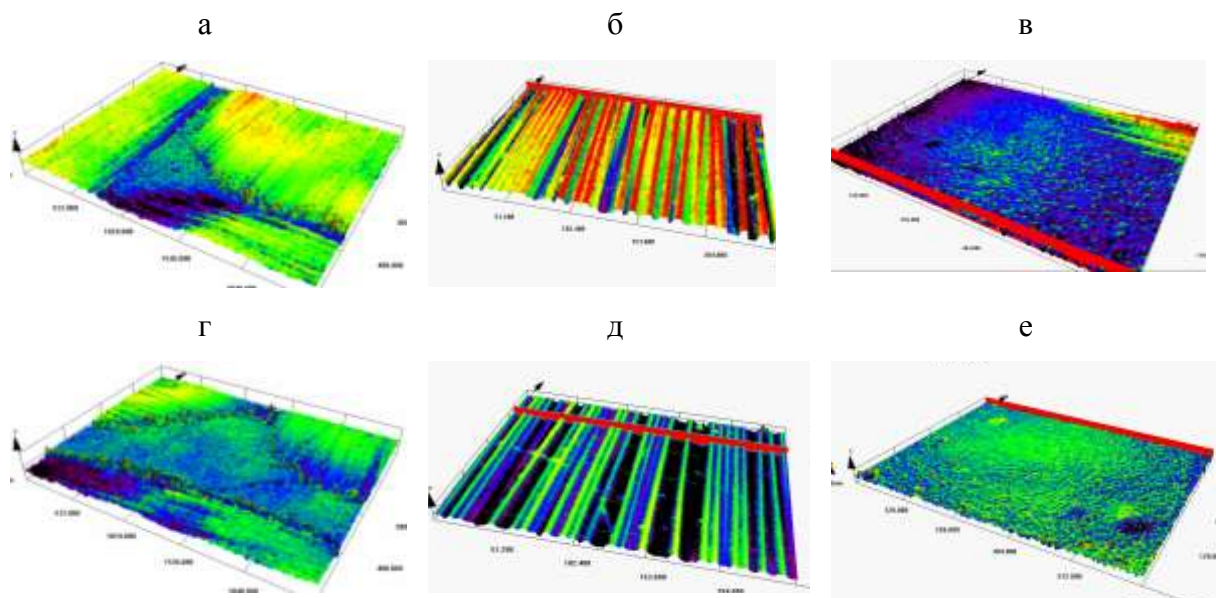


Рис. 5 – Морфология поверхности углепластика ВКУ-39 после одного года экспозиции в условиях Флориды (а–в) и Аризоны (г–е):

а, г – исходное состояние; б, д – общий вид поверхности образца после экспозиции; в, е – состояние поверхности образца в месте пересечения волокон после экспозиции

Исследование морфологии поверхности углепластика ВКУ-39 показало изменение шероховатости (R_z) поверхности под эрозионным воздействием климатических факторов. После экспозиции во Флориде R_z поверхности материала составила 9,64 мкм, а в местах пересечения волокон 16,45 мкм, после экспозиции в Аризоне R_z поверхности 39,12 мкм, в местах пересечения волокон 7,29 мкм. Различия R_z поверхности материала после экспозиции во Флориде и в Аризоне объясняется более высокой эрозионной активностью климата Аризоны, за счет более высоких значений перегрева поверхности и наличия эрозионных частиц песка в воздухе. Частицы песка при наличии ветра оказывают физическое воздействие на поверхность материала, а солнечное излучение и перегрев образцов усиливают их воздействие.

Для определения наличия химических изменений в углепластике был применен метод газовой хромато-масс-спектрометрии.

Исследование химических изменений в полимерной матрице методом газовой хромато-масс-спектрометрии углепластиков ВКУ-46 и ВКУ-39

Исследование образцов углепластика ВКУ-46 и ВКУ-39 показало отсутствие химических изменений в полимерной матрице для углепластика ВКУ-39, а для углепластика ВКУ-46 наличие продуктов деструкции в виде наличия пика бисфенола – А в количестве не характерном для данного материала в исходном состоянии. На рисунке 6 представлены спектры полученные методом газовой хромато-масс-спектрометрии для углепластиков ВКУ-46 и ВКУ-39 при использовании в качестве растворителя диоксана.

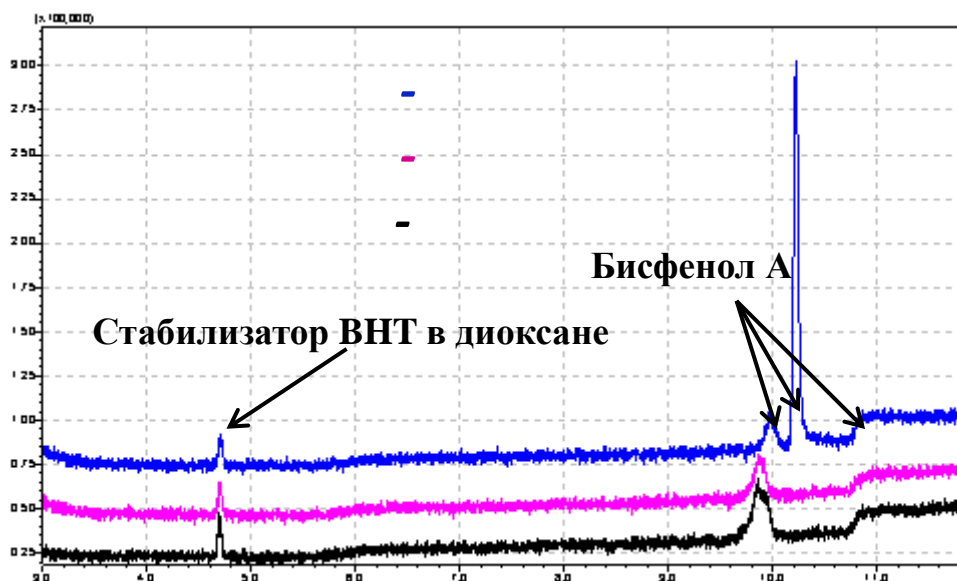


Рис. 6 – Спектры полученные для углепластиков ВКУ-46 и ВКУ-39 после 1 года экспозиции

Содержание бисфенола – А в углепластике ВКУ-39 после экспозиции во Флориде и Аризоне не превышает значения 0,2%. Для углепластика ВКУ-46 после экспозиции во Флориде не более 0,2% и Аризоне составляет 0,56%. Превышение значений содержания бисфенола–А свыше 0,2% показывает протекание процессов старения в полимерной матрице, что позволяет сделать вывод, что для углепластика ВКУ-46 основной воздействующий фактор, влияющий на срок службы материала является температура, как наиболее значимый климатический фактор для климата Аризоны.

Заключение

Стеклопластик на основе цианэфирного связующего является более чувствительным к воздействию влажного климата Флориды. Высокая влажность воздуха приводит к более глубокому проникновению влаги в материал и вызывает пластификацию, проявившуюся в снижении прочностных свойств. Более жаркий климат Аризоны вызывает большие поверхностные изменения: унос связующего и повышение вследствие этого шероховатости поверхности.

Стеклопластик на основе эпоксидного связующего проявил наибольшие ухудшения свойств при воздействии климата Аризоны. Большая доза ультрафиолетового излучения, поглощенная эпоксидным связующим привела к фотохимической деструкции и снижению прочности стеклопластика. Для углепластика ВКУ-39, армирующие волокна которого являются не прозрачными для солнечного излучения, наблюдается увеличение прочности.

Для органопластика различия механических свойств после экспозиции в Аризоне и Флориде минимальны, так как материал обладает большей склонностью к поглощению влаги и в тоже время арамидные волокна не допускают глубокую фотохимическую деструкцию связующего.

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что углепластик ВКУ-46 имеет наименьшую стойкость к воздействию климатических факторов из всех исследуемых ПКМ в данной работе.

Литература

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине //Деформация и разрушение материалов. 2012. №6. С. 17–19.

2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук.2012.Т.82. №6. С. 520–530.

3. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 547–561.

4. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний //Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 66–72.

5. Николаев Е.В., Коренькова Т.Г., Шведкова А.К., Валева Е.О. Исследование влияния температурных факторов на процесс старения новых полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационного двигателя //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017).

6. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата //Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 86–94.

7. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения //Авиакосмическое приборостроение. 2016. №11. С. 20–29.

8. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков //Пластические массы. 2016. №3–4. С. 58–64.

9. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2 «Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы» //Труды ВИАМ. 2016. №1. Ст. 10 (viam-works.ru)

10. Павлов М.Р., Николаев Е.В., Андреева Н.П., Барботько С.Л. К вопросу о методике оценки стойкости полимерных материалов к

воздействию солнечного излучения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

11. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенко Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 44–48.

12. Pipes R.B., Goodsell J., Ritchey A., Dustin J., Gosse J. Interlaminar stresses in composite laminates: Thermoelastic deformation // Composites Science and Technology. 2010. Vol. 70. No. 11.P. 1605–1611.

13. Бочкарева С.А., Люкшин Б.А., Реутов А.И. Оценки надежности конструкций из полимерных композитных материалов // Известия ТПУ. 2004. №6. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/otsenki-nadezhnosti-konstruktsiy-iz-polimernyh-kompozitnyh-materialov> (дата обращения: 15.11.2017).

14. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кириллов В.Н. Особенности климатического старения авиационных полимерных композиционных материалов //Тр. V Евраз. симпозиума. Секция 3 «Полимерные и композитные материалы и изделия для эксплуатации в экстремальных климатических условиях». Якутск, 2010. С. 66–76.

15. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б., Пономаренко С.А. К вопросу определения сорбированной влаги в полимерных композиционных материалах //Труды ВИАМ. 2017. №8 (56). С. 7.

16. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенко Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных

материалов на основе эпоксидной матрицы //Труды ВИАМ. 2016. № 6 (42). С. 11.

17. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.

УДК 620.1

Структурно-фазовое состояние и остаточные напряжения в сварных соединениях алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных СТП

Пантелеев М.Д.¹; Бецофен С.Я.²; Бакрадзе М.М.¹;
Скупов А.А.¹; Белозор В.Е.¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

Аннотация:

Рентгеноструктурными методами и измерением твердости исследовали закономерности формирования фазового состава и остаточных напряжений в соединениях из сплава В-1469, полученных сваркой трением с перемешиванием (СТП). Показано, что сварное соединение характеризуется уменьшением количества Γ -фазы и увеличением количества δ' -фазы, при этом минимальные значения твердости обнаружены в переходной области между зоной перемешивания (ЗП) и зоной термического влияния (ЗТВ).

Ключевые слова:

алюминий-литиевый сплав В-1469, сварка трением с перемешиванием, количественный фазовый анализ, остаточные напряжения.

Введение

Одним из основных направлений снижения веса конструкций изделий авиакосмической техники является применение алюминий-литиевых сплавов, которые обладают уникальными характеристиками прочности, жесткости и вязкости разрушения [1-3]. Для получения массивных конструкций летательных аппаратов необходимо применять технологии их соединения с обеспечением высокой удельной прочности и низкого удельного веса [4]. Применение механического соединения (клепка, болтовые соединения и др.) панелей крепежными элементами приводит к увеличению веса всей конструкции, а также к увеличению количества зон с концентрацией напряжений. Альтернативой механическому соединению являются технологии сварки. Наиболее распространенными процессами являются методы сварки плавлением, однако для соединения панелей изготовленных из перспективных алюминий – литиевых сплавов типа В-1469 этот процесс не применим, так как вызывает образование горячих трещин в шве и околошовной зоне и приводит к разупрочнению соединения под воздействием термического цикла сварки [4–7].

Процесс СТП обеспечивает многочисленные преимущества [8], обусловленные тем, что сварка происходит без расплавления металла. Прежде всего, это низкие остаточные напряжения (ОН) и соответственно малые деформации и искажение формы заготовки, высокая стабильность размеров и воспроизводимость процесса, отсутствие потерь легирующих элементов, тонкая микроструктура, отсутствие трещин, не требуется использование защитного газа, операций очистки и шлифовки поверхности, обеспечивается улучшенное использование материалов, значительное снижение энергетических затрат.

Материалы и методы

Работа проводилась на фрагментах прессованной двухстрингерной панели высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469Т1 толщиной 10,0 мм, изготовленных на ОАО «КУМЗ». В качестве подготовки поверхности перед сваркой проводили химическое травление. Методы исследования и геометрические размеры образцов для определения механических характеристик (σ_b , α , КСУ) сварных соединений соответствовали ГОСТ 6996-66.

Замеры микротвердости проводили на поперечных шлифах сварных соединений с использованием автоматизированного твердомера EmcoTest DuraScan 20 в соответствии с ГОСТ 2999-75.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4. Измерения периодов решетки α -твердого раствора осуществляли в фильтрованном CuK_α -излучении и использованием рефлекса (511)/(333) с углом дифракции $\theta \sim 80-81^\circ$. Текстуру оценивали с помощью обратных полюсных фигур (ОПФ), для чего осуществляли съемку рентгенограмм в фильтрованном MoK_α -излучении в диапазоне углов $2\theta = 6-75^\circ$, который позволял получить значения полюсной плотности для 12 независимых рефлексов на стереографическом треугольнике. Для измерения остаточных напряжений использовали метод $\sin^2\psi$. Рентгеновскую съемку осуществляли для рефлекса (115)/(333) при симметричном положении образца ($\psi = 0^\circ$) и несимметричном его положении ($\psi = -40$ и -60°) для азимутального угла $\Phi = 90^\circ$, соответствующего измерению напряжений в направлении, перпендикулярном сварному шву. Измеряли положение линии, вычисляли параметры решетки и получали зависимости a_ψ от $\sin^2\psi$. Методом наименьших квадратов определяли наклон прямой, $\text{tg}\alpha$, и вычисляли величину остаточного напряжения по формуле (1):

$$y_{\phi} = \frac{\operatorname{tg} \delta \left[\frac{1+\nu}{E} \right]_{\text{hkl}}}{a_{\psi=0}} \quad (1)$$

Выражение для расчета скорректированного на величину остаточных напряжений значения параметра решетки (a_0):

$$a_0 = \frac{a_{\psi=0}}{\left[1 + (y_1 + y_2) \cdot \left(\frac{\nu}{E} \right)_{\text{hkl}} \right]} \quad (2)$$

Где: σ_1 – напряжение в направлении шва и σ_2 – остаточное напряжение в поперечном направлении.

В работе исследовали в основном распределение остаточных напряжений в поперечном направлении в различных сечениях свариваемых пластин, поскольку именно эти напряжения являются наиболее критичными по отношению к прочности сварного соединения, т.к. прочностные характеристики поперечных образцов используют для оценки эффекта ослабления материала шва. Тем не менее, в соответствии с (3) напряжения в доленом направлении (σ_1) необходимы для определения величины a_0 и соотношения количества интерметаллидных фаз.

Скорректированные значения параметра решетки использовали для оценки количества интерметаллидных $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ и δ' (Al_3Li)-фаз с помощью предложенной в [9] методики для сплавов системы Al-Cu-Li:

$$W_{\alpha} = \frac{(X_{\text{Li}}^{\delta} - X_{\text{Li}}^{T_1})(X_{\text{Al}}^0 X_{\text{Cu}}^{T_1} - X_{\text{Al}}^{T_1} X_{\text{Cu}}^0) - X_{\text{Al}}^{\delta} X_{\text{Cu}}^{T_1} (X_{\text{Li}}^0 - X_{\text{Li}}^{T_1})}{(X_{\text{Li}}^{\delta} - X_{\text{Li}}^{T_1})(100X_{\text{Cu}}^{T_1} - X_{\text{Cu}}^{\alpha} X_{\text{Cu}}^{T_1} - X_{\text{Cu}}^{T_1} X_{\text{Li}}^{\alpha} - X_{\text{Al}}^{T_1} X_{\text{Cu}}^{\alpha}) - X_{\text{Al}}^{\delta} X_{\text{Cu}}^{T_1} (X_{\text{Li}}^{\alpha} - X_{\text{Li}}^{T_1})} \times 100$$

$$W_{T_1} = \frac{100X_{\text{Cu}}^0 - X_{\text{Cu}}^{\alpha} W_{\alpha}}{X_{\text{Cu}}^{T_1}} \quad (3)$$

$$W_{\delta'} = 100 - W_{\alpha} - W_{T_1}$$

Где: X_{Al}^0 , X_{Cu}^0 , X_{Li}^0 – концентрации Al, Cu и Li в сплаве, соответственно (мас.%); W_{α} , W_{T_1} , $W_{\delta'}$ – массовый % α -, T_1 и δ' -фаз,

соответственно; X_{Al}^α , X_{Cu}^α , X_{Li}^α , $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Li}^{\delta'}$ – концентрации Al, Cu и Li в α -, T_1 и δ' -фазах, соответственно.

Значения параметров X_{Al}^S , $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Li}^{\delta'}$ рассчитываются из стехиометрии $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta' (Al_3Li)$ -фаз. Величину X_{Cu}^α , оценивали по следующему соотношению:

$$X_{Cu}^\alpha = (a_\alpha - a_{Al} - W_\alpha^{cp} X_{Mg}^0 \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg}^\alpha) / \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Cu}^\alpha$$

$\left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg(Cu)}^\alpha$ – изменение параметра решетки на 1 массовый процент легирующего элемента, Mg (Cu) ($\text{\AA}/\text{мас.}\%$); W_α^{cp} – среднее значение количества твердого раствора для данного сплава; X_{Mg}^0 – содержание магния в сплаве.

Результаты и их обсуждение

Исследование распределения микротвердости, полученных по различным режимам СТП, показало, что распределение имеет W-образную форму, при этом, минимальные значения твердости соответствуют переходной зоне между зоной перемешивания (ЗП) и зоной термического влияния (ЗТВ). при высоких скоростях вращения инструмента из-за перегрева происходит снижение твердости шва сварного соединения до 40% от основного металла. Изменение режимов сварки в исследуемом диапазоне позволяет понизить тепловложение, сократить ширину ЗТВ, и повысить механические характеристики сварных соединений, рисунок 1.

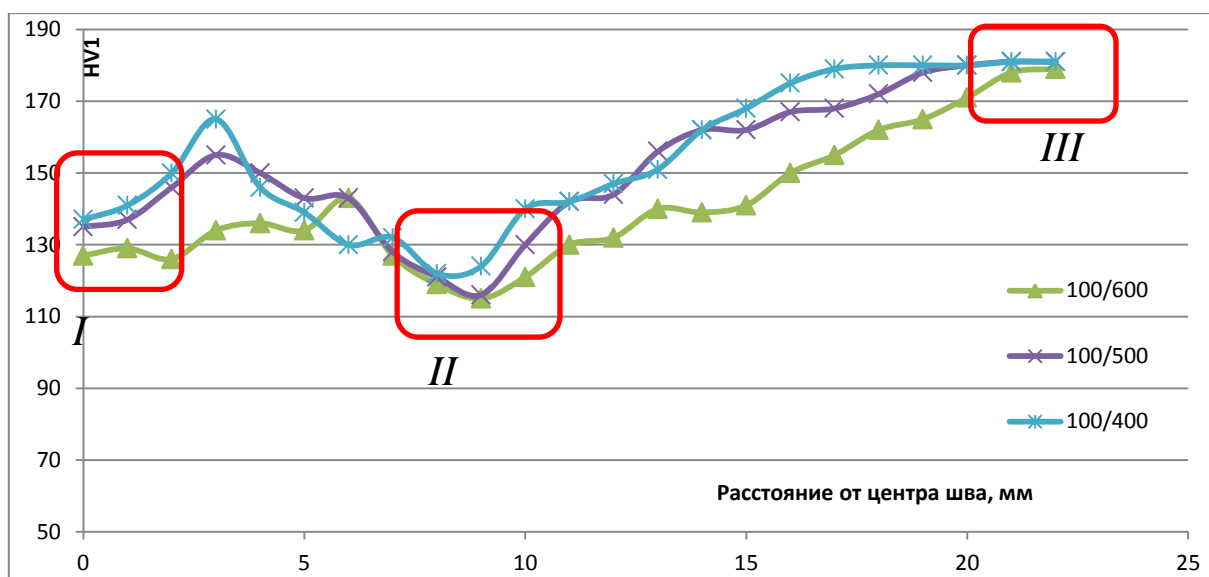


Рис. 1 – Внешний вид сварных образцов сплава В-1469 (а) и распределение микротвердости в зависимости от режима СТП (б)

Металлографические исследования не позволили выявить значительной разницы в структуре исследуемых режимов, и выявить причин локализации разрушения образцов после испытаний на кратковременную прочность в зоне минимальной твердости были исследованы образцы сварных соединений, выполненных по различным режимам СТП, таблица 1.

Таблица 1

Механические характеристики сварных соединений прессованной панели (толщиной 10 мм) из сплава В-1469

№ п/п	$V_{св}$, мм/мин	ω , об/мин	n об/мм	$\sigma_{св}$, МПа	КСУ, кДж	α , град
1	100	600	6	405 – 420	210 – 245	15 – 70
2	100	500	5	410 – 435	260 – 265	$\approx 50 - 80$
3	100	400	4	445 – 470	260 – 310	80

Изменение режимов сварки в заданном диапазоне позволяет сузить зоны пониженной твердости, однако полного их устранения не происходит, поскольку материал подвергается только воздействию повышенных температур при отсутствии пластических деформаций, что сопровождается распадом упрочняющих фаз [10].

В этой связи представляет интерес исследование тонкой структуры сварного соединения, получаемого при СТП, в частности, зон ядра (зона I) сварного шва и зоны ослабления (зона II) в сравнении со структурой основного металла (зона III) методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурных исследований.

Для выявления важных закономерностей, объясняющих немонотонный характер изменения микротвердости при удалении от зоны перемешивания, целесообразно исследовать количественное содержание упрочняющих фаз в основных зонах сварного соединения. Известно, что объемный эффект превращения при выделении тройной фазы $T_1(Al_2CuLi)$ значительно превосходит объемные изменения при выделении других интерметаллидных фаз, рисунок 2. Поэтому, целесообразно исследование содержания именно упрочняющей T_1 -фазы (Al_2CuLi).

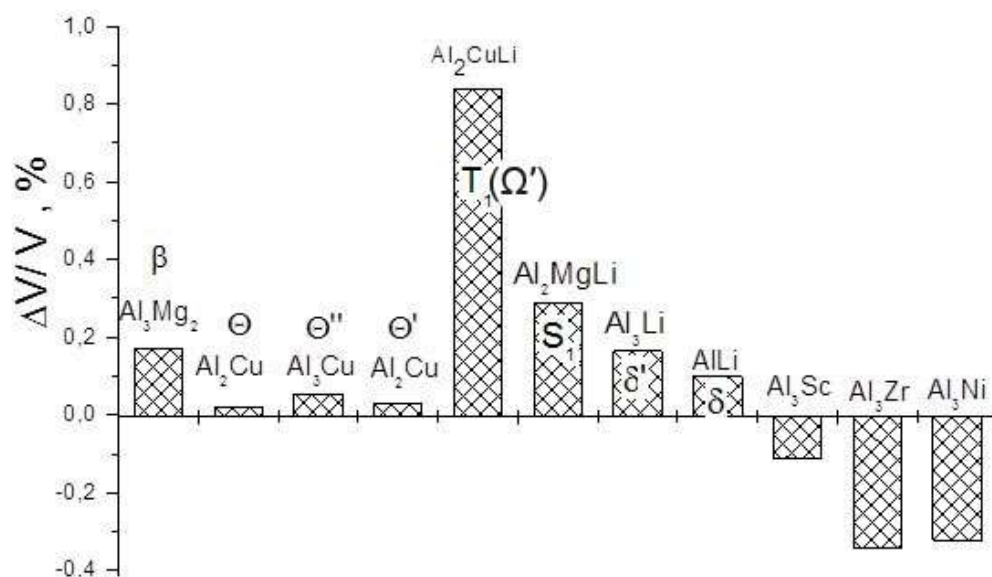


Рис. 2 – Объемные эффекты превращения в алюминиевых сплавах [11]

Методика рентгеноструктурного количественного фазового анализа основана на измерении периода решетки твердого раствора, который меняется под воздействием упругих остаточных напряжений (это особенно важно для алюминиевых сплавов с низким значением модулем упругости), поэтому для оценки соотношения интерметаллидных фаз их необходимо учитывать.

Измерения остаточных напряжений в поперечном относительно шва показали, средний уровень остаточных напряжений составляет около 30 МПа. Пиковый уровень сжимающих напряжений (в поверхностном слое) не превышает 60 МПа и находится в переходной области между зоной перемешивания и зоной термического влияния, при этом, распределение напряжений изменяется по мере удаления от поверхности рисунок 3. Так, в этой же области, на уровне 3,5 мм наблюдаются уже растягивающие напряжения до 65 МПа.

Результаты фазового анализа, рисунок 4, показывают, что под воздействием сварочно-термического цикла СТП происходит уменьшение содержания T_1 -фазы, в зоне перемешивания. Это соответствует снижению микротвердости в этой зоне, однако, минимальные значения микротвердости зафиксированы в переходной зоне.

Проводя сравнительный анализ распределения остаточных напряжений и фазового состава, можно утверждать, что в ЗП в результате воздействия высоких температур происходит растворение T_1 -фазы, которая вновь выделяется при охлаждении под действием деформации. Значительный объемный эффект при выделении приводит к формированию сжимающих напряжений, при этом, в ЗП они релаксируют, а в переходной зоне остаются в виде пиковых значений 55-60 МПа, рисунок 3а. На уровне 2,5 мм, где температура ниже, полного растворения T_1 -фазы не происходит, что приводит к снижению уровня остаточных напряжений до 30-35 МПа. На уровне 3,5 мм, рисунок 3в, градиент

температуры ниже, что приводит к уменьшению пересыщенности твердого раствора и выделению при охлаждении T_1 -фазы. Таким образом, в этом сечении доминирует процесс растворения T_1 -фазы, что сопровождается уменьшением объема металла и возникновением растягивающих напряжений, которые остаются в виде пиковых значений 60-65 МПа (рис.4в). Для более удаленных от поверхности сечений остаточные напряжения соответственно снижаются, рисунок 3г. Для работы сварных конструкций, особенно, в условиях циклических нагрузок, распределение напряжений имеет важнейшее значение. Так как известно, что усталостная прочность увеличивается при наличии среднего сжимающего напряжения [12], то целесообразно преднамеренно создать такие напряжения на поверхности материала, а компенсирующие растягивающие - внутри него. Подобное распределение напряжений и реализуется при СТП сплава В-1469.

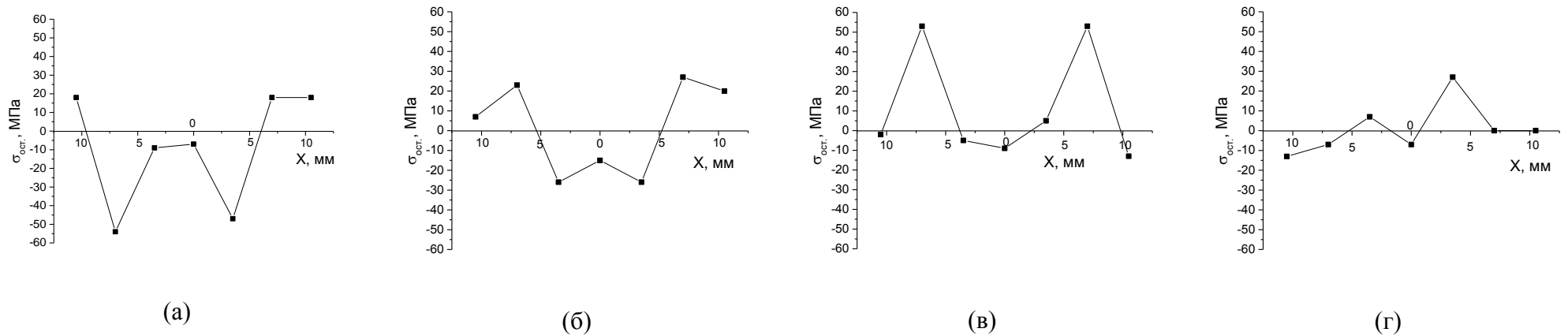


Рис. 3 – Распределение остаточных напряжений в поперечном сечении сварного соединения на расстоянии $z=0$ (а), $z=2,5$ мм (б), $z=3,5$ мм (в) и $z=6$ мм (г) от поверхности: X – расстояние от центра шва

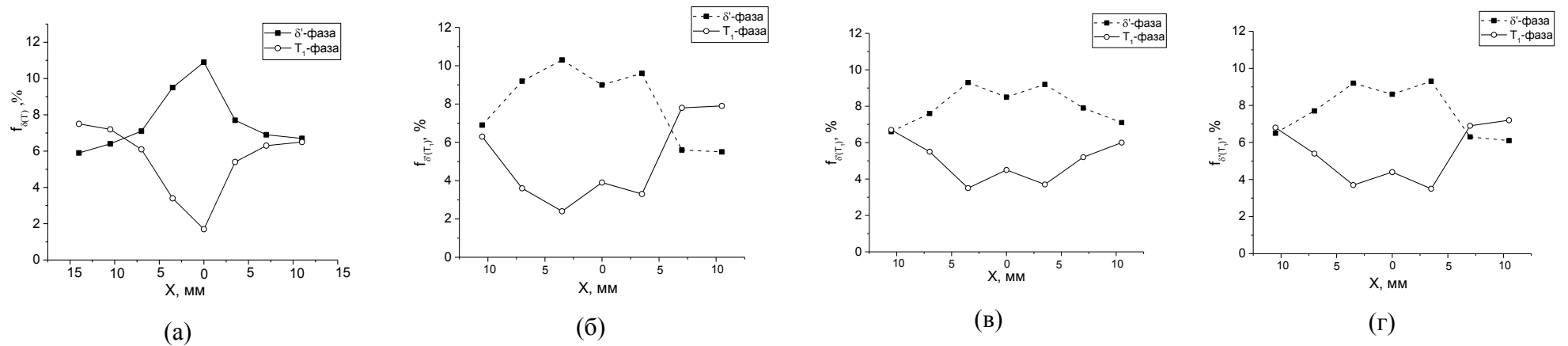


Рис. 4 – Распределение фазового состава в поперечном сечении сварного соединения на расстоянии $z=0$ (а), $z=2,5$ мм (б), $z=3,5$ мм (в) и $z=6$ мм (г) от поверхности: X – расстояние от центра шва из статьи

Выводы

1. Распределение твердости по сечению СТП соединения имеет W-образную форму, максимальная твердость соответствует основному металлу, при этом минимальные значения твердости соответствуют переходной зоне между зоной перемешивания и зоной термического влияния.

2. Количественный рентгеноструктурный фазовый анализ позволил установить, что в переходных зонах термомеханического и термического воздействия обнаружены участки с различным содержанием интерметаллидных фаз T_1 (Al_2CuLi) и $\delta'(Al_3Li)$, что определяет анизотропию свойств сварного соединения в исследуемых зонах.

3. Формирование сжимающих или растягивающих напряжений в переходной зоне зависит от степени растворения и повторного выделения T_1 -фазы.

4. Уровень остаточных напряжений в СТП соединении не превышает 65 МПа, что значительно ниже, чем величина остаточных напряжений при сварке плавлением, когда уровень остаточных напряжений вплотную может приближаться к величине предела текучести.

5. Пониженные значения распределение микротвердости (W-кривая) в переходных зонах (ЗТВ/ЗТМВ) обусловлены снижением содержания T_1 -фазы, который сопровождается уменьшением объема металла и возникновением растягивающих напряжений 60–65 МПа.

6. Наличие сжимающих напряжений на поверхности и компенсирующих растягивающих напряжений в подповерхностных слоях СТП соединения положительно скажется на ресурсных характеристиках сварных соединений.

7. Выявлены особенности формирования фазового состава и свойств при СТП, которые определяют направления оптимизации технологии СТП.

Литература

1. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники. 2-ая международная конференция и выставка «Алюминий-21. Сварка и пайка». Тезисы доклада. 2012. Ст. 8.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов. // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 157–167.
4. Лукин В.И., Ерасов В.С., Пантелеев М.Д., Автаев В.В., Саморуков М.Л., Кулик В.И. Освоение сварки трением с перемешиванием применительно к конструкции крыла самолета // Сварочное производство №6 2017 С.44–48.
5. Грушко О.Е., Овсянников Б.В., Овчинников В.В. Алюминиево-литиевые сплавы: металлургия, сварка, металловедение. М.: Наука, 2014. 296 с.
6. Лукин В.И., Иода Е.Н., Скупов А.А., Пантелеев М.Д. Особенности лазерной сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №10. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 19.12.2016 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-7-7.
7. Дриц А.М. и Овчинников В.В. Результаты исследований свариваемости высокопрочных сплавов системы Al-Cu-Li-Mg, легированных серебром, скандием и цирконием. // Технология легких сплавов, 2011. №1. С. 29–38.
8. Mishra R.S, Ma ZY. Friction stir welding and processing. Journal Material Science Engineering. R, 2005; Vol.50. pp. 1–78.

9. Бецофен С.Я., Антипов В.В., Грушин И.А., Князев М.И., Хохлатова Л.Б., Алексеев А.А. Закономерности влияния состава Al–Li сплавов на количественное соотношение δ' (Al₃Li), S1 (Al₂MgLi) и T1 (Al₂CuLi) фаз // Металлы. 2015. № 1. С. 59–66.

10. Effect of anisotropy on fatigue properties of 2198 Al–Li plates joined by friction stir welding P. Cavaliere , A. De Santis , F. Panella , A. Squillace / Engineering Failure Analysis 16 (2009) 1856–1865.

11. Бецофен С.Я., Лукин В.И., Долгова М.И., Пантелеев М.Д., Кабанова Ю.А. Фазовый состав, текстура и остаточные напряжения в соединениях из сплава В-1469, полученных сваркой трением с перемешиванием // Деформация и разрушение материалов. №11 2017 С.33–41.

12. Р.Б.Хейвуд. Проектирование с учетом усталости М.: Машиностроение. 1969. 503 с.

УДК 669.14.018.44:66.065.51

Применение нормальной направленной кристаллизации и физико-химического анализа к решению проблем разработки высокотемпературных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

Петрушин Н.В.¹, д.т.н.; Елютин Е.С.¹; Королев А.В.¹

nv_petrushin@mail.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Представлен анализ современных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов первого-пятого поколений для турбинных лопаток ГТД, включая их химический состав, температурную работоспособность и фазовую стабильность. Рассмотрены теоретические аспекты нормальной направленной кристаллизации, кристаллизация с плоским фронтом роста, и представлены результаты экспериментальных исследований с использованием этого технологического процесса физико-химических и структурных характеристик рений-рутенийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов.

Ключевые слова:

никелевые жаропрочные сплавы, рений, рутений, направленная кристаллизация, плоский фронт кристаллизации, сегрегация легирующих элементов, фазовая стабильность, физико-химические свойства.

Введение

Повышение рабочих характеристик монокристаллических лопаток для перспективных авиационных двигателей связывают с применением жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением [1–12]. Проведенные в ВИАМ за последние годы исследования Re-Ru-содержащих никелевых композиций привели к разработке четвертого (ВЖМ4) и пятого (ВЖМ6, ВЖМ8) поколений монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов. Их разработку осуществляли методом компьютерного конструирования [13] путём одновременного улучшения физико-химических (температуры γ' -солвус и солидус) и структурно-фазовых (периоды кристаллических решеток γ - и γ' -фаз и их размерное несоответствие – γ/γ' -мисфит, объёмная доля γ' -фазы) характеристик сплавов с помощью добавки рения и рутения как основных твёрдорастворных упрочнителей γ -фазы, а также сбалансированного увеличения суммарного содержания тугоплавких (Re, Ru, Mo, Ta, W) и γ' -образующих (Al, Ta) металлов, снижения концентрации Cr и исключения из систем легирования Nb и Ti [4]. В статье рассмотрены основные результаты этих разработок, а также некоторые вопросы, касающиеся применения технологии нормальной направленной кристаллизации, кристаллизации с плоским фронтом роста, и физико-химического анализа для исследования фазовых равновесий с целью поиска композиций с максимальными температурами растворения γ' -фазы и солидуса рений-рутенийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов для лопаток высокотемпературных турбин.

Работа выполнена в рамках развития комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1]).

Состав и свойства жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений и рутений

В соответствии с международной классификацией к четвёртому и пятому поколениям относятся ренийсодержащие жаропрочные никелевые сплавы, дополнительно легированные рутением. Вполне естественно, что в различных сплавах, условно относящихся к одному из указанных поколений, основные легирующие элементы присутствуют в различных комбинациях (табл. 1) [2–12]. Среди монокристаллических жаропрочных сплавов рений-рутениевые никелевые сплавы имеют наибольшую длительную прочность (табл. 2) [11]. Их температурная работоспособность (температура, при которой достигается определённое время работы при заданном уровне напряжения) приблизительно на 60°C выше, чем у сплавов предыдущих поколений (рис. 1) [8, 14]. Отметим, что увеличение жаропрочности и температурной работоспособности сопровождается сопутствующим возрастанием плотности сплавов – до 9,2 г/см³ как результат возрастающего количества тугоплавких легирующих компонентов в сплаве.

Таблица 1

Химический состав и плотность монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % (массе)											Плотность, г/см ³
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Nb	Hf	Другие	
Второе поколение монокристаллических сплавов												
ЖС36	4,0	1,1	1,6	11,7	2,0	-	5,8	7,0	1,1	-	-	8,724
ВЖМ5	4,5	0,8	1,9	6,3	3,8	6,0	5,9	9,0	0,15	-	0,015C 0,002B	8,8
CMSX-4	6,5	1,0	0,6	6,0	3,0	6,5	5,6	9,0	-	0,1	-	8,70
RENE N5	7,0	-	2,0	5,0	3,0	7,0	6,2	8,0	-	0,2	0,05C 0,004B	8,70
Третье поколение монокристаллических сплавов												
ЖС47/ВЖМ1	2,5	-	2,0	1,3	9,3	8,8	5,75	11,0	-	-	-	9,089
CMSX-10	2,0	0,2	0,4	5,0	6,0	8,0	5,7	3,0	0,1	0,03	-	9,05
TMS-75	3,0	-	2,0	6,0	5,0	6,0	6,0	12,0	-	0,1	-	8,90
Четвертое поколение монокристаллических сплавов												
ВЖМ4	2,7	-	4,0	4,0	6,0	4,5	6,0	6,0	-	-	4,0Ru	8,871
MC-NG	4,0	0,5	1,0	5,0	4,0	5,0	6,0	-	-	0,1	4,0Ru 0,1Si	8,75
TMS-138A	3,2	-	2,8	5,6	5,8	5,6	5,7	5,8	-	0,1	3,6Ru	9,02
ERM-102/ MX-4/PWA1497	2,0	-	2,0	6,0	5,95	8,25	5,55	16,5	-	0,15	0,03C 3,0Ru	9,20
Пятое поколение монокристаллических сплавов												
ВЖМ6	3,5	-	3,4	4,0	6,3	6,0	5,8	5,5	-	-	5,0Ru	9,04
ВЖМ8	3,0	-	3,5	4,2	6,3	6,0	5,7	5,5	-	-	6,0Ru	9,08
TMS-162	2,9	-	3,9	5,8	4,9	5,6	5,8	5,8	-	0,1	6,0Ru	9,19
TMS-196	4,6	-	2,4	5,0	6,4	5,6	5,6	4,6	-	0,1	5,0Ru	9,01
TMS-238	6,5	-	1,1	4,0	6,4	7,6	5,9	4,6	-	0,1	5,0Ru	9,12

Особенности легирования и длительная прочность
монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)		Длительная прочность, МПа, при температуре, °С		
	Re	Ru	900	1000	1100
CMSX-2	-	-	425/280	220/140	120/80*
ЖС40	-	-	440/315	240/165	140/80
CMSX-4	3,0	-	520/360	260/165	140/-
ЖС36	2,0	-	485/350	255/160	140/85
ВЖМ5	3,75	-	525/430*	275/210*	150/115*
CMSX-10	6,0	-	530/400	290/185	150/-
ВЖМ1	9,0	-	585/450	330/215	165/95
TMS-138	5,0	2,0	410/345	290/220	170/95
ЕРМ-102	5,95	3,0	503/385	325/200	160/97
ВЖМ4	6,0	4,0	575/410	305/200	170/120
TMS-162	4,9	6,0	565/425	320/220	180/130
TMS-196	6,4	5,0	590/430	320/200	210/135
ВЖМ6	6,3	5,0	595/435	315/220	180/130
ВЖМ8	6,3	6,0	620/400	320/200	180/140

Примечание: - в числителе – за 100 ч, в знаменателе – за 1000 ч (для сплавов CMSX-2 и ВЖМ5 в знаменателе – за 500 ч).

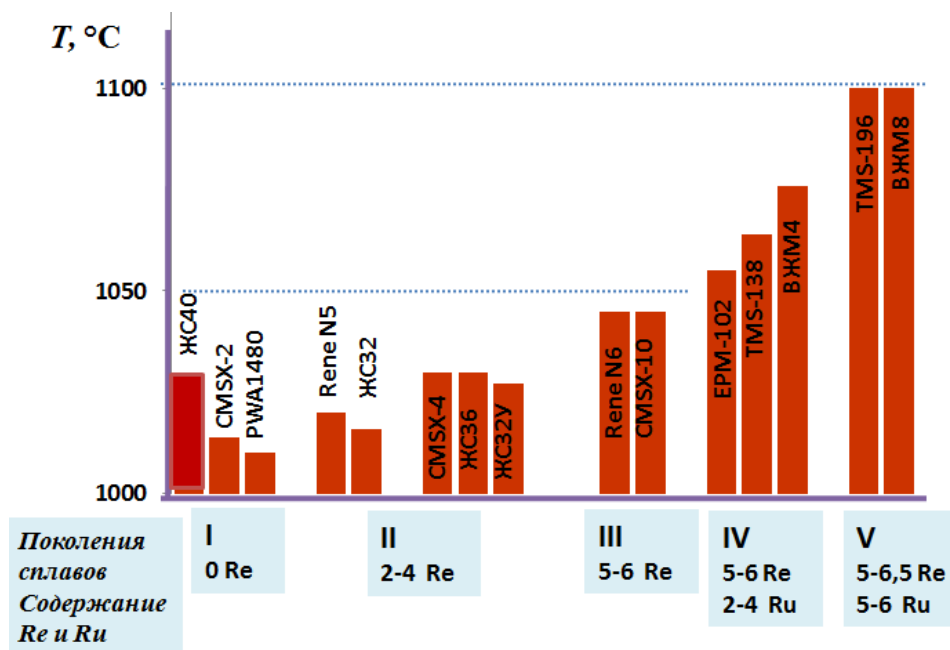


Рис. 1– Температурная работоспособность ($\sigma=137$ МПа, $\tau=1000$ ч) монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

Основной проблемой монокристаллических жаропрочны никелевых сплавов, не позволяющей достичь более высоких рабочих температур, является повышенная растворимость в матричном γ -растворе дисперсных частиц основной упрочняющей фазы γ' , а также выделение ТПУ фаз в процессе термической обработки и длительных высокотемпературных воздействий механических напряжений [15, 16]. Объёмная доля ТПУ фаз в структуре сплавов определяется не только химическим составом сплава, но и температурой и продолжительностью выдержки при этой температуре, т. е. кинетическим фактором, а именно – процессом диффузии в никелевом твёрдом растворе атомов тугоплавких элементов (W, Re, Mo), которые входят в состав ТПУ фаз.

Одним из направлений решения указанной проблемы является создание естественных композиционных материалов, получаемых методом высокоградиентной направленной кристаллизации сложнолегированных эвтектических сплавов. К таким естественным композитам относятся жаропрочные эвтектические никелевые сплавы с естественно-композиционной структурой γ/γ' -MeC (MeC –фаза на основе монокарбидов Nb или Ta), получившие название ВКЛС (ВИАМ композиционный литейный сплав) в России, СОТАС (Co-TaC) во Франции и NITAC (Ni-TaC) в США [17]. Основой этих сплавов служат простые псевдобинарные эвтектики Ni-NbC и Ni-TaC, которые для получения заданного комплекса механических свойств легируют в соответствии с принципами, хорошо разработанными для литейных жаропрочных никелевых сплавов. Естественно-композиционная структура эвтектических сплавов формируется при направленной кристаллизации с плоским фронтом роста фаз (в отсутствии концентрационного переохлаждения расплава перед фронтом кристаллизации) [18]. Получаемые таким образом эвтектические композиты γ/γ' -MeC имеют высокую жаропрочность. В табл. 3 представлен химический

состав некоторых жаропрочных эвтектических никелевых сплавов с естественно-композиционной структурой.

Таблица 3

Химический состав жаропрочных эвтектических никелевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)									
	Co	Cr	Al	Nb	Ta	C	Mo	W	Re	V
ВКЛС-20	9	4,3	6,2	4,3	-	0,43	0,8	12,5	-	0,8
ВКЛС-20Р	9	4	6,2	3,7	-	0,39	-	12	4	-
СОТАС-744	10	4	6	3,8	-	0,46	2	10	-	-
СОТАС-784	10	4	6,5	4	-	0,4	4	4	4	-
НИТАС-13	3,3	4,4	5,4	-	8,1	0,54	-	3,1	6,2	5,6
НИТАС-С	3,9	4	5,5	-	11,7	0,45	3	4,5	6,6	-

Вследствие неравновесных условий направленной кристаллизации по существующим технологиям литые монокристаллические лопатки из жаропрочных никелевых сплавов имеют дендритно-ячеистое строение (рис. 2). Такие лопатки характеризуется химической и структурной неоднородностью в пределах дендритных ячеек монокристалла, которая обусловлена дендритной сегрегацией (микросегрегация) легирующих элементов.

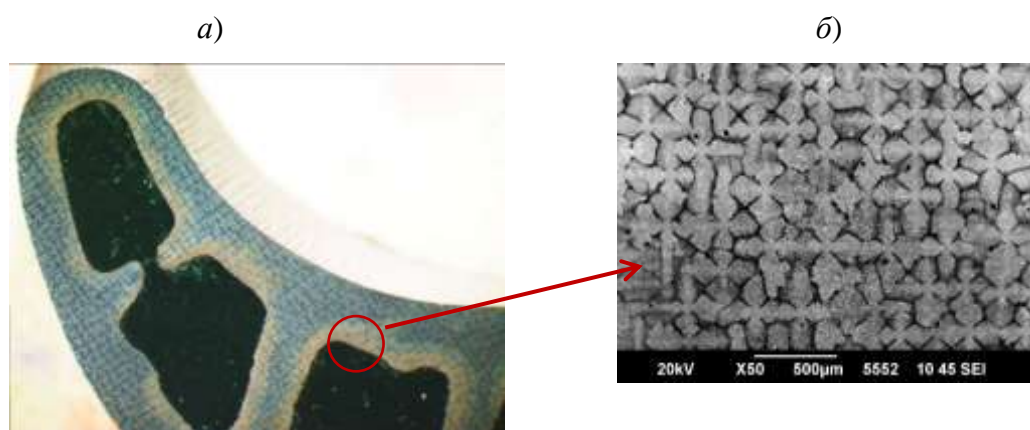


Рис. 2 – Макроструктура (а) и дендритно-ячеистая структура (б) монокристаллической турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава с аксиальной ориентировкой $\langle 001 \rangle$

В табл. 4 представлены значения коэффициентов микросегрегации легирующих элементов для монокристаллических отливок из жаропрочного сплава пятого поколения ВЖМ8, полученных в установке для направленной кристаллизации УВНК-9 [12].

Таблица 4

Локальный химический состав и коэффициенты микросегрегации элементов в сплаве ВЖМ8 после направленной кристаллизации

Элемент сплава	Содержание элемента, мас.%, в месте анализа и коэффициенты микросегрегации K_c		
	Ось дендрита первого порядка	Междендритная область	K_c^*
Al	4,7	6,0	1,3
Cr	2,6	2,2	-1,2
Co	5,3	4,7	-1,1
Ni	56,2	62,0	–
Mo	4,3	4,7	1,1
Ru	6,9/	6,4	-1,1
Ta	4,0/	8,3	2,1
W	5,7	2,5	-2,3
Re	10,4	3,4	-3,1

* $K_c = n(C_{мд} / C_{одп})^n$, где $C_{мд}$ и $C_{одп}$ – концентрации элемента в междендритных участках и осях дендритов первого порядка соответственно, $n = \pm 1$. Если $C_{мд} > C_{одп}$ тогда $n = +1$ и $K_c = (C_{мд}/C_{одп}) > 1$, в этом случае сегрегация считается «прямой»; если $C_{мд} < C_{одп}$ тогда $n = -1$ и $K_c = -(C_{одп}/C_{мд}) < -1$, то сегрегация считается «обратной».

Как следует из табл. 4, легирующие элементы Ta и Al имеют $K_c > 1$, то есть они обогащают междендритные области отливки. Другие легирующие элементы W, Re, Ru и Co показывают обратную сегрегацию ($K_c < -1$). Рений – наиболее эффективный упрочняющий легирующий элемент в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах значительно сегрегирует в оси дендритов ($K_c \approx -3,3$), рутений, также являющийся эффективным упрочняющим элементом, незначительно сегрегирует в процессе направленной кристаллизации ($K_c = -1,1$).

С целью выравнивания химического состава по дендритным ячейкам монокристалла сплавы подвергают гомогенизирующей термической обработке. Температура гомогенизации варьируется в интервале 1300–

1350°C, длительность гомогенизации – от 6 до 40 ч в зависимости от концентрации в сплавах тугоплавких (Re, W, Ta) элементов.

Диффузионные процессы выравнивания концентраций легирующих элементов при гомогенизации в зависимости от температуры и продолжительности выдержки могут быть представлены параметрической зависимостью Ларсона-Миллера – $P=T(20+\log\tau)$ (здесь T – температура гомогенизации, К; τ – время гомогенизации, ч) [14]. На рис. 3 приведены зависимости концентраций Re и Ta в дендритах первого порядка и междендритных областях монокристалла из жаропрочного никелевого сплава ЖС47/ВЖМ1, содержащего 9% Re и 8,8% Ta (по массе), от параметра P . Из этих зависимостей следует, что в дендритах первого порядка и междендритных областях монокристалла концентрации Ta выравниваются при $P=33 \cdot 10^3$, тогда как концентрации Re все еще существенно различаются при $P=34 \cdot 10^3$. Таким образом, полного выравнивания состава по рению в пределах дендритной ячейки монокристалла при гомогенизирующей обработке не происходит.

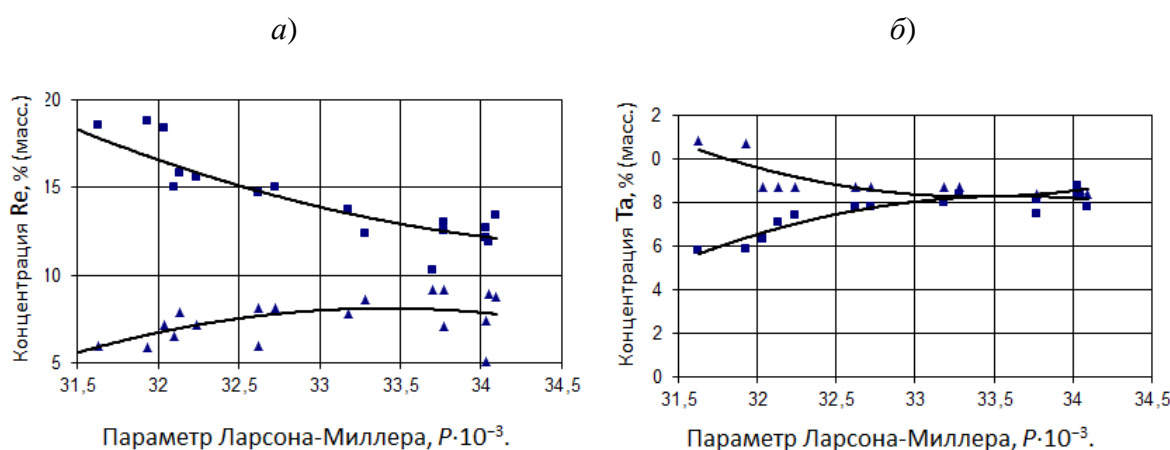


Рис. 3 – Зависимость концентраций Re (а) и Ta (б) в дендритах первого порядка (■) и междендритных областях (▲) монокристалла из жаропрочного никелевого сплава с 9% Re и 8,8% Ta от параметра Ларсона-Миллера (P)

После гомогенизации и двухступенчатого старения гетерофазная структура монокристаллического сплава (рис. 4) состоит из

многокомпонентного γ - твёрдого раствора на основе никеля и высокодисперсных частиц γ' -фазы, формирующейся на основе интерметаллического соединения Ni_3Al . Объёмная доля частиц γ' -фазы в структуре сплавов достигает 60-70%, частицы размером 0,3-0,5 мкм имеют кубовидную форму и разделены прослойками γ -твёрдого раствора толщиной $\sim 0,05$ мкм, в которых расположены ультрамелкие выделения γ' -фазы (рис. 4 б).

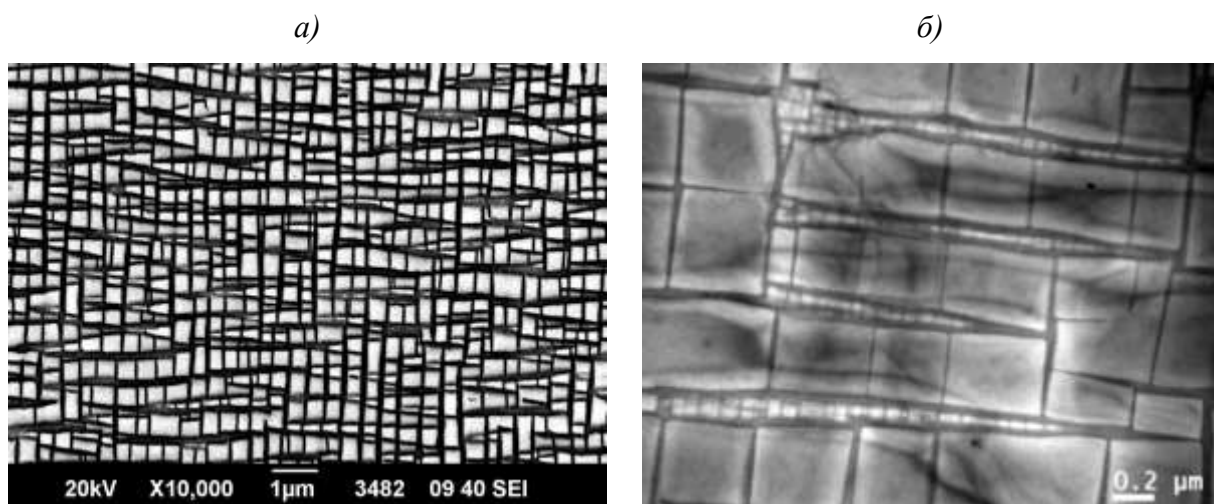


Рис. 4 – Микроструктура монокристалла жаропрочного сплава IV поколения в поперечном сечении отливки турбинной лопатки после термической обработки

Следствием остаточной микросегрегации рения является образование в пределах дендритных ячеек монокристалла локальных областей перелегирования, которые являются потенциальными очагами выделения из γ - твёрдого раствора при высокотемпературном отжиге или испытаниях на длительную прочность ТПУ и других высокорениевых фаз (рис. 5).

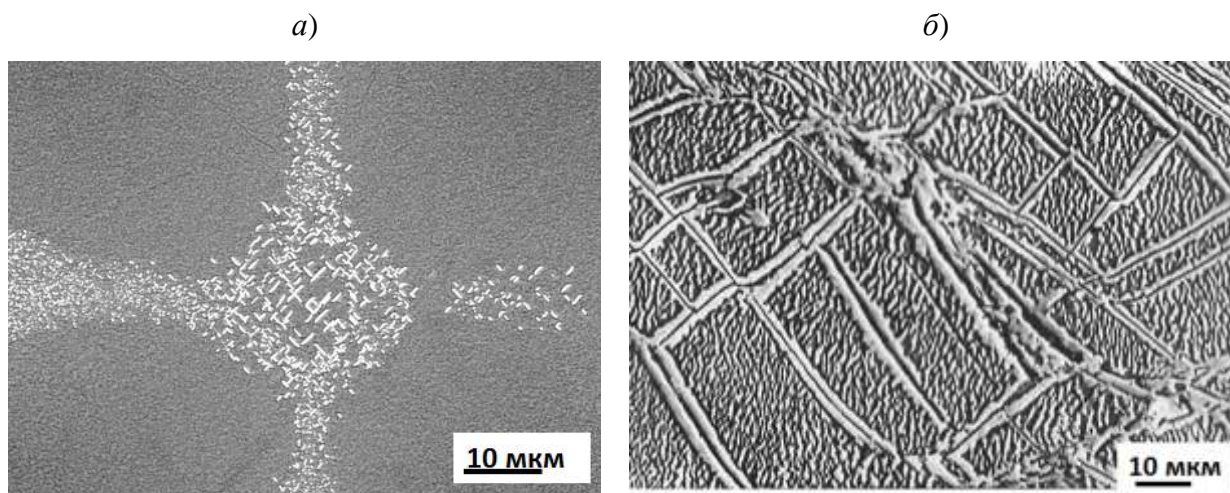


Рис. 5. Образование ренийсодержащих фаз в структуре монокристаллов высокотемпературных жаропрочных никелевых сплавов:

- а* – высокотемпературный (1340°C) отжиг (светлые пластинчатые выделения);
б – испытание на длительную прочность (1100°C) (темные пластины в оболочке из γ' -фазы)

Объёмная доля ТПУ фаз в структуре сплавов определяется не только химическим составом сплава, но и температурой и продолжительностью выдержки при этой температуре, т. е. кинетическим фактором, а именно – процессом диффузии в никелевом твёрдом растворе атомов тугоплавких элементов (W, Re, Mo), которые входят в состав ТПУ фаз.

Для оценки фазовой нестабильности жаропрочных никелевых сплавов к настоящему времени созданы несколько расчетных методов и математических моделей. Среди них наиболее широко применяемыми являются методы оценки сбалансированности химического состава жаропрочного сплава на основе расчета параметра фазовой стабильности ΔE [19] и New PHASOMP (Md) [20].

Параметр фазовой стабильности ΔE определяется следующим образом:

$$\Delta E = E_{\text{сплав}} - E_0 \text{ при } E_0 = 0,036A_{\text{сплав}} + 6,28 \quad (1)$$

где $A_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n A_i C_i$ – средняя атомная масса элементов в сплаве, моль;

$E_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n E_i C_i$ – среднее количество валентных электронов элементов в

сплаве; A_i , C_i и E_i – соответственно атомная масса, атомная доля и количество валентных электронов i -го элемента (sp -электроны алюминия, ds -электроны переходных металлов); n - количество элементов, включая основу сплава без учета углерода, бора, редкоземельных элементов и примесей. Обычно промышленные жаропрочные никелевые сплавы имеют значение параметра $E_{\text{сплав}}$, отличающееся от E_0 на величину $\pm\Delta E$, называемую «дисбалансом легирования» сплава. Сплав считается сбалансированным по химическому составу, если для него выполняется условие: $-0,04 \leq \Delta E \leq 0$.

Метод New PHASOMP (Md) основан на сопоставлении рассчитанного значения параметра $(\bar{Md})_\gamma$ для γ -твердого раствора с критической величиной $(Md)_{\text{крит.}}$, определяемой на основании экспериментальных исследований. Принимается, что для предотвращения выделения ТПУ фаз из γ -твердого раствора должно выполняться условие $(\bar{Md})_\gamma < (Md)_{\text{крит.}} = 0,93$. Для вычисления $(\bar{Md})_\gamma$ используется следующее уравнение:

$$(\bar{Md})_\gamma = \sum_{i=1}^n C_i (Md)_i \quad (2)$$

где C_i – атомная доля i -го элемента в γ -твердом растворе, $(Md)_i$ – величина параметра Md (энергетический уровень d -орбиталей) i -го элемента; n – число элементов, включая основу фазы.

Рассчитанные значения параметров ΔE и $(Md)_\gamma$ для некоторых монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов представлены на рис. 6.

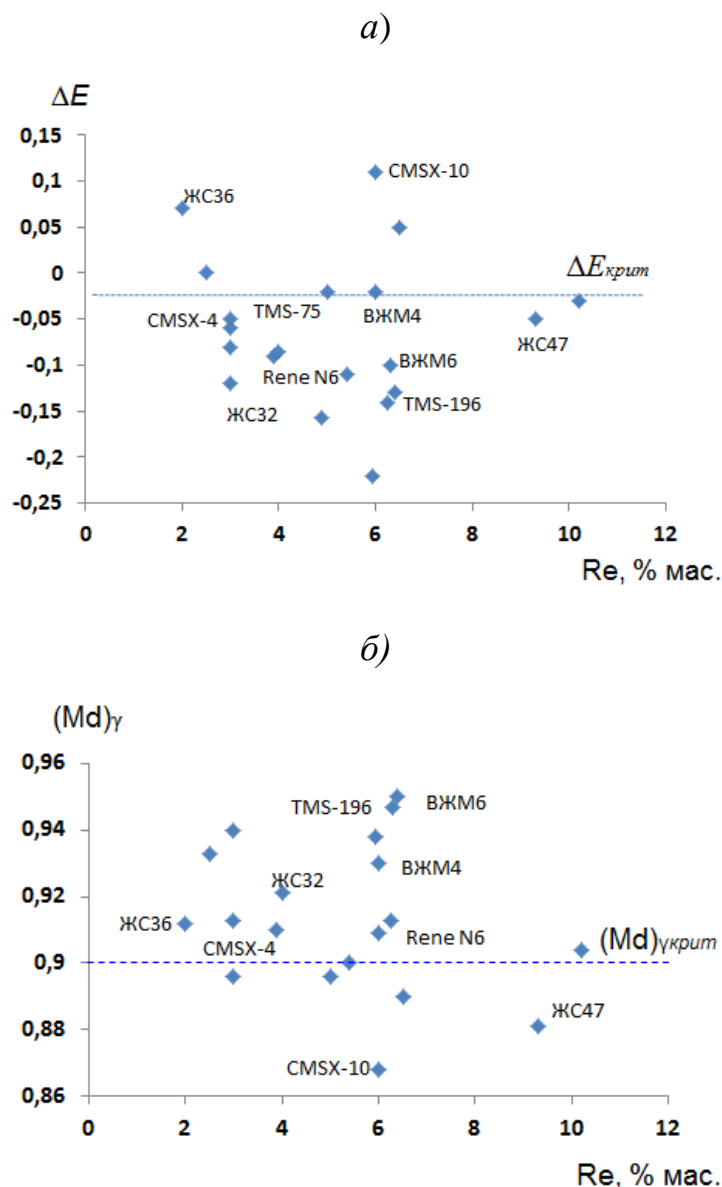


Рис. 6 – Значения параметров, прогнозирующих вероятности появления в структуре жаропрочных никелевых сплавов нежелательных фаз [21]

Данные расчетов, представленные на рис. 6, свидетельствуют о несбалансированности химического состава большинства из рассмотренных сплавов. При этом обращает на себя внимание, что прогнозируемая фазовая стабильность некоторых сплавов, оцениваемая по одному критерию, например $(Md)_\gamma$, не согласуется с результатами прогноза вероятности появления нежелательных фаз по другому рассмотренному критерию ΔE . Причина – различная химическая неоднородность сплавов, обусловленная меняющейся от сплава к сплаву дендритной микросегрегацией рения и

других легирующих элементов, а также неточность определения фазового состава и критических значений параметров $(Md)_\gamma$ и ΔE для разных систем легирования никелевых сплавов. Поэтому, наряду с совершенствованием математических и физических моделей для расчета фазового состава, актуальными остаются экспериментальные исследования фазовых равновесий в многокомпонентных никелевых системах и поиск концентрационных областей легирования для достижения высоких характеристик фазовой стабильности рений-рутенийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов. С целью упрощения способов решения таких задач весьма продуктивным представляется подход, совмещающий физико-химический анализ и технологию нормальной направленной кристаллизации (ННК), кристаллизация с плоским фронтом роста, [22, 23].

Распределение концентраций компонентов сплава при нормальной направленной кристаллизации

В процессе ННК, кристаллизация с плоским фронтом роста (в отсутствие концентрационного переохлаждения расплава перед фронтом роста), многокомпонентного сплава происходит нормальная сегрегация (макросегрегация) легирующих элементов на фронте роста точно также как при затвердевании кристаллов с примесями [22–24]. Компоненты сплава исходного химического состава сегрегируют в твердую и жидкую фазы в соответствии со своими коэффициентами распределения и типом диаграммы состояния. В результате формируется отливка (градиентная отливка) с переменным по длине и однородным по сечению химическим и фазовым составом. Если в течение всего процесса ННК происходит полное перемешивание расплава, то состав твердого сплава на границе раздела твердой и жидкой фаз (C_s) в зависимости от доли затвердевшего расплава (q) описывается известной формулой Пфанна-Шейла [24]:

$$C_s = k_1 C_0 (1 - q)^{k_1 - 1} \quad (3)$$

где C_0 – начальный состав расплава; $k_i = C_s / C_L$ – коэффициент распределения i -го элемента между твердой и жидкой фазами; C_L – концентрация i -го компонента в объеме расплава.

Уравнение (3) определяет концентрацию легирующего элемента в твердой фазе, монотонно возрастающую по длине отливки при $k_i < 1$ или убывающую при $k_i > 1$ с увеличением q . Таким образом, наименьшее содержание i -го компонента при $k_i < 1$ будет в начале отливки, а наибольшая – в его конце. При $k_i > 1$ содержание компонента i в начале и конце отливки будет обратным.

В случае отсутствия при ННК перемешивания расплава изменение концентрации компонентов в твердой фазе по длине отливки происходит в так называемых переходных зонах, расположенных в начале и в конце направленно-кристаллизующей отливки, и может быть вычислено по формуле:

$$C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k_i) \exp(-k_i R x / D_L)] \quad (4)$$

где $C_s(x)$ – концентрация компонента в твердой фазе на расстоянии x от начала отливки; R – скорость перемещения фронта кристаллизации; D_L – коэффициент диффузии атомов компонента в расплаве. По достижении стационарного состояния при $k_i < 1$ концентрация компонента i примет значение C_{0i} и останется на некотором участке длины отливки постоянной. На конечном участке отливки концентрация i -го компонента в твердой фазе начинает снова увеличиваться. Длина такого конечного переходного участка равна характеристической длине диффузионной зоны D_L/R . Длина же начальной переходной зоны равна $D_L/(k_i R)$.

Таким образом, в процессе ННК формируется отливка с переменным по длине и однородным по сечению химическим и фазовым составом (градиентная отливка), т. е. из одного исходного состава сплава может быть получено значительное количество образцов различного химического состава для последующего физико-химического анализа. Выделив и

проанализировав отдельные участки этой градиентной отливки вдоль ее длины можно определить фазовые равновесия в данной системе легирования, а также изучить концентрационную зависимость физико-химических свойств системы. Такой подход ранее был использован с целью оптимизации структуры и фазового состава жаропрочных никелевых сплавов с монокристаллической (ЖС40) и естественно-композиционной (γ/γ' -NbC, γ/γ' -Mo₂C) структурами [23], а также для определения фазовых равновесий двойной системы Ni-Al в области составов γ' - и β -фаз и предельной растворимости рения в γ' -фазе тройной системы Ni-Al-Re [25].

Направленная кристаллизация с плоски фронтом роста фаз

Для обеспечения стабильности плоского фронта кристаллизации многокомпонентного сплава при НК необходимо создать в расплаве высокий температурный градиент вдоль направления кристаллизации и достичь выполнения условия, определяющего устойчивость такого фронта [18]:

$$G/W \geq (G/W)_{\text{крит}}, \quad (5)$$

где G – градиент температуры на фронте кристаллизации, W – скорость перемещения фронта кристаллизации, $(G/W)_{\text{крит}} \sim \Delta T/D$ – критическая величина отношения G/W , определяющая границу устойчивости плоского фронта кристаллизации данного сплава, $\Delta T = (T_L - T_S)$ – разность температур ликвидуса T_L и солидуса T_S многокомпонентного сплава, D – эффективный коэффициент диффузии атомов компонентов в расплаве. Нарушение условия (5) при направленной кристаллизации приводит к формированию в отливке дендритно-ячеистой структуры.

Для монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, разность температур ликвидуса и солидуса которых составляет 50...80°C, величина $(G/W)_{\text{крит}}$ составляет ~ 360 °C·ч/см² (для D использовано значение $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с). Следовательно, кристаллизация с плоским фронтом таких сплавов возможна только при весьма высоком температурном градиенте

($G > 100^\circ\text{C}/\text{см}$) и очень малой скорости кристаллизации ($W < 0,5$ см/ч). Технически обеспечить такие условия кристаллизации достаточно сложно, поскольку максимальное значение градиента G в расплаве перед фронтом роста может быть получено только путем повышения температуры расплава в горячей зоне печи установки для направленной кристаллизации [26]. Отметим, что весьма высокие температурные градиенты ($G \sim 200^\circ\text{C}/\text{см}$) при направленной кристаллизации жаропрочных сплавов достигаются при использовании установок с кристаллизатором на основе жидкометаллического охлаждения [27].

Существуют разнообразные способы, позволяющие проводить направленную кристаллизацию многокомпонентных сплавов с плоским фронтом роста. Из них наиболее широкое применение получил способ непрерывного перемещения керамической формы с расплавом в вертикальном кристаллизационном устройстве печи установки для направленной кристаллизации [27]. Один из таких способов (метод Бриджмена-Стокбаргера [18]) был реализован в лабораторной установке УНК-1, схема которой показана на рис. 7, и использовался авторами настоящей работы при исследовании фазовых равновесий в никелевых сплавах [23, 25, 28, 29].

При направленной кристаллизации в установке УНК-1 керамическая форма (внутренний диаметр 18, длина 90 мм, толщина стенки 2 мм) с расплавом (6), установленная внутри графитового нагревателя (2) на водоохлаждаемый шток (9) кристаллизатора, перемещается с постоянной скоростью вниз через кольцевой водоохлаждаемый медный холодильник (1). Такая конструкция теплового узла установки обеспечивает достижение температурного градиента в расплаве на фронте роста $G \sim 150^\circ\text{C}/\text{см}$ при скорости кристаллизации 0,5 см/ч. Температура нагревателя в этом случае поддерживается на уровне 1720°C .

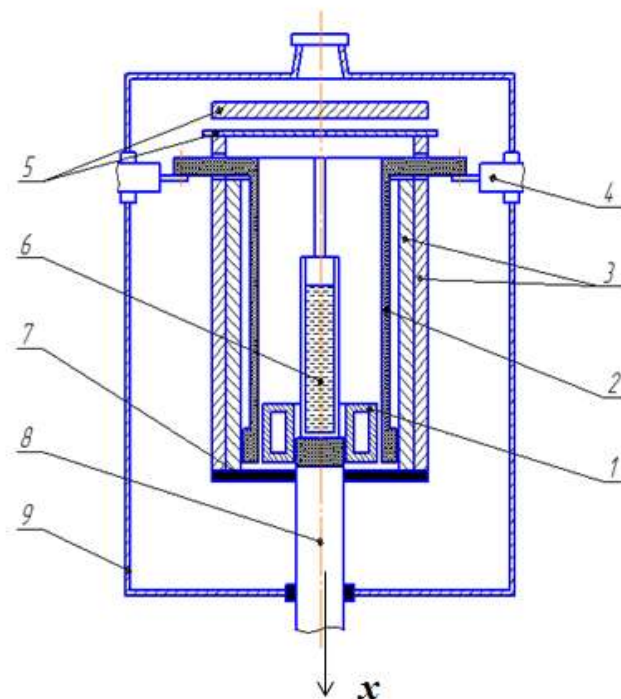


Рис. 7 – Схема теплового узла установки УНК-1 для направленной кристаллизации жаропрочных сплавов:

1 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 2 – графитовый нагреватель сопротивления; 3 – боковые тепловые экраны; 4 – водоохлаждаемые токоподводы; 5 – верхние тепловые экраны; 6 – керамическая форма с расплавом; 7 – нижний тепловой экран; 8 – водоохлаждаемый шток; 9 – корпус вакуумной камеры.

Полученная таким образом направленно закристаллизованная отливка (градиентная отливка) подвергается исследованию различными методами физико-химического анализа. В частности, из градиентной отливки методом электроэрозионной резки вырезается продольная (вдоль оси отливки) пластинчатая заготовка небольшой толщины (~4 мм). Затем из различных по длине частей этой пластины изготавливаются образцы в форме дисков диаметром ~4 мм и толщиной ~1 для проведения исследований температур ликвидуса, солидуса и солвуса γ' (температура полного растворения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе). Эти исследования проводятся методом дифференциального термического анализа (ДТА) например, на установках DSC-404 и HDSC PT 1750. Далее направленно закристаллизованная отливка разрезается на диски толщиной ~8 мм и на торцевой части каждого из них изготавливаются поперечные микрошлифы образцов для растровой

электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-840), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, прибор Superprobe-73) и рентгеноструктурного (дифрактометры ДРОН-3 и D\MAX-2500) анализа.

Физико-химические и структурные характеристики

После нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава, содержащего (% по массе) 5,75Al; 2,5Cr; 11Co; 2Mo; 1,3W; 8,8Ta; 9Re и дополнительно легированного 6Ru [29], градиентная отливка состояла из длинных столбчатых зерен и имела переменный по длине химический состав (далее градиентная отливка). На рис. 8 представлены кривые распределения (макросегрегация) легирующих элементов в зависимости от доли твердой фазы q никелевого сплава, построенные по результатам рентгеноспектрального микроанализа различных сечений градиентной отливки. Представленные на рис. 8 закономерности макросегрегации легирующих элементов хорошо коррелируют с влиянием этих элементов на температуры ликвидуса T_L и солидуса T_S никелевых сплавов. Видно, что концентрации легирующих элементов тантала и алюминия (понижают температуры T_L и T_S никелевого сплава [30]) повышаются, а рения, рутения и кобальта (повышающие температуры T_L и T_S никелевого сплава [30]) уменьшаются в функции q . Следовательно, в процесс НК сплава элементы рений, рутений и кобальт оттесняются в твердую фазу и для них $k>1$, а для алюминия и тантала, которые оттесняются в жидкую фазу, $k<1$.

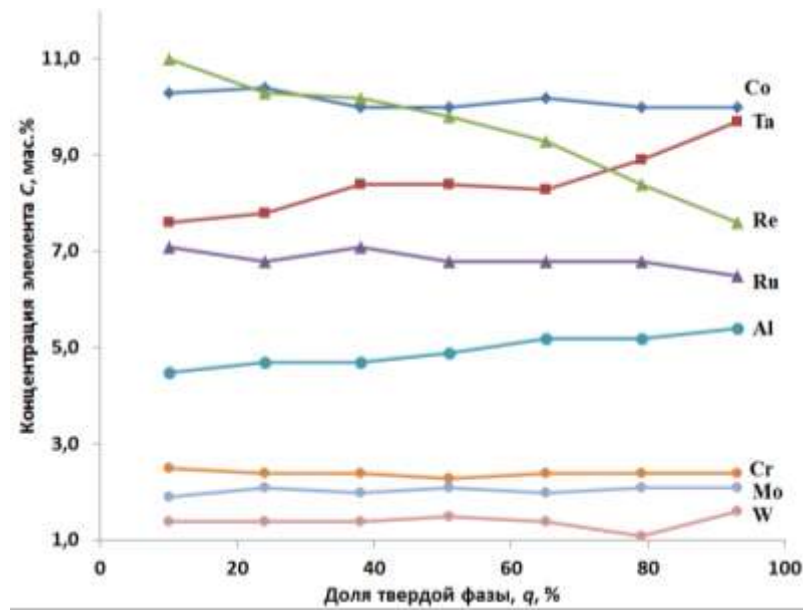


Рис. 8 – Распределение легирующих элементов по длине отливки (в зависимости от доли твердой фазы q) из Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава

Очевидно, указанный характер изменения по длине отливки каждого из этих легирующих элементов обусловлен существованием диффузной зоны на фронте роста, что приводит к их сегрегации (макросегрегации) в соответствии с уравнением (3).

Отметим, что в отличие от процессов микросегрегации, протекающих в пределах дендритных ячеек монокристалла при обычной направленной кристаллизации (см. табл. 4), макросегрегация вольфрама хрома и молибдена при НК Re-Ru-содержащего никелевого сплава не наблюдается, их концентрации практически не изменяются по длине градиентной отливки, для этих элементов $k \approx 1$.

Таким образом, градиентная отливка из никелевого сплава, сформировавшаяся в результате макросегрегации легирующих элементов в процесс НК, должна иметь переменные по длине физико-химические и структурно-фазовые характеристики, которые определяются химическим составом. В частности, к таким характеристикам относятся температуры ликвидуса, солидуса, полного растворения γ' -фазы (γ' -солвус) и объемные доли γ' - и γ -фаз никелевого жаропрочного сплава.

На рис. 9 и 10 приведены данные по изменению температур ликвидуса, солидуса, γ' -солвуса, полученные методом ДТА, и количества γ' -фазы, рассчитанные по результатам рентгеноструктурного анализа, никелевых сплавов, вырезанных из различных сечений градиентной отливки.

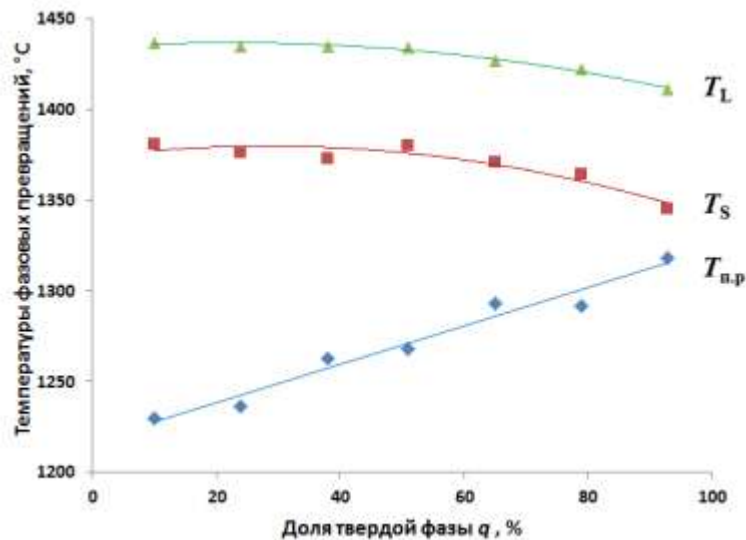


Рис. 9 – Изменение температур полного растворения γ' -фазы (γ' -солвус), солидуса и ликвидуса Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава по длине градиентной отливки (в зависимости от доли твердой фазы q)

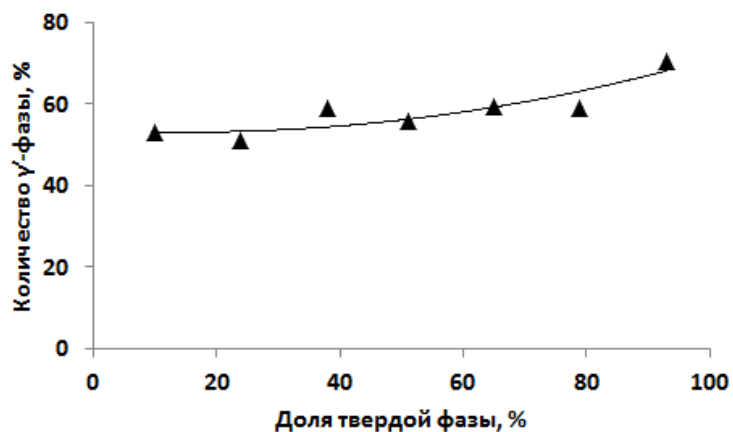


Рис. 10 – Изменение количества γ' - фазы по длине градиентной отливки (в зависимости от доли твердой фазы q) из Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава

Как следует из рис. 9, нижняя часть отливки ($q=10\%$), где содержание алюминия, тантала понижено, а рения и рутения – повышено, имеет по

сравнению с верхней частью ($q=93\%$) более низкие значения температуры полного растворения γ' -фазы $T_{п.р}$ и повышенные солидус и ликвидус.

Объемная доля γ' -фазы $V_{\gamma'}$ в сплавах исследованной градиентной отливки (рис. 10), которую рассчитывали по формуле $V_{\gamma'} = I_{\gamma'} / (I_{\gamma'} + I_{\gamma})$ (здесь $I_{\gamma'}$ и I_{γ} – соответственно рентгеновские интенсивности γ' - и γ -фаз). увеличивается по длине градиентной отливки с 54,6 % ($q=10\%$) до 70,6% ($q=93\%$), что хорошо коррелируя, как это видно на рис. 9, с повышением концентраций γ' -образующих элементов алюминия и тантала.

В результате статистической обработки экспериментальных данных по указанным температурам фазовых превращений, измеренных в образцах, вырезанных из исследованных сечений градиентной отливки, были получены следующие регрессионные уравнения (модели):

$$T_{п.р} = 1263 + 29,7C_{Al} - 17,3C_{Re} + 1,2C_{Ta} + 2,5C_{Ru}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad R^2 = 0,773 \quad (6)$$

$$T_S = 1160 + 21,9C_{Al} + 11,7C_{Re} - 5,5C_{Ta} + 5,5C_{Ru}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad R^2 = 0,865 \quad (7)$$

$$T_L = 1291 + 5,8C_{Al} + 9,2C_{Re} + 0,4C_{Ta} + 2,7C_{Ru}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad R^2 = 0,941 \quad (8)$$

где C_i (i : Al, Re, Ta, Ru) – концентрации элементов в γ/γ' -сплаве, мас. %; R^2 – множественный коэффициент корреляции.

Полученные модели (6...8) позволяет рассчитать по химическому составу Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава в пределах данной системы легирования температуры фазовых превращений. Их анализ показывает, что для достижения максимальных значений γ' -солвуса никелевый жаропрочный сплав должен быть легирован максимально возможным количеством алюминия и тантала при минимально возможном содержании рения. Рений значительно повышает температуры солидуса и ликвидуса, понижает γ' -солвус, а рутений слабо влияет на температуры ликвидуса, солидуса и γ' -солвуса сплава.

Структурные исследования показали, что градиентная отливка Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава имеет ячеисто-дендритную структуру (рис. 11 а, б) [29].

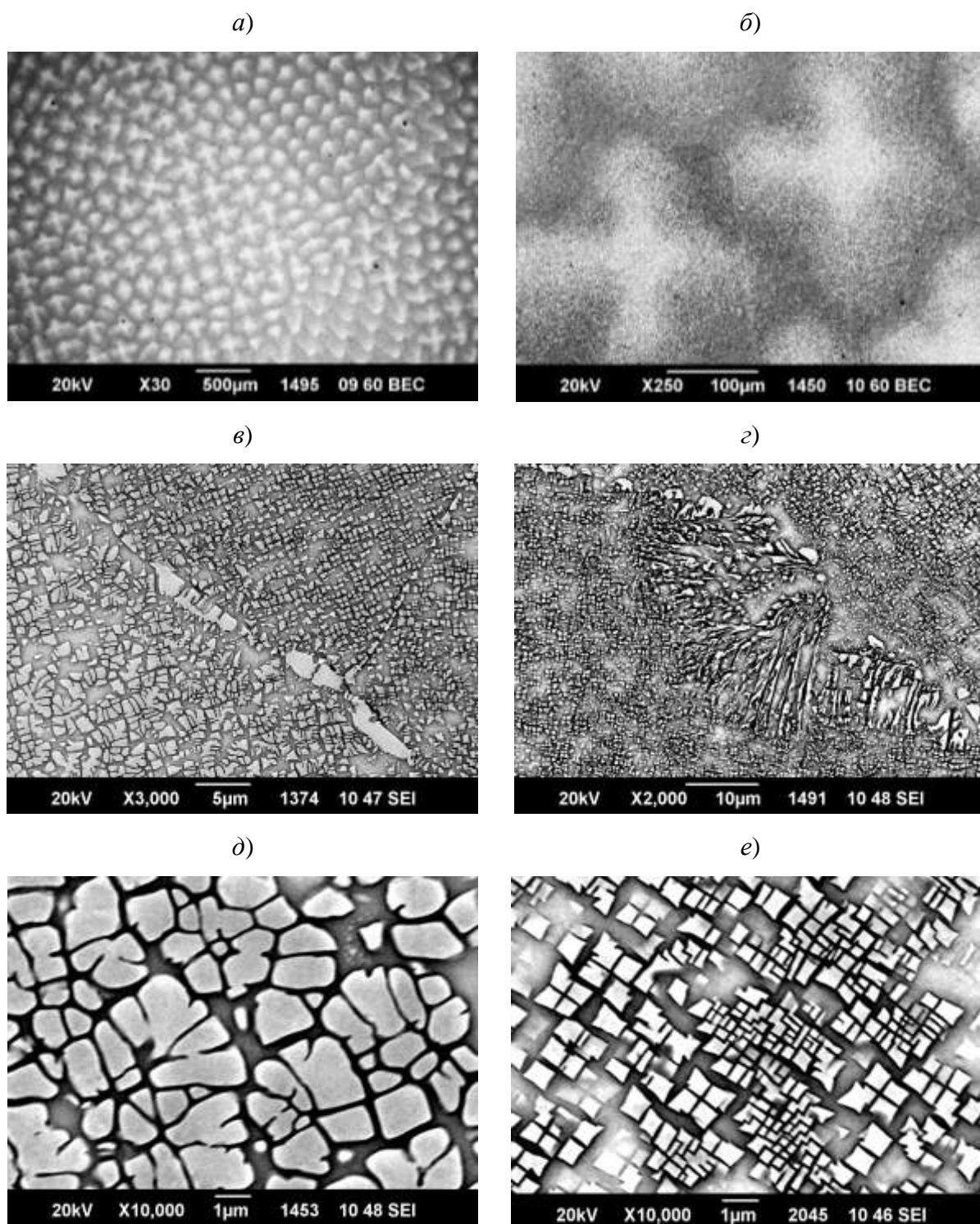


Рис. 11 – Микроструктура Re-Ru-содержащего никелевого сплава в градиентной отливке ($q=24\%$, поперечное сечение):

a, б – ячеисто-дендритная структура; *в, г* – выделения фаз по границам столбчатых зерен (*в* – фаза с повышенным содержанием Al и Ta, *г* – фаза с повышенным содержанием Re и Ru2); *д, е* – частицы γ' -фазы в γ -матрице междендритного участка (*д*) и дендрита первого порядка (*е*)

В γ -матрице междендритных участков столбчатых зерен частицы γ' -фазы значительно более крупные, чем в осях дендритов и имеют неправильную форму (рис. 11 *д, е*). По границам столбчатых зерен наблюдаются крупные частицы фаз с повышенным содержанием алюминия и тантала (рис. 10 *в*), а также рения и рутения (рис. 11 *з*).

Представленная на рис. 11 структура градиентной отливки свидетельствует, что в процессе ННК исследуемого Re-Ru-содержащего никелевого сплава не удалось подавить полностью концентрационное переохлаждение расплава перед фронтом роста. В результате в процессе ННК наряду с макросегрегацией имеет место микросегрегация легирующих элементов в пределах дендритных ячеек отливки. По данным РСМА по всей длине области направленного роста отливки легирующие элементы в дендритной ячейке распределяются таким образом (табл. 5), что алюминий и тантал обогащают междендритные области ($K_c > 1$), вольфрам ($K_c = -1,3 \dots -2,0$) и рений ($K_c = -1,7 \dots -3,5$) концентрируются в осях дендритов; другие легирующие элементы (Cr, Mo, Ru, Co) слабо сегрегируют по дендритным ячейкам. При этом коэффициенты микросегрегации рения и вольфрама (по абсолютной величине) увеличиваются при переходе от нижней к верхней частям отливки и становятся меньше, чем для монокристаллов сплава ВЖМ8 (см. табл. 4), полученных в промышленной установке УВНК-9.

Таблица 5

Распределение коэффициентов микросегрегации элементов по длине градиентной отливки (в зависимости от доли твердой фазы q) из Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава

Доля твердой фазы q , %	коэффициенты микросегрегации K_c							
	Al	Cr	Co	Mo	Ru	Ta	W	Re
10	1,1	-1,0	-1,0	-1,1	-1,0	1,1	-1,6	-1,7
24	1,3	-1,1	-1,0	-1,0	-1,1	1,7	-1,4	-1,8
38	1,3	-1,1	-1,1	-1,1	-1,1	1,4	-1,5	-2,4
51	1,3	-1,1	-1,0	-1,2	-1,1	1,4	-1,3	-2,6
65	1,4	-1,3	-1,1	-1,3	-1,1	1,7	-1,8	-3,5
79	1,3	-1,1	-1,1	-1,1	-1,1	1,4	-1,8	-2,1
93	1,3	-1,2	-1,1	-1,2	-1,0	1,7	-2,0	-2,9

Итак, полученные данные показывают, что, как и макросегрегация, микросегрегация легирующих элементов в процессе нормальной направленной кристаллизации Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава подчиняется уравнению Пфана-Шейла для затвердевания однофазных кристаллов с примесями (3).

Заключение

В процессе медленной ($W=0,6$ см/ч) высокоградиентной ($G\approx 150$ °C/см) нормальной направленной кристаллизации Re-Ru-содержащего жаропрочного никелевого сплава одновременно происходит макро- и микросегрегация легирующих элементов, приводящая к их неоднородному распределению по длине и дендритным ячейкам отливки. В результате формируется отливка с переменными по длине химическим составом (градиентная отливка) и, следовательно, физико-химическими и структурно-фазовыми характеристиками. Совершенствование жаропрочных никелевых сплавов, поиск композиций с максимальными температурами растворения γ' -фазы и солидуса осуществляется по результатам исследования закономерностей изменения фазового состава, структуры и физико-химических свойств вдоль длины градиентной отливки.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Walston S., Cetel A., MacKay R. et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy // *Superalloys 2004*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 15–24.
3. Koizumi Y., Kobayashi T., Yokokawa T. et al. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys // *Ibid*. P. 35–43.

4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. – М.: Наука, 2006. С. 98–115.
5. Fifth generation nickel base single crystal superalloy // TMS-196. Tokyo (Japan): NIMS and INI, 2006. 4 p. URL: <http://www.sakimori.nims.go.jp> (дата обращения: 21.12.2011).
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6–16.
7. Sato A., Harada H, Yeh An-C. et al. A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability // Superalloys 2008. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2008. P. 131–138.
8. Harada H. Development of Superalloys for 1700°C ultra-efficient gas turbines // Proc. 9th Liege Conf. «Materials for Advanced Power Engineering 2010». Belgium: University of Liège, 2010. P. 604–614.
9. Kawagishi K., Yeh An-C., Yokokawa T. et al. Development of an oxidation-resistant high-strength sixth-generation single-crystal superalloy TMS-238 // Superalloys 2012. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 2012. P. 189–195.
10. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36–52.
11. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 72–103.

12. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Висик Е.М., Голынец С.А. Разработка монокристаллического жаропрочного никелевого сплава V поколения // Металлы. 2017. № 6. С. 38–51.

13. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. – М.: Наука, 2006. С. 56–78.

14. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Елютин Е.С. Рений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S5. С. 5–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-5-16.

15. Rae C.M.F., Reed R.C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys // Acta Materialia 2001. V. 49. No. 10. P. 4113–4125.

16. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Самойлов А.И., Тимофеева О.Б., Чабина Е.Б. Высокотемпературные фазовые и структурные превращения в монокристаллах жаропрочного никелевого сплава, содержащего рений и рутений // Материаловедение. 2008. № 10 (139). P. 13–18.

17. Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Жаропрочные эвтектические сплавы // Машиностроение. Энциклопедия. Том II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. – М.: Машиностроение, 2000, С. 810–813.

18. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. – М.: Металлургия, 1980, 274 с.

19. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Кривко А.И., Афоничева О.С. Аналитический метод оптимизации легирования жаропрочных никелевых сплавов // Материаловедение. 2000. № 2. С.14–17.

20. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design // Materials Science Forum. 2004, Vol. 449-452. P. 37–42.

21. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // *Металлы*. 2001. № 2. С. 63–73.

22. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. – М.: Химия. 1976. 200 с.

23. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // *Материаловедение*. 1998. № 5. С. 2–10.

24. Элиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. – М.: Металлургия. 1987. 352 с.

25. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Чабина Е.Б., Дьячкова Л.А. Фазовые превращения и структура направленно закристаллизованных интерметаллидных сплавов системы Ni–Al–Re // *Металлы*. 1994. № 3. С. 85–93.

26. Монастырский В.П. Условия создания высокого градиента температуры при выращивании монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов методом направленной кристаллизации // *Физика и химия обработки материалов*. 2004. № 6. С. 77–83.

27. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. – М.: Наука. 2006. 632 с.

28. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Джюева Е.С., Назаркин Р.М. Структурно-фазовые характеристики жаропрочных эвтектических композитов γ/γ' -NbC, содержащих рений и рутений // *Перспективные материалы*. 2015. № 3. С. 22–33.

29. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Назаркин Р.М. и др. Сегрегация легирующих элементов в направленно закристаллизованных жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений и рутений // *Вопросы материаловедения*. 2015. № 1 (81). С. 27–37.

30. Epishin A.I., Svetlov I.L., Petrushin N.V., Loshchinin Yu.V., Link T. Segregation in single crystal nickel-base superalloys //Defect and Diffusion Forum. 2011. V. 309–310. P. 121–126.

УДК 620.193.27: 620.197.6

Газодинамические однокомпонентные и композиционные защитные покрытия

Архипов В.Е., к.т.н.; Лондарский А.Ф., к.т.н.; Москвитин Г.В., д.т.н., проф.;
Пугачев М.С.

vearkhipov@mail.ru; gvmoskvitin@yandex.ru; pugachevmax@mail.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)*

Аннотация:

Предложен способ защиты от коррозии ответственных изделий, изготовленных из алюминиевых сплавов путем создания композиционного покрытия на их поверхности, из слоя никеля, который наносится на подслои из мягких металлов с использованием газодинамического напыления.

Ключевые слова:

газодинамическое напыление, покрытие, коррозия, прочность.

В настоящее время, как правило, для защиты поверхности применяют разнообразные лакокрасочные покрытия, которые не всегда по механическим характеристикам удовлетворяют условиям эксплуатации и, кроме того, не выдерживают воздействие низкой и высокой температуры. Использование таких методов, как химическое или электрохимическое осаждение покрытий, достаточно трудо- и энергозатратно и не всегда возможно, например, из-за габаритов изделия. Нанесение защитных покрытий газотермическими

методами, например металлизацией, может привести к перегреву металла основы и изменению геометрии, а также механических характеристик изделия. При необходимости нанесения защитных покрытий на локальные участки поверхности эти методы требуют использования дополнительной оснастки для защиты остальной поверхности.

Низкотемпературное газодинамическое напыление (ГДН) позволяет наносить разнообразные функциональные покрытия и не обладает большинством указанных выше недостатков. Метод основан на использовании узконаправленного потока воздуха, имеющего сверхзвуковую скорость, в который вводится механическая смесь частиц металлов и оксида алюминия (корунда). Частицы металлов разгоняются до значительной скорости и, попадая на поверхность, формируют покрытие, а твёрдые частицы уплотняют металл, в результате чего достигаются высокие показатели прочности сцепления покрытия с подложкой (адгезия) и когезионной прочности металла покрытия (когезия).

Газодинамическое напыление имеет ряд существенных технологических и экологических преимуществ по сравнению с традиционными методами нанесения покрытий, например газотермическими. Его можно использовать в производственных и полевых условиях, так как качество покрытия существенно не зависит от воздействия внешней среды. В процессе напыления не происходит вредных выделений, а разогрев деталей, изделий и конструкций не превышает 120-140°C, благодаря чему их геометрия и механические характеристики материала сохраняются. Газодинамическим напылением можно наносить покрытия толщиной от 100 мк до 1 мм со скоростью 10 см²/мин на локальные (без специальной защиты соседних участков) и труднодоступные участки поверхности [1,2].

В настоящей работе представлены результаты исследования свойств однокомпонентных и композиционных покрытий на основе цинка, алюминия и никеля, нанесённых на поверхность низкоуглеродистой стали.

Механические свойства покрытия

Твёрдость алюминия зависит от температуры напыления и повышается до ≈ 1000 МПа при увеличении количества циклов (времени) напыления при температуре потока воздуха 180°C (см.1 рис.1). Повышение температуры потока воздуха до 360°C сопровождается незначительным ростом твёрдости при увеличении количества циклов напыления. Использование максимальной температуры процесса (540°C) приводит к повышению твёрдости при минимальном времени процесса и её снижению при увеличении количества циклов нанесения покрытия (см.3, рис.1). Снижение твёрдости алюминия при увеличении времени напыления обусловлено процессами возврата (отдыха) в нанесённом и деформированном металле [3].

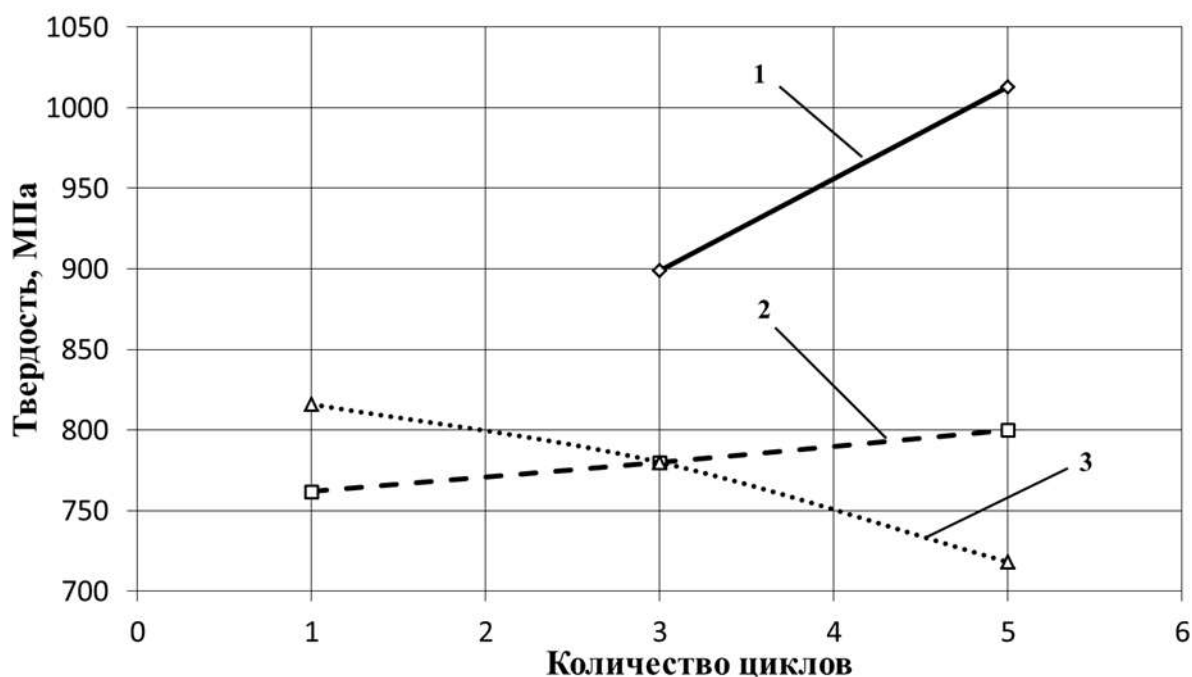


Рис. 1 - Зависимость твёрдости алюминия от количества циклов и температуры напыления: 1 - 180°C , 2 - 360°C , 3 - 540°C

Слой никеля, нанесённый при минимальном количестве циклов и температуре потока воздуха 180°C , имеет твёрдость порядка ≈ 2700 МПа (см.1, рис.2).

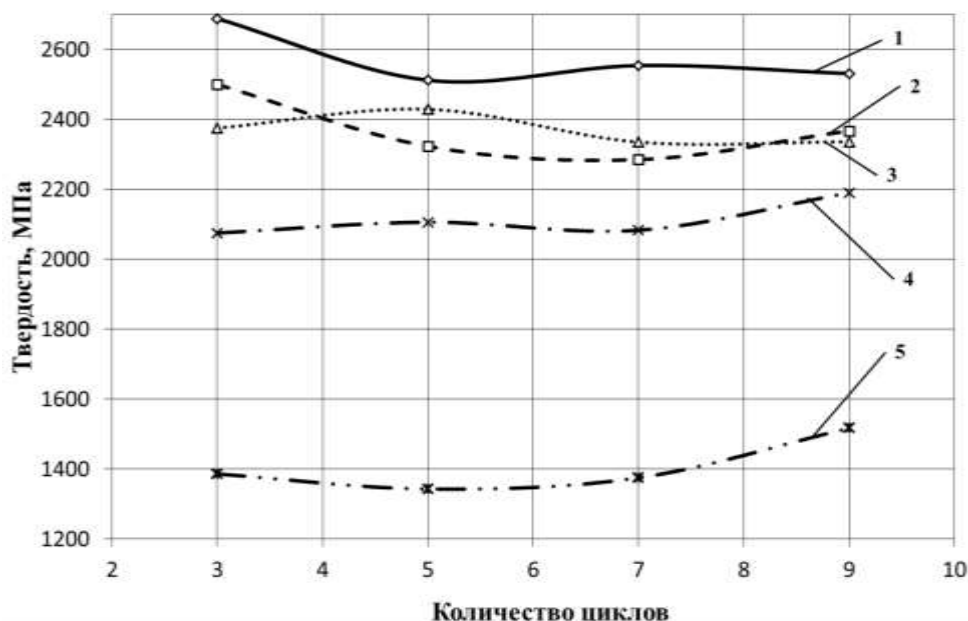


Рис. 2 - Изменение твёрдости никеля в зависимости от количества циклов и температуры напыления: 1 – 180°C, 2 – 360°C; 3 – 540°C; 4 – 540°C с последующей термической обработкой в печи при температуре 530°C и выдержке 2 часа; 5 – 540°C с последующей термической обработкой в печи при температуре 830°C и выдержке 4 часа

Повышение температуры напыления до 360°C приводит к снижению твёрдости примерно на 200 МПа во всём интервале изменения количества циклов напыления (3-9 циклов) (см.2, рис.2). Дальнейшее увеличение температуры напыления до 540°C практически не оказывает влияния на твёрдость формируемого покрытия (см.3, рис. 2). Термическая обработка в печи образцов из стали с покрытием никеля при температуре 530°C и времени выдержки 2 часа незначительно влияет на твёрдость (см.4,рис. 2). Однако, дальнейшее повышение температуры и времени термической обработки в печи сопровождается понижением твёрдости никеля до уровня 1400 МПа (см.5, рис. 2).

Столь высокая твёрдость покрытия никеля и отсутствие значительного влияния режимов напыления на твёрдость нанесённого металла обусловлена дроблением исходной структуры на фрагменты размеров 105 нм и тем, что температура рекристаллизации никеля (640°C) выше, чем термические параметры напыления.

Твёрдость покрытия цинка снижается с 850 до 650 МПа при повышении температуры напыления с 270°C до 450°C.

Высокие значения твёрдости металла покрытия могут способствовать повышению сопротивления разрушению под воздействием твёрдых частиц и взвесей.

При испытании на прочность сцепления покрытия с основой методом сдвига происходит срез нанесённого металла с подложки, поэтому результаты испытания интерпретируются как когезионная прочность металла покрытия на срез [4]. Для покрытия алюминия и цинка когезионная прочность на срез составляет порядка 30 МПа и 35 МПа соответственно и снижается с увеличением температуры напыления (см. 3 и 4, рис.3).

Испытание покрытия при растяжении показывает, что когезионная прочность покрытия алюминия составляет порядка 180 МПа, что в два раза выше, чем объёмная прочность алюминия (см. 1, рис.3) [5]. При повышении температуры напыления когезионная прочность покрытия алюминия снижается до 53 МПа, что связано с процессами, проходящими в деформированном металле при нагреве [3].

Когезионная прочность покрытия цинка при растяжении находится в интервале 93-95 МПа при повышении температуры напыления с 270°C до 450°C (см. 2, рис.3).

Когезионная прочность покрытия никеля при растяжении находится в интервале 64-72 МПа при повышении температуры напыления с 360°C до 540°C (см. 5, рис.3).

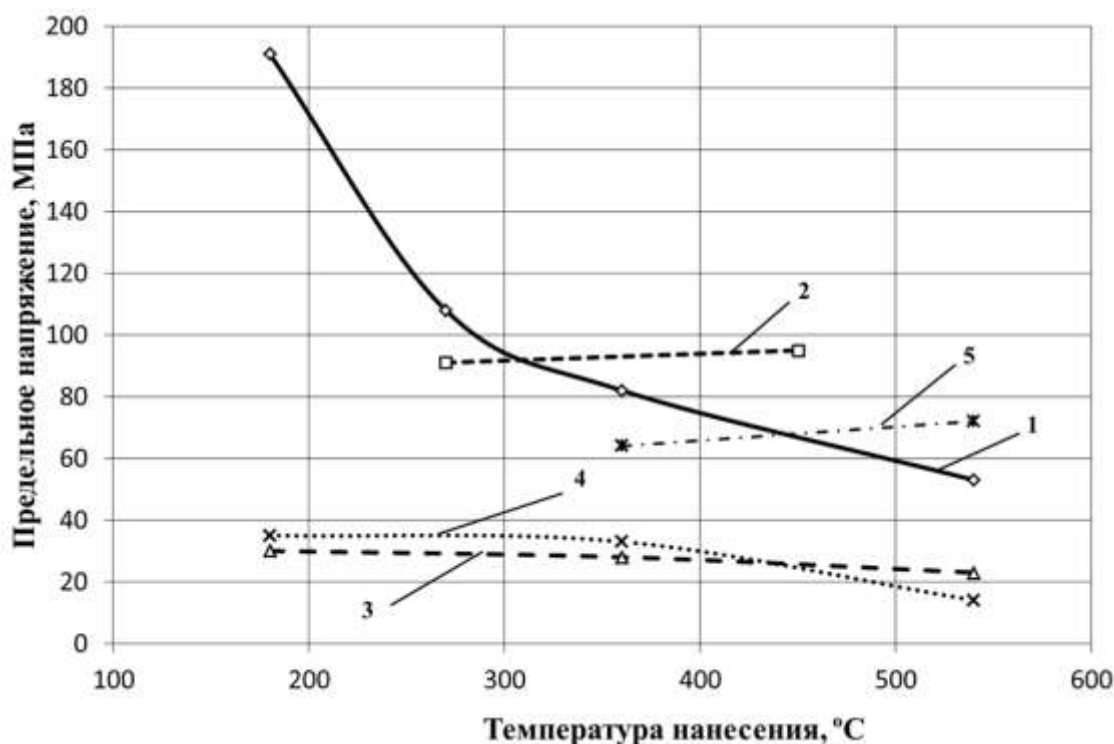


Рис. 3. Зависимость когезионной прочности покрытия от температуры напыления при испытании на растяжение 1- алюминий, 2- цинк, 5- никель и срез 3- алюминий, 4- цинк

В таком случае прочность сцепления покрытия алюминия с подложкой из стали 40Х составляет не менее 30 МПа, а покрытия цинка не менее 35 МПа.

Прочность сцепления покрытий с подложкой (адгезия) и когезионная прочность металла покрытия (когезия) зависят от температуры напыления и достигают значительных величин, что позволяет нанесённому слою металла не разрушаться при значительных нормальных и касательных нагрузках.

Коррозионные свойства

Ускоренные испытания покрытия алюминия и цинка, нанесённого на низкоуглеродистую сталь 20, в среде слабого электролита (3% NaCl) выявили значительные перспективы использования технологии газодинамического напыления для защиты изделий из железоуглеродистых сплавов от коррозии [6].

Коррозионные потери массы у образцов с покрытием цинка, нанесённым методом ГДН, возрастают до 840 часов нахождения образцов в

коррозионной среде, а в дальнейшем снижаются и к концу испытаний составляют $2,8 \times 10^{-15}$ кг/м² (линия 2, рис.3). При нанесении покрытия цинка методом горячего цинкования коррозионные потери массы изменяются по зависимости близкой к линейной (линия 3, рис.4). К концу испытаний общие потери массы составляют $4,3 \times 10^{-15}$ кг/м², что в 1,5 раза выше, чем при газодинамическом напылении.

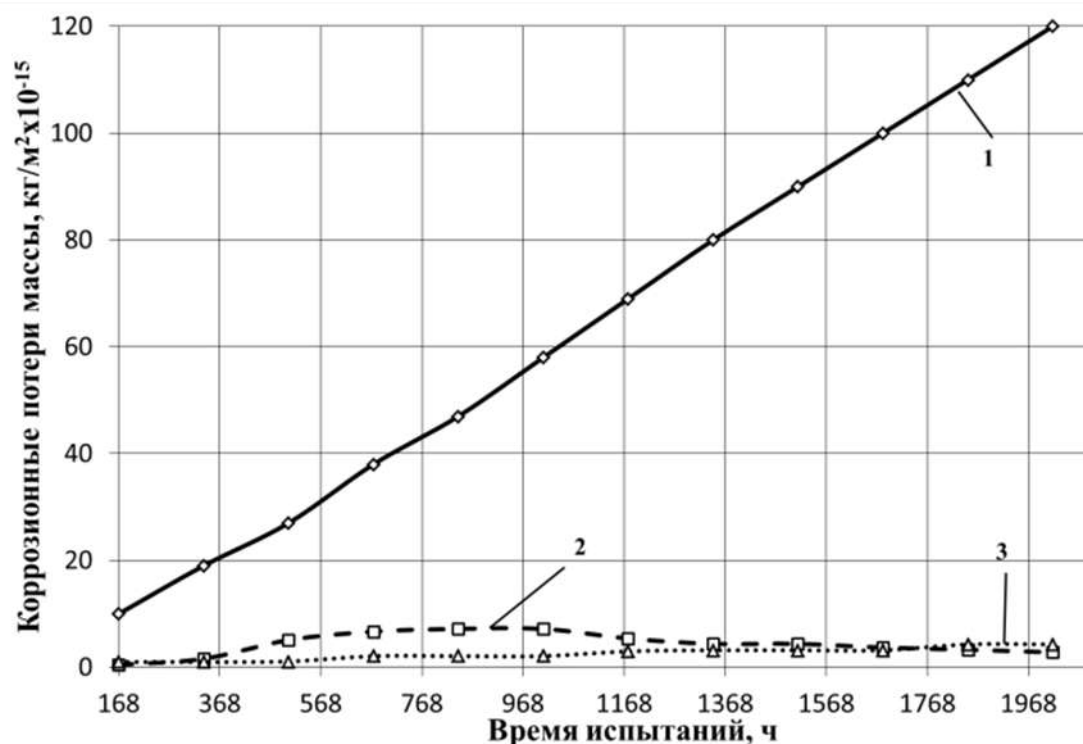


Рис. 4 - Коррозионные потери массы образцов: 1 - сталь 20, 2 – сталь 20 с покрытием цинка, нанесённым методом ГДН, 3 - сталь 08Ю с покрытием цинка, нанесённым методом горячего цинкования.

Скорость коррозии у образцов из стали 20, покрытых цинком методом ГДН, после испытаний в течение 2016 часов составляет $0,63 \times 10^{-15}$ кг/м² год. У образцов из стали 08Ю с покрытием цинка, нанесённым методом горячего цинкования, скорость коррозии выше и составляет $1,0 \times 10^{-15}$ кг/м² год. Таким образом, нанесение покрытия цинка на сталь 20 методом газодинамического напыления позволяет снизить скорость коррозии низкоуглеродистой стали до 45 раз.

Более высокая твёрдость цинкового покрытия, нанесённого методом газодинамического напыления, позволяет более эффективно сопротивляться разрушению в условиях воздействия коррозионно – абразивной среды.

Ускоренные сравнительные испытания стали 20 с покрытиями из алюминия и смеси частиц цинка с алюминием показывают, что коррозионные потери массы покрытия алюминия к концу проведения исследований имеют некоторую тенденцию к снижению с $14,3$ до $10,1 \times 10^{-15}$ кг/м² (см.3, рис.5). У двухкомпонентного покрытия они, наоборот, возрастают с нуля (336 часов) до $10,2 \times 10^{-15}$ кг/м² (2016 часов) и достигают коррозионной потери массы, полученной для покрытия из чистого алюминия (см.4, рис.5). В то же время коррозионные потери массы у покрытия цинка возрастают с $0,47$ до $2,8 \times 10^{-15}$ кг/м² в течение всего времени испытаний. Таким образом, коррозионные потери массы двухкомпонентного покрытия определяются свойством металла, который имеет более низкое сопротивление коррозии. Следовательно, с учётом одинаковой твёрдости покрытия алюминия и двухкомпонентной системы алюминий – цинк целесообразно проводить напыление покрытия на основе алюминия или цинка.

Однако, после термической обработки двухкомпонентного покрытия системы алюминий – цинк при температуре 480°C и времени выдержки 600 с коррозионные потери массы снижаются с $11,0 \times 10^{-15}$ кг/м² до нуля в течение 1512 часов испытаний и затем не изменяются (см. 5, рис.5).

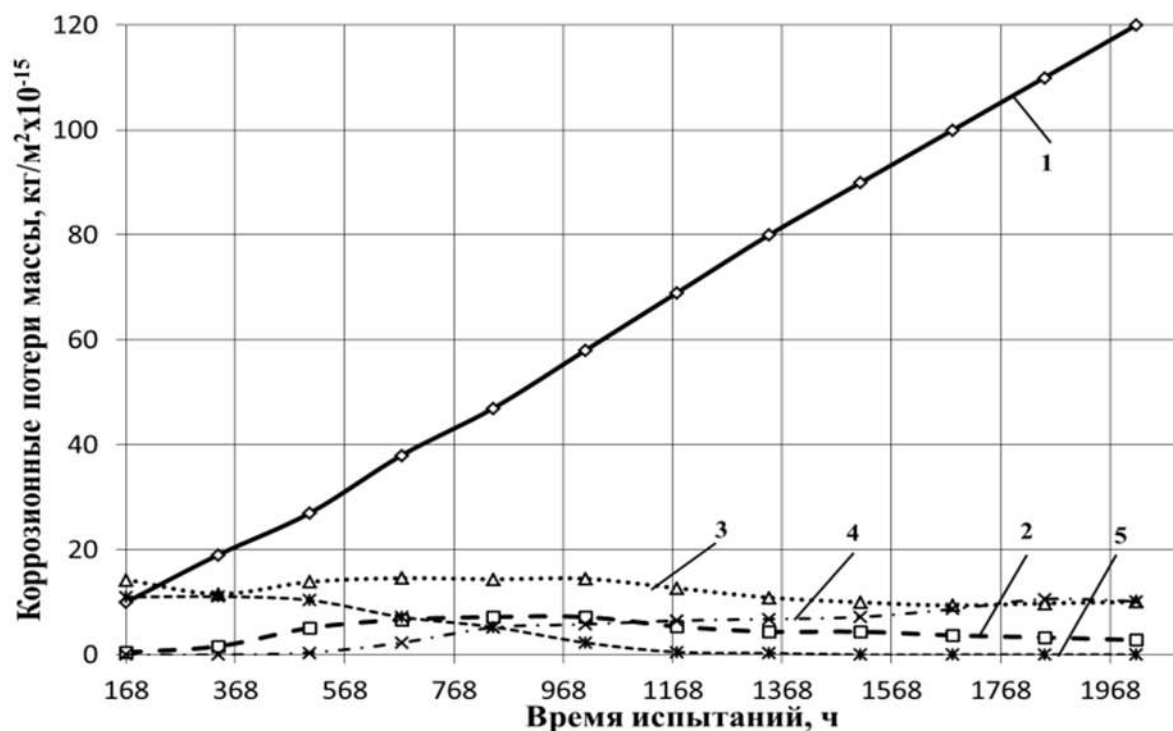


Рис.5 - Коррозионные потери массы для стали 20 (1) и стали 20 с покрытием: 2 – Zn, 3 – Al, 4 – Al+Zn, 5 – Al+Zn (т/о)

Скорость коррозии покрытия алюминия и двухкомпонентного покрытия Al-Zn имеет одинаковую величину и составляет $2,2 \times 10^{-15}$, кг/м² год (табл. 1). После термической обработки двухкомпонентного покрытия скорость коррозии имеет нулевую величину [7].

Таблица 1

Результаты испытаний на коррозию

Скорость коррозии, кг/м ² год x 10 ⁻¹⁵				
Сталь 20	Покрытие			
	Zn	Al	Al + Zn	Al + Zn (т/о)
27,3	0,6	2,2	2,2	0
Повышение сопротивления коррозии, раз				
-	45,5	12,4	12,4	-
Примечание: термическая обработка (т/о) покрытия проводилась в печи при температуре 480°C и времени выдержки 600 с.				

В процессе напыления можно наносить на поверхность изделия покрытие из композиции на основе двух и более металлов. Процесс напыления одного металла на другой осуществляется переключением с одного питателя на другой на блоке установки без существенной корректировки и изменения параметров и режимов напыления [1].

Испытание на коррозионную стойкость показывает, что покрытие никеля повышает сопротивление коррозии низкоуглеродистой стали 20 незначительно (до 2 раз). Однако, за счёт особого механизма формирования структуры, покрытие никеля значительно превосходит покрытие алюминия и цинка по твёрдости 2500-2700 МПа, что может обеспечить ему более высокую способность сопротивляться разрушению под механическим воздействием частиц и взвесей. Поэтому, для повышения сопротивления разрушению покрытия под механическим воздействием на поверхность железоуглеродистых сплавов наносится покрытие из меди, алюминия или цинка, а на него напыляется покрытие никеля.

Коррозионные потери массы образцов из стали 20, с нанесенным покрытием никеля на подслое из меди, достаточно низкие [6]. Их появление отмечается только после 1848 часов нахождения в коррозионной среде и, после завершения испытаний, они составляют $5,9 \times 10^{-15}$ кг/м² (см.3, рис.6). Коррозионные потери массы композиционного покрытия никеля, нанесенного на подслое из цинка, имеют тенденцию к повышению с $1,5 \times 10^{-15}$ кг/м² до $30,6 \times 10^{-15}$ кг/м² при 1512 часов испытаний. Затем коррозионные потери массы снижаются до $24,7 \times 10^{-15}$ кг/м² и сохраняются на этом уровне до конца испытаний (см.1, рис.6). Нанесение подслоя из алюминия оказывается самым эффективным для повышения коррозионной стойкости образцов из низкоуглеродистой стали. На протяжении 336 часов испытаний коррозионные потери массы образца с композиционным покрытием алюминий - никель уменьшаются с $4,4 \times 10^{-15}$ кг/м² до $0,4 \times 10^{-15}$ кг/м² и в дальнейшем снижаются до нуля (см.2, рис.6).

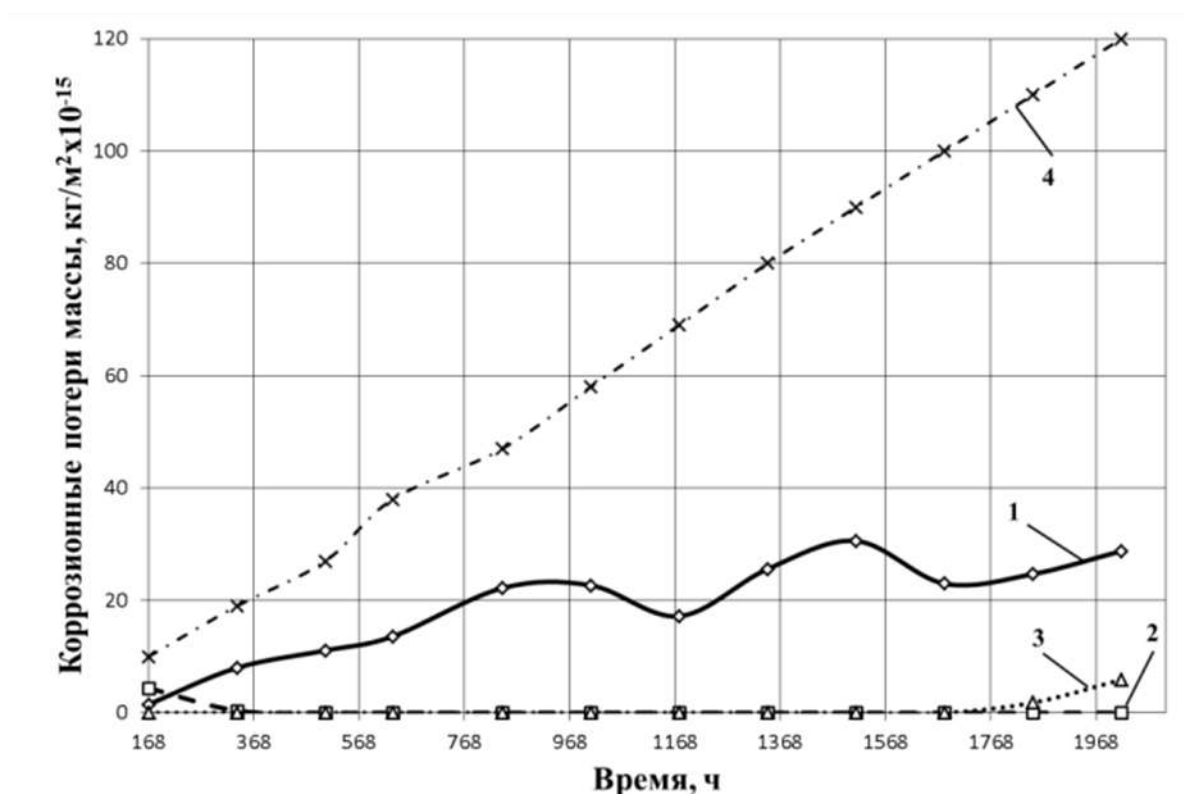


Рис. 6 - Коррозионные потери массы образцов с покрытием никеля, нанесённым на подслои из: 1 - цинка, 2 – алюминия, 3 – меди, 4 - сталь 20

Скорость коррозии композиционного покрытия, где в качестве подслоя используется медь, составляет $1,34 \times 10^{-15}$ кг/м² год, что обеспечивает повышение сопротивления коррозии до ≈ 20 раз (табл. 2). Нанесение подслоя из цинка повышает сопротивление коррозии покрытия никеля чуть больше, чем вдвое. Использование алюминия в качестве подслоя перед напылением покрытия никеля позволяет снизить скорость коррозии до нуля (табл. 2).

Таблица 2

Сопротивления коррозии композиционных покрытий

Скорость коррозии, кг/м ² год × 10 ⁻¹⁵			
Сталь 20	Металл подслоя		
	медь	цинк	алюминий
27,3	1,34	6,56	0
Повышение сопротивления коррозии			
-	20,4	4,2	

Выводы

Газодинамическое напыление позволяет наносить покрытие алюминия и цинка на поверхность железоуглеродистых сплавов, с высокими характеристиками прочности сцепления покрытия с подложкой из железоуглеродистых сплавов, которая составляет не менее 35 МПа и 30 МПа соответственно.

Когезионная прочность покрытия алюминия, цинка и никеля имеет высокие значения - 150, 80 и 70 МПа соответственно, что обеспечит сопротивление разрушению поверхности при больших механических воздействиях.

Нанесение покрытия алюминия и цинка на поверхность железоуглеродистых сплавов позволяет снизить скорость коррозии в среде слабого электролита до 12 и 45 раз соответственно. Нанесение композиционного покрытия на основе алюминия и никеля снижает скорость коррозии до нуля.

Газодинамическое напыление защитных покрытий может стать наиболее эффективным, а в отдельных случаях незаменимым методом нанесения защитных покрытий, которые отвечают требованиям самых жестких условий эксплуатации.

Литература

1. Димет. Применение технологии и оборудования. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dimet-r.narod.ru/> - (Дата обращения 14.10.2014).
2. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика / А. П. Алхимов [и др.] — М.: Физматлит, 2010.- 536 с.
3. Структура и свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением / Архипов В.Е., Дубравина А.А., Куксёнова Л.И., Лондарский

А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачев М.С. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 4 (124). С. 18-24.

4. Сравнительная оценка адгезии покрытий / В.Е. Архипов, А.В. Балашова, А.Ф. Лондарский, Г.В. Москвитин, А.Ф. Мельшанов, М.С. Пугачев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2014.-№ 12.-С. 47-52.

5. Адгезия и когезия газодинамических покрытий / В.Е. Архипов, А.В. Балашова, А.Ф. Лондарский, Г.В. Москвитин, М.С. Пугачев // Труды конференции «Живучесть и конструкционное материаловедение (ЖивКоМ – 2016)». 26-28 октября 2016. С. 196-199.

6. Архипов В.Е., Дубравина А.В., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачев М.С., Хрущёв М.М. Коррозионные свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением / Коррозия: материалы, защита. 2014. № 4. С. 33-38.

7. Свойства алюминий – цинкового покрытия, нанесённого газодинамическим напылением. Архипов В.Е., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачев М.С., Фалалеев Н.С. //Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. №6. С.28-34.

УДК 621.745

Сокращение количества брака по газовой пористости в отливках особого назначения из алюминиевого сплава ВАЛ-14

Коротченко А.Ю.¹, д.т.н.; Поляков Д.В.¹, Сивурова Т.И.²

kor_15@mail.ru, tsivurova@mail.ru,

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана

²АО «ВПК «НПО машиностроения»

Аннотация:

Алюминиевый сплав ВАЛ-14 является сложным для производства отливок, так как приводит к появлению обильной газовой пористости, и решение данной проблемы является актуальным вопросом.

Ключевые слова:

газовая пористость, алюминиевые сплавы, дегазация, продувка инертным газом.

Введение

На нескольких предприятиях Корпорации Тактического Ракетного Вооружения производятся изделия из сплава ВАЛ-14. В связи с тем, что работа по имеющейся технологии приводят практически к 100% браку, на одном из этих предприятий была проведена исследовательская работа по выявлению причин появления и возможностей устранения данной проблемы.

Без исключения все алюминиевые сплавы подвержены газовой пористости. Наиболее сильное отрицательное воздействие на алюминиевые сплавы оказывает водород. По адсорбционной способности алюминий по

отношению к водороду – элемент малоактивный. Растворимость водорода в твердом алюминии при температуре кристаллизации незначительна и составляет 0,033–0,036 см³/100 г. Однако, при плавлении алюминия растворимость водорода резко возрастает – до 0,66–0,69 см³/100 г. Скачкообразное изменение растворимости водорода в металле в период кристаллизации является причиной образования газовой пористости в отливках. Пористость является основным дефектом, снижающим статические, динамические характеристики отливок и механические свойства сплавов [1].

Для очистки алюминиевых сплавов от водорода и твердых неметаллических включений применяют различные методы адсорбционного рафинирования: обработку газами, флюсами, фильтрование расплавов. При этом одним методом эффективно дегазируется расплав и в меньшей степени удаляются неметаллические включения (продувка инертными газами), и наоборот (обработка флюсами) [3, 4].

Технология плавления сплава

Рассмотрим свойства, состав сплава ВАЛ-14 и его изготовление на предприятии.

Химический состав алюминиевого сплава ВАЛ-14 должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 1, механические свойства должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав сплава ВАЛ14

Марка сплава	Основные компоненты, %					
	алюминий	медь	марганец	кадмий	титан	цирконий
ВАЛ14	Основа	4,5-5,0	0,5-0,9	0,04-0,12	0,15-0,35	0,05-0,25

Продолжение таблицы 1

Марка сплава	Примеси, не более, %				
	железо	кремний	магний	цинк	сумма учитываемых примесей
ВАЛ14	0,15	0,2	0,05	0,1	0,6

Таблица 2

Механические свойства сплава ВАЛ14

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	Временное сопротивление σ_B , МПа (кгс/мм ²)	Относительное удлинение, %	Твердость по Бринеллю, НВ (кгс/мм ²)
			не менее		
ВАЛ14	К	Т4	84	14	80
		Т5	44	10	100
		Т6	50	4	120
	З,В	Т4	30	12	70
		Т5	40	7	90
		Т6	43	4	110

Примечание.

Условное обозначение способа литья:

- З – литье в песчаные формы;
- В – литье по выплавляемым моделям;
- К – литье в кокиль.

Рассмотрим технологию расплавления сплава на предприятии.

Для рафинирования и модифицирования сплава применяли:

- калий цирконий фтористый ТУ6-09-3943-75;
- марганец хлористый ГОСТ 612-75;
- натрий фтористый ТУ 113-08-586-86.

Расчет шихты производился на среднее содержание элементов в сплаве:

- медь – 4,8 %;
- титан – 0,25 %;
- кадмий – 0,08 %;
- марганец – 0,7 %.

При расчете шихты учитывался следующий угар элементов:

- алюминий – 1 %;
- медь – 1,5 %;
- титан – 1,0 %;

– марганец – 1,0 %;

– кадмий – 2,0 %.

Технология завода-изготовителя: расчетное количество шихтовых материалов загрузить в разогретый до температуры (760 – 800)°С тигель печи в следующем порядке:

– алюминий первичный;

– лигатуру алюминий – медь;

– лигатуру алюминий – марганец.

Загрузка шихты может производиться в несколько приёмов, для этого оставшуюся шихту подогреть на борту печи.

После расплавления каждой порции шихты необходимо очистить поверхность металла от плены и шлака и после этого загрузить последующую порцию шихты.

После расплавления шихты сплав нагреть до температуры (730–740)°С и ввести лигатуру алюминий – титан.

После расплавления лигатуры алюминий – титан сплав тщательно перемешать, очистить от шлака и окислов и ввести кадмий при температуре не выше (680–700)°С. Кадмий вводить под вытяжным колпаком.

Кадмий при помощи «колокольчика» ввести в расплав. «Колокольчиком» производить тщательное перемешивание сплава, не допуская разрыва окисной пленки на поверхности металла.

Нагреть сплав до (740–750)°С, перемешать, снять шлак, провести рафинирование и модифицирование расплава солью – калий цирконий фтористый, которую засыпать на поверхность расплава в количестве 0,3% от веса шихты и выдержать в течение (5–10) минут.

И так, после тщательного контроля непосредственного проведения плавов на предприятии существенных нарушений технологии выявлено не было. Изученные результаты рентгеноскопического контроля показали равномерно распределенную множественную газовую пористость,

соответствующую 5 баллу. На снимках были четко видны рассеянные в толще стенки отливки пузырьки размером 0.3–1.1 мм. Что позволило сделать вывод о недостаточной дегазации сплава по данной технологии. Случаи возникновения усадочной пористости и газовых раковин на поверхностном слое отливки, вследствие реакции формы на расплавленный металл, не столь часты и чаще всего решаются методом заварки проблемных участков.

Экспериментальная часть

Было решено провести ряд экспериментальных плавов в лабораторных условиях кафедры МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В эксперименте было решено использовать метод дегазации инертным газом (аргоном), а также применить так называемый метод «вымораживания» сплава, т.е. ликвационно-газификационное рафинирование [2]. Ликвационно-газификационный (ЛГ) процесс протекает в расплавах с понижением температуры вследствие образования газообразной фазы, представленной пузырьками водорода, образующего с металлами эндотермические твердые растворы внедрения. Процесс образования газовых пузырьков в металлических расплавах при их охлаждении связан с изменением растворимости водорода в расплаве, т.е. протекает ЛГ-процесс с последующей ликвацией – разделением расплава на жидкую и газообразную фазы. При медленном охлаждении (почти до кристаллизации) в печи растворенные газы выделяются через открытую поверхность в атмосферу. Потом расплав снова нагревают с макс возможной скоростью [5, 6].

Эксперимент проходил в условиях приближенных к заводским.

Были применены: титановый инструмент, плавка проводилась в индукционной печи, продувка осуществлялась аргоном в баллоне с входным манометром ГОСТ 8625-77, от 0 до 160 Атм, класс точности 2,5 и выходным манометром ГОСТ 8625-77 от 0 до 6 Атм, точности не ниже 1,5, аргон газообразный ГОСТ 10157-2016 высший сорт, с помощью титановой трубки.

Таблица 3

Номер плавки	Время основного перемешивания, мин.	Время продувки, мин.	Время вымораживания, мин.	Min. Температура вымораживания, °С	Температура заливки, °С	Общее время плавки	Масса плавки, кг.	Балл пористости по ГОСТ 1583-93
1	5	3	-	-	705	2ч.45м.	6,149	4
2	5	5	-	-	735	3ч.30м.	5,715	3
3	5	7	15	660	720	2ч.30м.	4,582	2
4	7	10	20	650	730	2ч.35м.	5,447	1
5	5	10	10	680	820	2ч.45м.	5,320	5
6	5	10	15	660	710	2ч.30м.	5,210	2
7	7	10	20	650	705	2ч.50м.	5,432	1
8	7	10	15	660	730	3ч.15м.	5,686	2
9	8	10	20	640	720	2ч.35м.	5,132	1
10	7	10	20	650	715	2ч.40м.	5,345	1

После засыпки на поверхность металла калия циркония (IV) фтористого из расчета 0,3% от веса металла в печи, прогретую на раздаточной печи в течение 10–15 минут трубку продувки с включенным аргоном опускали в расплавленный металл. Аргон не должен сильно бурлить, регулировка осуществляется при помощи воздушного редуктора и определяется величиной пузыря на поверхности расплава. Давление аргона приблизительно 121,5 кПа. По окончании продувки трубку из тигля извлечь, перекрыть доступ аргона. Сплав выдержать до температуры «вымораживания», после чего температуру поднять до температуры заливки, снять шлак и приступить к заливке форм.

Степень пористости макрошлифов в баллах устанавливают сравнением их с эталонами шкалы по ГОСТ 1583-93.

Метод – литье в песчаные формы.

В процессе заливки с каждой плавки было получено по 4 образца цилиндрической формы 100*40 мм и 4 образца формы параллелепипед

100*10*40 мм. Последний вид был выполнен для имитации распределения газовой пористости в вертикальной стенке отливки.



График 1

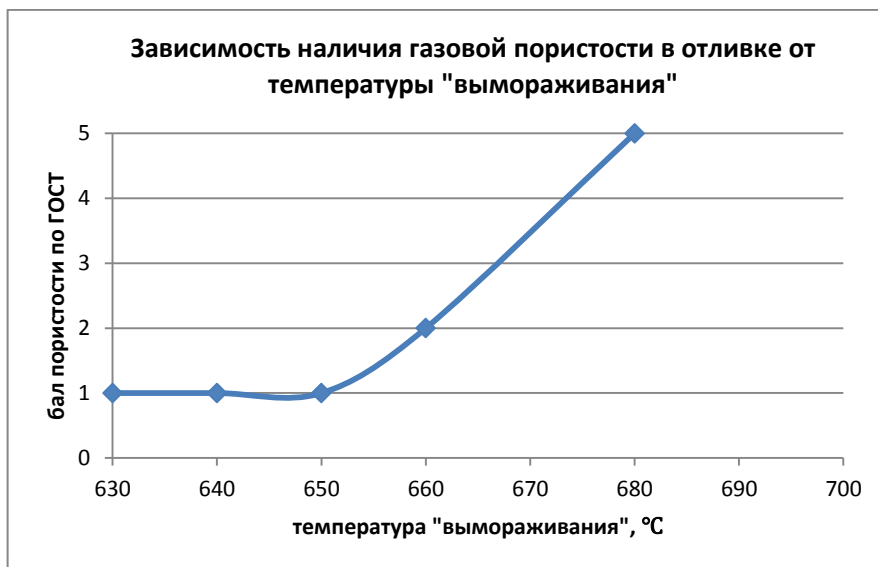


График 2

Заключение

И так, после изучения результатов исследования шлифов, полученных в лаборатории, можно сделать следующие выводы:

– тщательная продувка аргоном сплава ВАЛ-14 позволяет достичь требуемой чистоты металла. На графике 1 наглядно показана зависимость количества газовой пористости от времени продувки сплава.

– метод вымораживания дает закрепляющий эффект и убирает остатки газа из сплава перед заливкой в формы. На графике 2 видно насколько важно опустить температуру как можно ниже к ликвидусу сплава.

– перегрев металла выше 750°C , особенно перед заливкой ведет к мгновенному возникновению обширной газовой пористости.

Так как эксперименты в лаборатории кафедры были признаны успешными, было решено рекомендовать их на производстве.

Для внедрения новой технологии очистки металла на предприятии была создана и согласована программа для цеха, проведены 5 контрольных плавок, после чего был получен результат на 20% увеличивающий выход годного по газовой пористости.

На данный момент технология внедрена и успешно эксплуатируется предприятием.

Литература

1. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Ремизов Г.А. и др. Газы в цветных металлах и сплавах М.: Металлургия, 1982. 176 с.

2. Кечин В.А. Теория и практика ликвационного рафинирования металлических расплавов, Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 4. С. 400-408.

3. Процессы затвердевания, М. Флемингс, М.: «Мир», 1977, 240-247 с.

4. Пикунов М.В. Плавка металлов кристаллизация сплавов затвердевание отливок, М.: МИСИС, 2005, 42 с.

5. Дельцов С.В., Богданов О.В., Сивков В.Л. Снижение газовой пористости в отливках из алюминиевых сплавов, кристаллизующихся в широком интервале температур, Журнал Заготовительные производства в машиностроении. 2011. №1. 6 с.

6. В. Л. Найдек, Д. М. Беленький, Н. С. Пионтковская, А. В. Наривский

Комбинированная обработка алюминиевых сплавов продувкой инертным газом и жидким флюсом. Металл и литье Украины. 2010. № 11. 24-27 с.

УДК 620.178.15

Возможности микромеханических испытаний для оценки механических свойств упрочняемых материалов

Брунеткина Е.В.¹; Смирнов Ю.Г.¹; Собко С.А.¹, к.т.н.

avva@ted.ch70.chel.su

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ», г. Снежинск

Аннотация:

В работе изложены подходы к разработке методов локальной оценки прочностных и пластических свойств металлических упрочняемых материалов с применением микротвердометрии.

Ключевые слова:

микротвердость, микромеханические испытания, нагрузка на индентор, глубина отпечатка, прочностные и пластические свойства, закон Мейера, сварной шов.

Технической документацией при проведении технологических операций по изготовлению корпусных конструкций ответственного назначения, в том числе, малогабаритных, регламентируются требуемые прочностные и пластические свойства материалов деталей. В ряде случаев затруднительно установить эти свойства в определенной зоне образца или конструкции из-за малости ее размеров или невозможности изготовления стандартного образца для механических испытаний. Для подобных случаев нашли широкое применение методы измерения твердости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу. Причем, для косвенной оценки механических свойств

(предела прочности и др.) используется заранее установленное соотношение между твердостью и прочностными характеристиками соответствующего материала. Достижения такого подхода обстоятельно изложены в [1, 2].

Однако существует проблема оценки «объемной» твердости (прочности) материала по данным поверхностных испытаний. Это связано с тем, что твердость на изначально неоднородной (окисленной, модифицированной, термоупрочненной, покрытой и т.д.) поверхности образца не всегда соответствует твердости его сердцевины. В связи с этим представляет практический интерес возможность более надежной оценки твердости сердцевины образца и других «объемных» механических характеристик материала по данным поверхностных микромеханических испытаний.

Также зачастую важна информация о степени неоднородности самого поверхностного слоя, являющейся результатом технологических или физических воздействий на материал деталей. Но подход, предусматривающий применение инденторов с достаточно большим отпечатком, для описания неоднородности поверхностных слоев не применим. Для таких случаев подходит применение микротвердомеров с индентором Виккерса (Кнуппа Берковича) и возможностью регулирования величины отпечатка.

Не менее важна для микротвердометрии задача оценки комплекса механических характеристик в локальных зонах неоднородного по степени упрочнения материала, например, сварного соединения, которые невозможно точно оценить механическими испытаниями стандартных образцов.

В основе усовершенствованных способов микромеханических испытаний (ММИ) лежат измерения в заданную точку поверхности образца с постоянно возрастающей нагрузкой на алмазный индентор Виккерса и возможностью управления размером отпечатка, контролируемым переменной нагрузкой [3, 4]. Эта возможность реализована за счет появления

новых, более точных по координации отпечатка на поверхности испытуемых образцов приборов по сравнению с широко распространенным микротвердомером ПМТ-3.

Изначально способ предусматривал применение обобщенного показателя микротвердости неоднородного слоя.

Как известно [5], состояние поверхности вносит наибольшие изменения в результаты измерения микротвердости. Основные причины этого могут заключаться: в упрочняющем механическом воздействии на поверхность за счет наклепа при вырезке образков и подготовке шлифа к исследованию; в физическом воздействии за счет процессов кристаллизации, рекристаллизации, деформирования, окисления, а также в целенаправленном изменении свойств поверхностного слоя нанесением покрытий, модификацией, поверхностным упрочнением.

Для оценки фактического состояния неоднородной поверхности применен [3] метод расчета интегральной микротвердости HVJ в функции глубины индентации на основе стандартных измерений микротвердости HV. При этом экспериментально–расчетным методом может быть проанализирована зависимость интегральной микротвердости HVJ_i, описанной в виде (1), от глубины восстановленного отпечатка h_i.

$$HVJ_n(P_n) = \frac{\int_{P_1}^{P_n} HV(P)dP}{P_n - P_1} \quad (1)$$

Этот способ микротвердометрии был использован при оценке неоднородности тонкопленочных функциональных покрытий. На рисунке 1 приведен пример расчета интегральной микротвердости образца с покрытием.

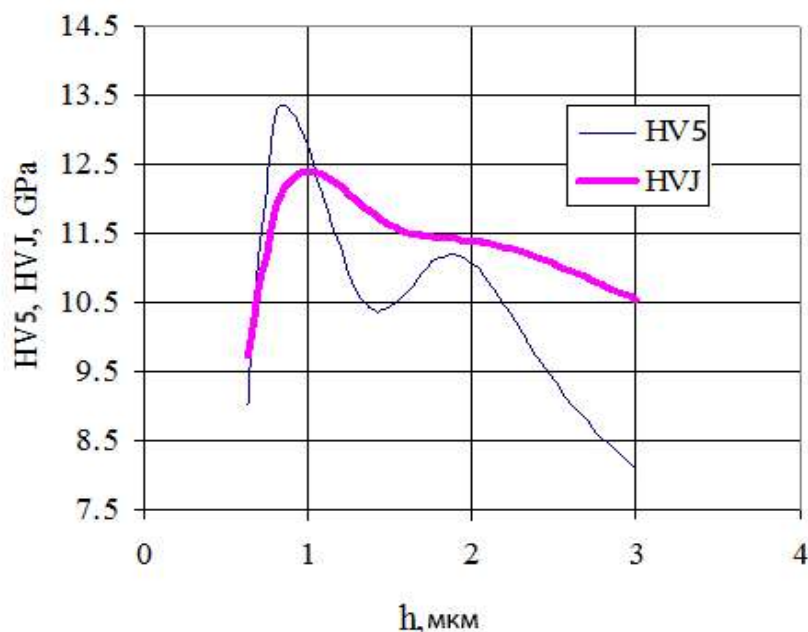


Рис. 1 – Микротвердость HV5 и HVJ композиционного (керамика-металл) покрытия на подложке из стали 12X18H10T

В случае однородной поверхности, характеризующей «объемные» свойства металла, интегральная микротвердость не будет зависеть от глубины отпечатка. Существует ряд способов обеспечения однородной поверхности. Так, для устранения поверхностного наклепа применяют [5]: отливку на полированную поверхность; электрополировку после механической зачистки; рекристаллизационный отжиг; химическое травление поверхностного слоя. В этом случае свойства поверхностного слоя будут соответствовать «объемным» свойствам тестируемого образца, на что и рассчитано применение второго способа [4]. Этот способ предусматривает аналогичную технику измерения микротвердости (в «точку») с пошаговым увеличением нагрузки на алмазный пирамидальный индентор Виккерса и разработан, в том числе, применительно к сварным соединениям малогабаритных конструкций.

При отработке технологии сварки важная роль отводится таким свойствам сварного шва и соединения в целом, как равнопрочность. Шов и околошовная зона термического влияния могут являться слабым местом

конструкции, определяющим ее итоговую прочность. Для прогнозирования механических свойств в этих зонах и был предложен экспериментально-расчетный алгоритм с определением комплекса механических свойств на стандартных образцах и проведением ММИ в интервале нагрузок на этих образцах и в локальных зонах неоднородного по степени упрочнения материала (сварного соединения).

Реализация алгоритма первоначально была опробована на упрочняемой инструментальной стали У8 с учетом ее хорошей термообрабатываемости на широкий интервал твердости за счет варьирования температуры отпуска после закалки. Часть образцов испытывали на растяжение в исходном состоянии, остальные после термообработки. При этом определяли предел прочности, модуль упругости, твердость HV5 и относительное удлинение при разрушении.

На каждом образце из стали У8 на полуавтоматическом приборе была измерена микротвердость в фиксированную точку тестируемой поверхности с пошагово возрастающей нагрузкой от 0,01 до 10 Н.

За экспериментально-расчетную основу способа принята зависимость в виде эмпирического степенного закона Мейера [6, 7], описывающего процесс вдавливания сферического индентора в виде $P=a \cdot d^n$, где d – диаметр отпечатка; a и n константы, причем коэффициент a зависит от прочностных характеристик материала, n – от пластичности.

По аналогии с формулой Мейера, взятой за основу, были определены эмпирические зависимости, описывающие в степенном виде связь твердости с размерами отпечатка ($P=a \cdot h^n$, где P - нагрузка на пирамидальный индентор; h - глубина отпечатка; a и n – коэффициенты) (по средним из трех измерений на каждом образце). На рисунке 2 приведена характерная зависимость, описывающая влияние нагрузки на глубину восстановленного отпечатка.

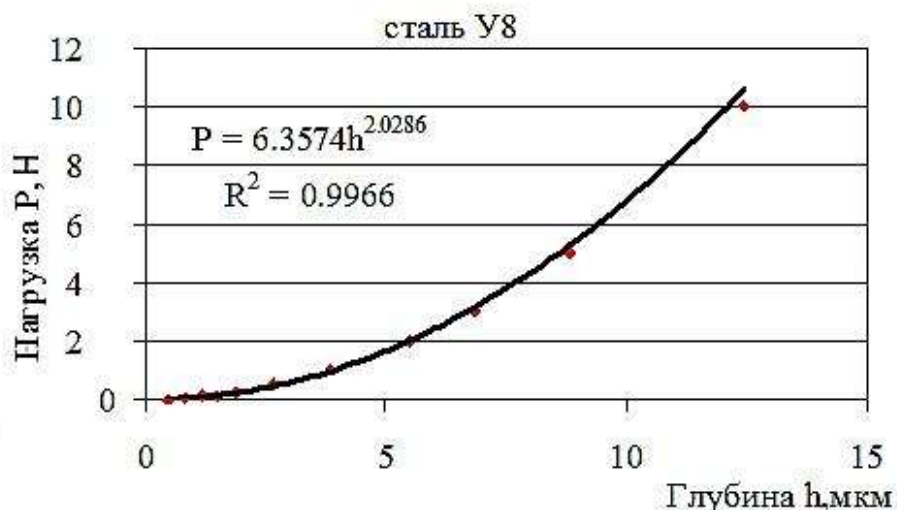


Рис. 2 – Зависимость Мейера для образца из стали У8 в состоянии поставки

Для дальнейшего сопоставления и прогнозирования свойств материала по данным экспериментально-расчетных зависимостей Мейера были подобраны определенные соотношения коэффициентов a и n (переменных), обеспечивающие получение линейных зависимостей механических характеристик от этих переменных (2-5):

$$HV5=34,25a+36,03 \quad (R^2=0,99), \quad (2)$$

$$\sigma_b \text{ (Н/мм}^2\text{)}=63,06(n \cdot a)-2,20 \quad (R^2=0,99), \quad (3)$$

$$\delta_{\text{разр}} \text{ (\%)}=38,51(n/a)-3,42 \quad (R^2=0,94), \quad (4)$$

$$E \text{ (Н/мм}^2\text{)}=188590(n/a)+167727 \quad (R^2=0,99) \quad (5)$$

Критерием выбора переменных этих линейных зависимостей твердости HV5, предела прочности σ_b , относительного удлинения $\delta_{\text{разр}}$ и модуля упругости E от a и n принимали максимальную величину достоверности аппроксимации R^2 . Пример одной из этих зависимостей в графическом виде показан на рисунке 3.

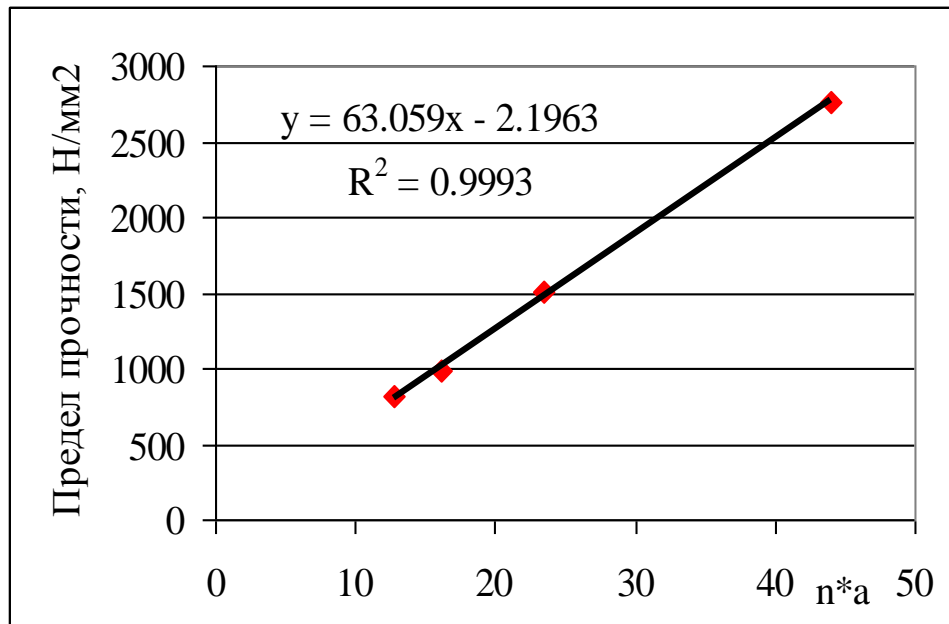


Рис. 3 – Графическая интерпретация линейной зависимости предела прочности σ_b от $(n \cdot a)$

Для проверки достоверности данных зависимостей по предложенному методу была измерена микротвердость контрольного образца и экспериментально определены его механические характеристики. При этом отклонение расчетных и экспериментальных данных не превысило 5% (таблица 1). С учетом интервала разброса экспериментальных значений прочностных характеристик (и микротвердости) эти отклонения можно считать допустимыми для практических расчетов.

Для сопоставления расчетных данных, полученных по эмпирическим моделям, с экспериментальными данными измерена твердость HV5 электронно-лучевого шва (сталь У8) и по модельной зависимости (с применением ММИ) оценено ее расчетное значение. Полученные данные, с учетом усредненной неоднородности в пределах каждого отпечатка, показали хорошую сходимость рассмотренной модельной зависимости с результатами прямых измерений (по твердости).

Прогнозирование механических свойств контрольного образца в состоянии поставки (при зависимости глубины отпечатка от нагрузки $P=6,16h^{2,02}$)

Параметр	Экспериментальные данные	Расчетные данные по микротвердости	Отклонение экспериментальных данных от расчетных, %
Твердость HV5	250	248	0,02
Предел прочности σ_b , Н/мм ²	815	777	4,7
Удлинение при разрыве $\delta_{разр}$, %	9,5	9,1	4,3
Модуль упругости E, Н/мм ²	227408	228931	0,7

Объединение приведенных выше двух способов оценки механических свойств металлических материалов дает возможность за один подход при ММИ оценить «объемные» свойства материала детали с достаточной для практического применения точностью, как с учетом незначимости степени технологической или физической неоднородности ее поверхностного слоя, так и при малых габаритах. Также такой подход применим к оценке механических свойств в локальной зоне неоднородного по степени упрочнения материала, например, зоны термического влияния сварного шва.

Литература

1. Марковец М.П. Определение механических свойств материалов по твердости. – М.: Машиностроение, 1979. – 191 с.
2. Семин А.М. Определение механических свойств металлов по характеристикам твердости. – М.: Современный Гуманитарный Ун-т, 2000 г. – 154 с.
3. Способ оценки микротвердости. Патент России № 2231040. Б.И. №17, 2004.
4. Способ оценки микромеханических характеристик локальных областей металлов. Патент России № 2554306. Б.И. №18, 2015.

5. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с..
6. Испытания материалов непрерывным вдавливанием индентора/ С.И. Булычев, В.П. Алехин. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.
7. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976г. – 230 с.

УДК 621.791

Технологические особенности сварки корпусных конструкций из титанового сплава ОТ4

Гареев И.С.¹; Лобанов С.Н.¹; Писарев М.С.¹; Собко С.А.¹, к.т.н.

avva@ted.ch70.chel.su

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ», г. Снежинск

Аннотация:

Предложен новый метод сварки с расчетно-теоретическим определением скорости подачи присадочной проволоки, обеспечивающий минимальную деформацию при нагреве и усадке и эффективно сокращающий полный цикл изготовления сварных корпусных конструкций.

Ключевые слова:

аргонодуговая сварка, присадочная проволока, титановый сплав, корпусные детали, металлографический анализ, механические испытания.

Для корпусных конструкций, включающих сочетание массивных и тонкостенных элементов и работающих при повышенных знакопеременных нагрузках в условиях циклического нагружения, рекомендуется выбирать стыковое соединение деталей с полным проплавлением корня шва, поскольку, сварные швы являются критичными элементами в части обеспечения расчетного запаса прочности всей конструкции. Поэтому они не должны иметь непроваров, трещин, пор, вольфрамовых включений, резких переходов от шва к основному металлу и других дефектов, уменьшающих площадь рабочего сечения шва.

Кроме этого, при изготовлении ответственных корпусных деталей выставляются более жесткие требования по точности изготовления конструкций (минимальный уровень сварочных деформаций). Это приводит к усложнению задач по разработке технологических процессов изготовления таких деталей, но обеспечивает заданный уровень их эксплуатационных свойств.

Поэтому для изготовления корпусных деталей, контейнеров, летных конструкций, корпусов различного промышленного назначения все более широко применяют материалы с повышенными механическими и эксплуатационными характеристиками. Внедрение этих материалов диктуется необходимостью работы изделий в специфических условиях, высоким уровнем их рабочих характеристик и технологичностью.

Одним из таких материалов является титан и сплавы на его основе. Благодаря особым физико-механическим свойствам сплавы на основе титана обладают повышенной удельной прочностью при различных температурах эксплуатации, достаточной пластичностью и вязкостью, стойкостью против воздействия агрессивных сред [1].

В то же время, большая химическая активность и жидкотекучесть титана при высоких температурах и, особенно в расплавленном состоянии, по отношению к газам (кислороду, водороду и азоту), является причиной образования дефектов (непроваров, прожогов, пор) и потери пластичности.

Для предотвращения взаимодействия титана с газами атмосферы при сварке необходимо тщательно защищать не только расплавленный металл сварочной ванны и обратную сторону (корень) шва, но и остывающие участки металла шва и околошовной зоны вплоть до температуры 400°C как с наружной, так и с внутренней стороны, даже в том случае, если слои металла не расплавились, а только нагревались выше этой температуры.

Использование титановых сплавов при изготовлении сварных конструкций требует решения ряда технологических задач, связанных с

выбором оптимальных режимов сварки и обеспечением надёжности и равнопрочности сварного соединения и основного материала.

Настоящая работа выполнена применительно к сварке корпусных деталей из титанового сплава ОТ4.

На рисунке 1 представлена конструкция сварного соединения и схематичное изображение конфигурации сварного шва.

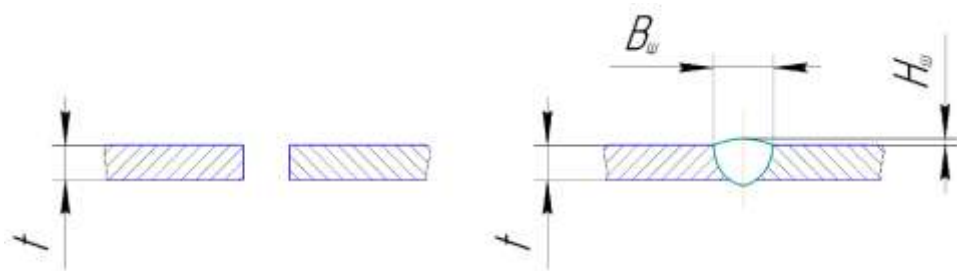


Рис. 1 – Конструкция сварного соединения и схематичное изображение конфигурации сварного шва с полным проплавлением

Для уменьшения уровня сварочных деформаций, а также сокращения цикла изготовления корпусных конструкций был разработан новый метод автоматической аргодуговой сварки неплавящимся электродом корпусных деталей за один проход с применением сварочной проволоки, рисунок 2. В таком варианте сварка обеспечивает формирование шва со сквозным проваром (без концентраторов напряжений) и всесторонней защитой аргоном всех участков сварного соединения, нагретых до 400 °С и выше.

При сварке за один проход с применением присадочной проволоки обеспечивали необходимую конфигурацию сварного шва (с усилением) за счет расчетного определения скорости подачи сварочной проволоки [2].

$$U_{n.пр.} = K \cdot U_{св.}, \quad (1)$$

где $U_{св.}$ – скорость сварки, $K = \frac{B_w \cdot H_w}{d_{св.пр.}^2}$ – коэффициент характеризующий

объём наплавленного металла сварочной проволоки, B_w – требуемая ширина

шва, $H_{ш}$ – требуемая выпуклость шва снаружи, $d_{св.пр.}$ – диаметр сварочной проволоки.

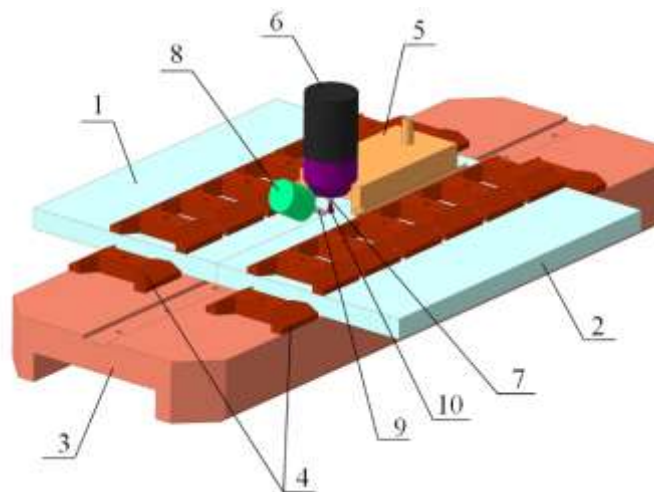


Рис. 2 – Схематичное изображение процесса автоматической аргонодуговой сварки неплавящимся электродом
1, 2 – свариваемые детали, 3 – подкладка, 4 – прижимы, 5 – насадок,
6 – сварочная горелка, 7 – неплавящийся электрод, 8 – механизм подачи сварочной проволоки, 9 – сварочная проволока, 10 – сварочная дуга

Применительно к сварке корпусных деталей толщиной 2,5 мм из сплава ОТ4 была рассчитана скорость подачи присадочной проволоки диаметром 1,6 мм при заданной скорости сварки $v_{св.} = 280 \text{ мм/мин}$ и следующими геометрическими параметрами шва: $B_{ш} = 11 \text{ мм}$ и $H_{ш} = 0,4 \text{ мм}$. Расчетная скорость подачи сварочной проволоки при этих условиях должна составлять: $v_{п.пр.} = 480 \text{ мм/мин}$, при $k = 1,71$.

Для формирования шва со сквозным проваром по ранее установленным экспериментальным зависимостям тока сварки от толщины детали (рисунок 3) определяли значения сварочного тока.

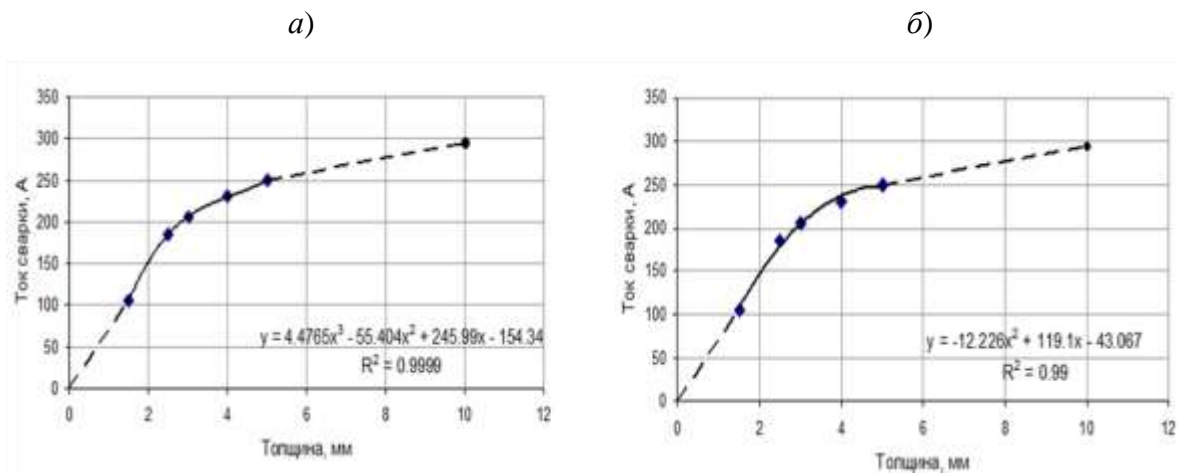
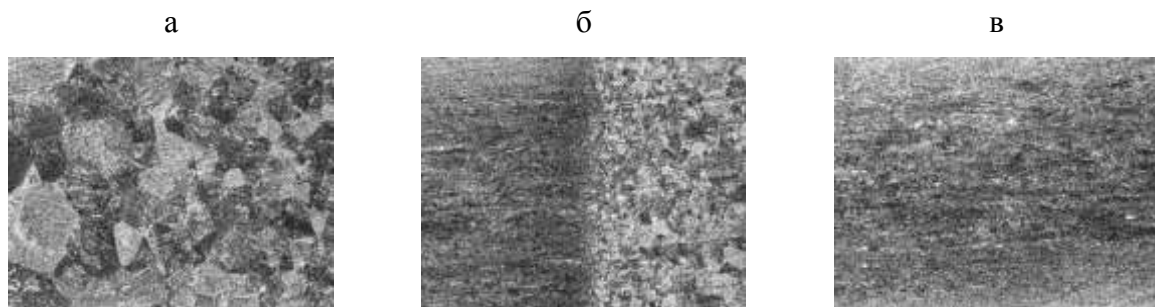


Рис. 3 – Экспериментальные зависимости тока сварки от толщины свариваемых деталей при условии сквозного провара: а – аппроксимация кубическим полиномом; б – аппроксимация квадратичным полиномом

На рисунках 4 и 5 представлены поперечное сечение сварного соединения сплава ОТ4 толщиной 2,5 мм, выполненного за один проход с применением сварочной проволоки, и микроструктура основных зон сварного соединения.



Рис. 4 – Поперечное сечение сварного соединения толщиной 2,5 мм, $\times 10$



а – сварной шов; б – зона термического влияния; в – основной металл

Рис. 5 – Микроструктура сварного соединения, $\times 100$

При таком варианте сварной шов формируется с необходимыми параметрами по ширине и выпуклости шва снаружи, без концентраторов напряжений.

Микроструктура сварного шва и участков зоны термического влияния характерна для α -сплавов титана, к которым относится сплав марки ОТ4 и отличается большим размером зёрен. В зоне термического влияния отмечено образование отдельных широких пластин. Кристаллическое строение сварных соединений титановых сплавов в основном определяется термическим циклом сварки. При оптимальных значениях параметров термического цикла сварки у металла шва сплава титана и зоны термического влияния существенно не снижается пластичность по сравнению с основным металлом [3].

При механических испытаниях образцов сварных соединений на растяжение разрушение происходило по основному металлу, то есть, прочность сварного соединения определяется прочностью основного металла (таблица 1). Это связано с тем, что шов (и зона термического влияния) имеют более высокую твердость.

Пластичность сварного шва оценивали испытаниями на изгиб. Угол изгиба для образцов из листового проката титанового сплава марки ОТ4 толщиной 2,5 мм по ГОСТ 22178-76 должен составлять не менее 35 градусов. Полученные данные по изгибу образцов соответствуют этим требованиям.

Таблица 1
Механические свойства сварных соединений образцов толщиной $t = 2,5$ мм

Параметр	Основной металл	Сварной шов	Зона термического влияния
Предел прочности σ_b , кгс/мм ²	76,5 – 76,7	88,2 – 93,6	95,8 – 96,1
Угол загиба, град	–	44 – 66	–
Средняя твердость (HV5/10)	250 - 265	262 - 283	260 - 274

Таким образом, разработан новый метод аргонодуговой сварки неплавящимся электродом корпусных деталей за один проход с применением сварочной проволоки, обеспечивающий контроль геометрии шва, полное проплавление кромок и формирование корня шва на подкладке. Расчет скорости подачи сварочной проволоки позволяет получить сварной шов необходимой конфигурации по ширине и выпуклости снаружи. Применительно к сварке деталей толщиной 2,5 мм из сплава ОТ4 обоснован выбор оптимальных режимов сварки. По результатам механических испытаний образцов сварных соединений установлено, что разрушение происходит по основному металлу, то есть соединение равнопрочно при твёрдости металла сварного шва, превышающей твёрдость основного металла. Результаты процесса сварки корпусных соединений толщиной 2,5 мм, подтвержденные комплексом материаловедческих исследований и испытаний контрольных образцов, показали эффективность разработанного метода в части контролируемого формирования наружной поверхности и корня однопроходного шва на подложке при полном его проплавлении.

Литература

1. Третьяков Ф.Е. Сварка плавлением титана и его сплавов. – М., «Машиностроение», 1968г., 3-8с.
2. Патент на изобретение № 2650463 от 13.04.2018г., «Способ автоматической аргонодуговой сварки неплавящимся электродом».
3. Гуревич С.М., Замков В.Н., Блащук В.Е. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов. – Киев: Изд. 2-е, «Наукова думка», 1986 г.

УДК 666.3/.7

Использование кварцевой керамики при производстве различных изделий

Анашкина А.А.^{1,2}, к.т.н.; Федорова В.В.^{1,2}

fyodorova_valeriya@mail.ru

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»

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

Аннотация:

В настоящей работе проведено исследование свойств кварцевой керамики, используемой при производстве изделий из стекла и металла. Представлена возможность изготовления изделий различной конфигурации.

Ключевые слова:

кварцевая керамика, производство стекла, металла, кварцевые тигли, чехлы для термопар.

Известно, что кварцевая керамика находит широкое применение в стекольной и металлической промышленности. Тигли из данного материала используют для анализа содержания углерода и серы в сталях и сплавах на газоанализаторах в химической промышленности [1].

Кварцевую керамику получают из кварцевого стекла методом его мокрого помола с последующей стабилизацией шликера, отливкой в пористые формы, сушкой и обжигом изделий [2]. АО «ОНПП Технология» им. А.Г. Ромашина» является одним из старейших предприятий, имеющих опыт работы с кварцевой керамикой, и для изготовления изделий использует высококачественное сырье.

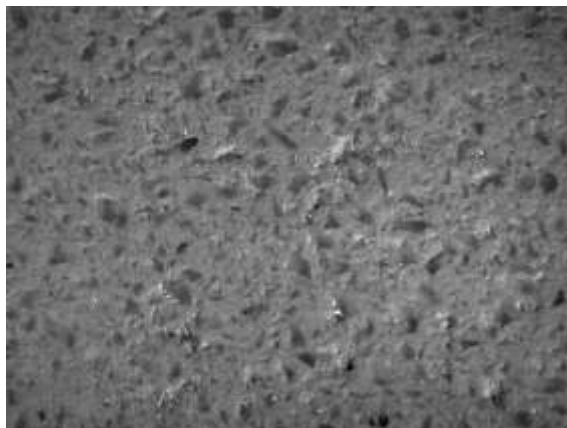
В АО «ОНПП «Технология» изготовлены изделия – крышки, полученные из водного шликера кварцевого стекла (рисунок 1), которые применяют для тиглей при варке стекломассы. Изделия подвергли ряду испытаний для сравнения свойств материала с образцами от двух других производителей.



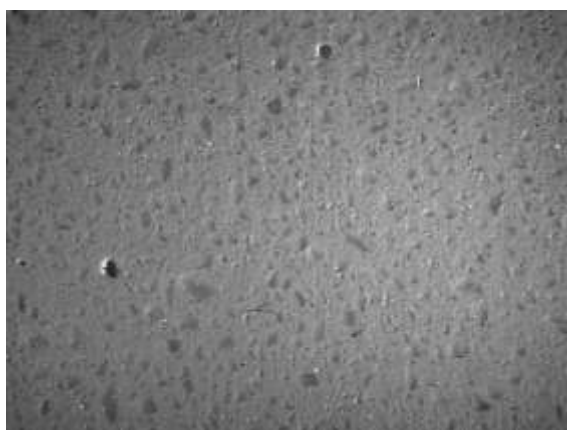
Рис. 1 – Крышка из кварцевой керамики, изготовленная АО «ОНПП «Технология»

Диаметр изделий составляет 339 мм, высота – 20 мм и 32 мм. Анализ поверхности образцов с помощью оптического микроскопа выявил различие микроструктуры, представленное на рисунке 2. Видно, что материал крышек, изготовленных АО «ОНПП «Технология», в отличие от двух других производителей, имеет более равномерную структуру с отсутствием крупных зерен обломочной формы.

а



б



в



Рис. 2 – Микроструктура поверхности образцов: а – от производителя 1; б – производителя 2; в – от АО «ОНПП «Технология»

Свойства материала крышек определяли на образцах-спутниках, которые обжигали одновременно с изделиями, результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Свойства образцов из кварцевой керамики

Образец	Режим обжига (температура/ время выдержки)	Плотность кажущаяся, г/см ³	Прочность на изгиб, кгс/мм ²
Производитель 1	-	1,91	0,4
Производитель 2	-	1,94	2,3 ± 0,1
АО «ОНПП «Технология»	1200 °C/ 2 ч	1,94	3,2 ± 0,3
	1230 °C/ 2 ч	1,96	4,1 ± 0,7

Таблица 2

Результаты анализа микроструктуры и РФА полученных изделий

Образец	РФА	Микроструктура
Производитель 1	Рентгеноаморфный, присутствуют кристаллические фазы корунда α -Al ₂ O ₃ , α -кристобалита SiO ₂ , β -кристобалита SiO ₂ .	Наличие крупных ярко выраженных зерен обломочной формы размером ~ 300-600 мкм, размер мелкой фракции 0,6-10 мкм.
Производитель 2	Практически полностью рентгеноаморфный. Наблюдаются очень слабые следы корунда α -Al ₂ O ₃ .	Наличие крупных ярко выраженных зерен обломочной формы размером ~ 300-600 мкм, размер мелкой фракции 0,3-13 мкм.
АО «ОНПП «Технология»	Рентгеноаморфный, кристаллических фаз не обнаружено.	Размер крупных зерен составляет ~ 50-150 мкм; размер мелкой фракции ~0,5-15 мкм.

Результаты испытаний показали, что изделия на основе кварцевого стекла, изготовленные в АО «ОНПП «Технология», имеют лучшие показатели качества поверхностей, плотности и прочности, в составе материала отсутствуют примеси корунда, α - и β -кристобалита. Они успешно прошли испытания в промышленных условиях, следов разрушения не обнаружено (рисунок 3).



Рис. 3 – Крышки из кварцевой керамики после использования при производстве стекла

В АО «ОНПП «Технология» имеется возможность изготавливать, в том числе по чертежам заказчика, изделия любой сложности (рисунок 4), например: трубки, чехлы для термопар, мешалки для перемешивания стекла, тигли, крышки для тиглей, барабаны диаметром до 550 мм. На данный момент прорабатывается технология изготовления крупногабаритных кварцевых тиглей для плавки и кристаллизации кремния, применяемого в солнечной энергетике.



Рис. 4 – Изделия из кварцевой керамики, производимые АО «ОНПП «Технология»

В настоящее время предприятие сотрудничает с ООО «Обнинская термоэлектрическая компания» и поставляет опытные партии чехлов из кварцевой керамики для термопар длиной до 900 мм. Сменные чехлы используют для защиты термозондов, которые предназначены для

кратковременных измерений температуры расплавов металлов, стекла и солей в индукционных печах, в печах с резистивным электрообогревом, закалочных соляных ваннах, а также в стеклоразливочных ковшах.

Литература

1. *Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И.* Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения: Справочное издание. Под редакцией Ю.Е. Пивинского. М.: «Теплоэнергетик», 2008. 464 с.
2. *Чоловский М.Ф.* Использование кварцевой керамики в стеклоделии // *Стекло и керамика.* 1993. N 6. С. 11–12.

УДК 669.785:669.295

**Поверхностное упрочнение деталей из титановых сплавов
конструкционного и броневого назначения с использованием фаз
внедрения**

Гавзе А.Л.¹, к.т.н.; Чусов С.Ю.¹

n42@niistali.ru

¹АО «НИИ стали», г. Москва

¹“Scientific Research Institute of Steel”, JSC, Moscow

Аннотация:

На основании литературных данных и собственных исследований рассмотрены способы упрочнения титановых сплавов с использованием фаз внедрения. Предложены методы поверхностного упрочнения деталей, работающих в условиях фрикционного контакта, усталостного нагружения и интенсивного ударного воздействия.

Ключевые слова:

детали из титановых сплавов, фазы внедрения, упрочнение поверхности, повышение износостойкости, бронепанели.

Титановые сплавы, используемые в качестве конструкционных материалов в различных областях современной техники, отличаются рядом физико-механических свойств, обеспечивающих их преимущество по сравнению с традиционными материалами на основе железа и алюминия. К числу этих свойств относятся: высокая удельная прочность, коррозионная стойкость в атмосфере, морской воде и ряде агрессивных сред, пониженные

модули упругости, теплопрочность, немагнитность, удовлетворительная технологичность. Однако следует отметить неудовлетворительную износостойкость титановых деталей, их склонность к налипанию в условиях фрикционного контакта со стальными деталями, а также невысокую контактную прочность, что вызвано пониженными антифрикционными характеристиками и недостаточной поверхностной твёрдостью титановых сплавов. Указанные недостатки связаны с физико-химическими особенностями титана и его сплавов и в значительной мере могут быть устранены модифицированием и упрочнением поверхности деталей.

Для модифицирования поверхностей деталей из титановых сплавов применяются методы нанесения гальванических (хромирование), химических (никелирование) покрытий, напыления тугоплавких частиц с использованием газотермических (электродугового, плазменного и детонационного) методов. Использование упомянутых способов не всегда приводит к необходимому результату – гальванические и химические покрытия до некоторой степени улучшают антифрикционные характеристики, но не позволяют добиться существенного упрочнения поверхностей, а напыление не обеспечивает надёжного сцепления и непригодно для упрочнения деталей, работающих в условиях интенсивного контактного и ударного нагружения.

Поверхностная твёрдость деталей из титановых сплавов с $(\alpha+\beta)$ - и β -структурой в определённой степени (до 48-50 HRC) может быть повышена применением термической обработки, включающей закалку поверхностного слоя детали и последующее старение, вызывающие дисперсионное твёрдение сплавов при распаде метастабильных фаз. Для нагрева под закалку могут быть использованы токи высокой частоты (ТВЧ), излучение оптического квантового генератора, воздействие низкотемпературной плазмы или концентрированных ускоренных электронных потоков. Толщина упрочнённого слоя в этом случае может достигать ~20 мм.

Указанные виды нагрева были проверены в работах НИИ стали, направленных на упрочнение поверхности деталей из двухфазных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов конструкционного и броневого назначения. Было установлено, что вид источника нагрева практически не влияет на степень упрочнения, и для практической реализации был выбран нагрев токами высокой частоты, как более простой, технологичный и обладающий большими возможностями по глубине упрочнения. Показано, что таким способом могут быть повышены статическая контактная прочность и контактная выносливость титановых деталей, работающих в узлах трения качения (например, оси балансиров подвески гусеничных машин с игольчатыми подшипниковыми узлами [1]) а также защитные характеристики элементов средств индивидуальной бронезащиты, использованных в конструкциях армейских бронежилетов 6БЗТМ, 6Б5, 6Б12 [2]. При этом антифрикционные характеристики титановых сплавов существенно не улучшаются.

Механические свойства титана, как и других переходных металлов IV, V и VI групп Периодической системы Менделеева, сильно зависят от содержания элементов (кислорода, азота и углерода), образующих твёрдые растворы внедрения на основе низкотемпературной α -модификации титана и обширный класс соединений – оксиды, нитриды, карбиды, карбонитриды, оксинитриды, карбооксиды. Небольшие добавки этих элементов приводят к резкому возрастанию прочностных характеристик. Представляется целесообразным проведение легирования указанными элементами поверхностных слоёв деталей из титановых сплавов с целью изменения их физико-химических свойств и интенсивного упрочнения.

Реализация этого направления осуществлена в применяемых на практике технологиях химико-термической обработки (термическое оксидирование или «альфирование», и азотирование) деталей из титановых сплавов [3, 4, 5].

Термическое оксидирование («альфирование») заключается в насыщении кислородом воздуха при температурах 700–900°C поверхности деталей, помещённых в ёмкости с песком или графитом, в течение 2–10 часов. В процессе нагрева образуется диффузионный слой твёрдого раствора кислорода в α -титане толщиной до 70 мкм с микротвёрдостью более 5000 МПа и тонкие до 10 мкм слои окислов титана (в песке) или карбоокислов (в графите). Микротвёрдость поверхности оксидированных деталей достигает 9400–12000 МПа.

Азотирование титановых деталей проводится в герметичных контейнерах при температурах 850–950°C и несколько повышенном или пониженном относительно атмосферного давлении азота с выдержкой до 30 ч. При этом происходит насыщение поверхности деталей азотом с образованием тонкой зоны нитридов титана и зоны толщиной 40–90 мкм твёрдого раствора азота в α -титане с микротвёрдостью более 700 МПа. Микротвёрдость поверхности азотированных деталей достигает 15000–18000 МПа.

Применение упомянутых способов химико-термической обработки существенно улучшает антифрикционные характеристики и износостойкость деталей из титановых сплавов, работающих в условиях фрикционного контакта в смазываемых узлах скольжения, и повышает их статическую контактную прочность. Однако их широкому использованию препятствуют некоторые недостатки, основными среди которых являются:

- снижение характеристик пластичности, ударной вязкости и характеристик выносливости материала деталей из-за образования хрупкого поверхностного слоя и изменения структурного состояния сердцевины деталей в связи с их длительной выдержкой при повышенной температуре;
- опасность изменения размеров, поводок и коробления тонкостенных и недостаточно жестких деталей сложной формы;

– повышенный износ сопряженных деталей, вызывающий необходимость доводки поверхности упрочнённых деталей с целью удаления тонких слоёв окислов или нитридов или применения фрикционного латунирования поверхностей [6];

– необходимость защиты поверхностей, для которых насыщение примесями внедрения нежелательно, или обеспечение припусков порядка 0,1–0,2 мм для удаления упрочнённых слоёв механической обработкой.

В этой связи представляют интерес методы, обеспечивающие упрочнение локальных участков поверхностей деталей из титановых сплавов. Эти методы основаны на использовании воздействия на поверхностные слои деталей концентрированных энергетических потоков, вызывающих их локальное оплавление и насыщение кислородом, углеродом и (или) азотом из воздушной атмосферы или из газов, специально подаваемых в зону обработки.

Среди указанных методов модифицирования наиболее доступным, с точки зрения простоты оборудования и предъявляемых требований к технологическому процессу, является электроискровое легирование (ЭИЛ). Метод электроискрового легирования металлических поверхностей основан на использовании действия низкотемпературной плазмы низковольтного (до 36 В) электрического разряда, проходящего между электродом и деталью в газовой (как правило, в воздушной) среде. ЭИЛ обеспечивает упрочнение поверхностей воздействием быстрого нагрева и охлаждения локальных участков деталей под влиянием потока энергии низкотемпературной плазмы периодических электроискровых разрядов. При этом происходит микролегирование этих участков из-за переноса в канале разряда материала анода (инструмента) на катод (упрочняемую деталь) и взаимодействия с атмосферными газами. Высокая температура в зоне разряда (5000–11000°С) и кратковременность его действия (10–2000 мкс) способствуют протеканию микрометаллургических процессов на поверхности детали, диффузии

элементов материала электрода и ионизированных газов атмосферы вглубь поверхностного слоя детали без существенного нагрева её основного объёма. Многократное воздействие на обрабатываемую деталь искровыми разрядами приводит к изменению рельефа поверхности, а также состава, структуры и свойств ее поверхностного слоя. Толщина упрочнённого слоя, как правило, находится в пределах 20–400 мкм в зависимости от мощности разрядов и применяемых электродов.

С использованием установок электроискрового легирования (ЭИЛ) различной мощности типа «ЭФИ» и «Элитрон» производства Опытного завода ИПФ АН МССР (г. Кишинёв) и электродов из твёрдых сплавов Т15К6, ВК8, стали 30ХГСА, молибдена и титанового сплава ВТЗ-1 при различных технологических режимах получены упрочнённые слои на образцах и деталях из титановых сплавов и проведено исследование их структуры, фазового состава, некоторых физико-механических характеристик и оценка износостойкости при трении скольжения в условиях лабораторных и натурных испытаний [7, 8, 9].

Исследование структуры и фазового состава упрочнённых слоёв проводили методами металлографического и рентгеновского фазового анализа. Фазовый анализ указал на наличие фаз внедрения в виде твёрдых растворов и интерметаллидных соединений титана с кислородом и азотом, наличие которых является основным фактором упрочнения титановых сплавов. Микротвёрдость упрочнённого слоя достигает значений 18000–20000 МПа. Металлографический анализ выявил различия в особенностях формирования структуры поверхностных слоёв, связанные с изменением скорости охлаждения расплавленных микрообъёмов. Данные рентгеноструктурного анализа указывают на наличие смешанного аморфно-кристаллического состояния слоёв, охлаждение которых происходит с наибольшей скоростью. Расположение указанных слоёв по глубине упрочнённого слоя зависит от мощности искровых разрядов. Выявлен вязкий

характер разрушения указанных слоёв, с которым связана возможность осуществления интенсивной поверхностной пластической деформации (ППД) при обкатывании упрочнённых ЭИЛ поверхностей образцов и деталей. Установлено, что применение ППД с использованием обкатки значительно повышает сопротивление усталости и понижает параметр шероховатости поверхностей, подвергнутых ЭИЛ, что увеличивает износостойкость сопряжённых трущихся деталей.

В ходе лабораторных, стендовых и натурных испытаний показана возможность повышения долговечности и надёжности смазываемых узлов трения, включающих детали из титанового сплава, и обеспечение необходимой конструктивной прочности самих титановых деталей, при использовании поверхностного микролегирования электрическими разрядами с последующим модифицированием поверхности ППД обкаткой стальными роликами. На основе полученных результатов разработана и внедрена технология упрочнения титановых деталей подвески десантируемых военно-гусеничных машин (ВГМ).

Еще одним, сравнительно новым, способом упрочнения металлических поверхностей с использованием мощных электрических разрядов является воздействие периодических высоковольтных (~2000 В) разрядов в потоке жидкости (ПРПЖ). В работах [10, 11, 12] показано, что указанное воздействие приводит к повышению микротвёрдости поверхностных слоёв конструкционных углеродистых и легированных сталей и титановых сплавов с псевдо- α - и $(\alpha+\beta)$ -структурой. Визуальный осмотр показывает, что поверхность образцов в зоне обработки покрыта отдельными или перекрывающимися кратерами, образовавшимися в результате расплавления и кристаллизации микрообъемов под действием одиночных электрических разрядов. Каждый кратер является микрослитком, закристаллизовавшимся в условиях интенсивного теплоотвода в сторону окружающих объемов материала образца. В структуре микрослитков обнаружены зоны столбчатых

и равноосных кристаллов, усадочные углубления и наплывы материала по периферии кратеров. На поверхности наблюдаются цвета побежалости, свидетельствующие об образовании тонких пленок оксидов или оксинитридов на оплавленных и прилегающих к ним участках в результате взаимодействия материала с окружающей атмосферой в процессе высокотемпературного нагрева в зоне разряда. Общая толщина зон с измененной структурой находится в пределах 10–20 мкм.

В процессе исследований были выявлены определенные недостатки исследуемого метода обработки титановых сплавов – относительно малая толщина упрочненного слоя и повышение параметров шероховатости обрабатываемых поверхностей, что может отрицательно сказаться на триботехнических и усталостных характеристиках упрочняемых деталей. Поэтому дальнейшее исследование структуры и свойства поверхностных слоёв на цилиндрических образцах из титанового сплава ВТЗ-1 проводили после воздействия на них ПРПЖ различной интенсивности и дополнительной обработки их поверхностной пластической деформацией, в качестве которой использовали обкатку поверхностей стальными роликами [13, 14]. Интенсивность воздействия ПРПЖ определялась средней энергией импульсов E (Дж), зависящей от падения напряжения между электродами, и от количества импульсов, воздействующих на единицу обрабатываемой площади J (имп/мм²).

Качественные результаты рентгеновского фазового анализа сводятся к следующему:

– в поверхностных слоях образцов сплава ВТЗ-1, не подвергавшихся воздействию ПРПЖ, присутствуют: α -фаза на основе ГПУ-решетки α -титана и β -фаза с ОЦК-решеткой высокотемпературной модификации β -титана с параметрами, измененными в соответствии с содержанием основных легирующих элементов замещения (Al, Mo и Cr) в сплаве;

– в поверхностных слоях образцов, подвергнутых воздействию ПРПЖ с

$J=10-30$ имп/мм², кроме α - и β -фаз появляется фаза с ГПУ-решеткой с увеличенными параметрами a и c . Эта фаза, условно обозначенная как $Ti(O,N)_{xy}$, представляет собой твердый раствор внедрения кислорода и азота в решетку α -Ti, легированного примесями замещения (Al, Mo и Cr);

– при увеличении удельной интенсивности обработки ПРПЖ до $J>30$ имп/мм² кроме ранее упомянутых фазовых составляющих в структуре поверхностного слоя идентифицируется фаза TiO с кубической решеткой со структурным типом NaCl;

– воздействие периодического высоковольтного разряда при $J=400-600$ имп/мм² дополнительно приводит к появлению диоксида титана (TiO₂) с тетрагональной решеткой (тип анатаз) и, в то же время, к исчезновению рефлексов β -фазы;

– по мере увеличения удельной интенсивности обработки соотношение параметров решётки c/a ГПУ-фазы $Ti(O,N)_{xy}$ возрастает. Это прямо указывает на повышение концентрации примесей внедрения (O и N) в твердом растворе на основе α -Ti в поверхностных слоях обрабатываемых образцов, что очевидно и является главной причиной их резкого упрочнения. Микротвёрдость упрочнённого слоя достигает значений 9800 МПа.

Поверхности, насыщенные примесями внедрения при умеренных значениях интенсивности обработки ПРПЖ, приобретают способность к значительному деформационному упрочнению. Упрочнение поверхности под воздействием ПРПЖ, ППД и комплексного упрочнения по схеме ПРПЖ+ППД не влияет на стандартные механические свойства титанового сплава ВТЗ-1. Обкатывание роликами титанового сплава, подвергнутого воздействию ПРПЖ, принципиально не изменяет структуру его поверхности, но приводит к сглаживанию рельефа и резкому улучшению характеристик шероховатости до значений, допустимых для поверхностей деталей, работающих в условиях трения в подвижных соединениях.

Комплексное воздействие на поверхность с использованием ПРПЖ и ППД можно рассматривать в качестве перспективного способа упрочнения поверхности конструкционных деталей из титановых сплавов, работающих в условиях контактного нагружения.

Рассмотренные способы упрочнения титановых сплавов с применением химико-термической обработки и электрических разрядов для микролегирования рабочих поверхностей с образованием фаз внедрения обеспечивают повышение контактной прочности, улучшают антифрикционные характеристики и повышают работоспособность смазываемых подшипниковых узлов и сопротивление фреттинг-коррозии. Однако недостаточная глубина упрочнения не позволяет существенно повысить износостойкость деталей, работающих в условиях абразивного износа, и бронестойкость титановых преград при воздействии современных средств поражения с высокотвердыми сердечниками.

Решение указанных задач просматривается на пути поверхностного легирования титановых сплавов примесями внедрения (азотом кислородом и углеродом) с использованием электродуговой или плазменной наплавки или оплавления с подачей в зону обработки дозированных газовых смесей, состоящих из аргона, азота, кислорода, углекислого газа и т. п. Возможность получения твёрдых наплавов путём легирования кислородом и азотом из газовой фазы была показана в работе [15]. На рисунке 1 видно, что с введением кислорода до 10% в защитную атмосферу твёрдость наплавки проволокой ВТ1-00 достигает значений $H_v \sim 5000$ МПа, а при введении азота до 20% – достигает значений $H_v \sim 4600$ МПа.

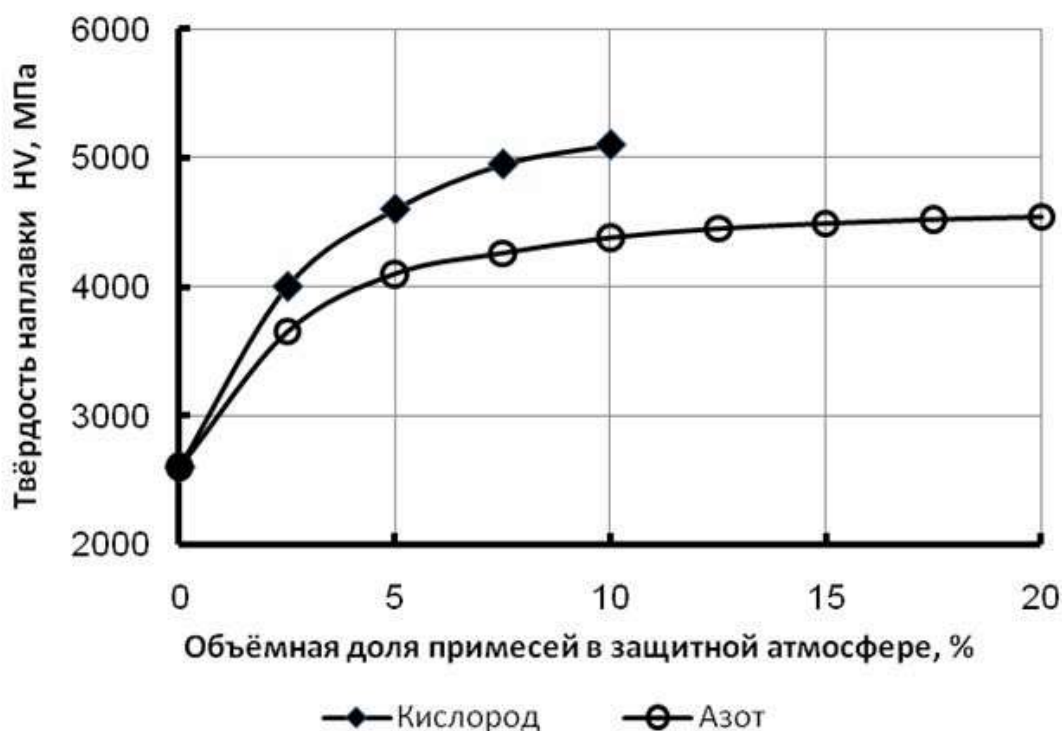


Рис. 1. Зависимость твёрдости наплавки проволокой ВТ1-00 от содержания кислорода и азота в защитной атмосфере

Для определения возможности существенного повышения износостойкости титановых деталей, работающих в условиях абразивного износа, а также в условиях трения скольжения при недостатке смазки и попадания абразива в зону трения, была проведена работа по исследованию образцов и деталей из сплава ВТ3-1 с наплавкой проволокой СПТ-2 с подачей в зону обработки аргона с добавкой до 10 объёмных % кислорода. Лабораторные испытания показали, что введение 5% кислорода позволяет повысить твёрдость образцов до $Hv \geq 4500$ МПа и уровень их износостойкости в 3–4 раза при абразивном сухом трении по методикам ВИСХОМ.

При этом кислород образует твёрдый раствор внедрения в α -фазе титана без выделения оксидных фаз, которые могли бы привести к резкому охрупчиванию материала и ухудшению характеристик выносливости при циклическом нагружении деталей. Повышение износостойкости деталей ходовой части специальных гусеничных машин с наплавкой с

использованием смеси аргона и кислорода без потери их конструктивной прочности в ходовых испытаниях было отмечено в [16].

Аналогичные результаты получены в результате оплавления поверхности титанового сплава лазерным излучением в газовой среде, содержащей активные элементы внедрения. При этом легирование азотом, углеродом и бором проводилось таким образом, чтобы упрочнение, с обеспечением максимальной твёрдости на поверхности до 5600 HV, обеспечивалось образованием твёрдых растворов внедрения без выделения нитридов, карбидов и боридов [17].

Увеличение концентрации кислорода и азота в составе газовых смесей, подаваемых в зону обработки электрической дугой или плазменным потоком, приводит к образованию на поверхности образцов и деталей помимо твёрдых растворов внедрения на основе α - и β -фаз титана оксидов, нитридов, а в случае присутствия обоих газов, и оксинитридов титана различного стехиометрического состава [18, 19]. В этом случае в результате оплавления формируется металлокерамический слой толщиной в десятки миллиметров, имеющий дендритное строение и состоящий из высокотвёрдых фаз (нитридов, оксидов и оксинитридов) в окружении менее твёрдых растворов внедрения и замещения в титане. Микротвёрдость на отдельных участках поверхностного слоя достигает 12000–13000 МПа, а макротвёрдость поверхности ≥ 70 HRC.

Таблица 1

Сравнительные массовые характеристики защитных структур на основе композитных титанокерамических бронепанелей в сравнении с защитными структурами на основе броневых сталей и алюмооксидной керамики

Класс защиты по ГОСТ Р 50744-95	Структура защиты	Поверхностная плотность преграды, в % к традиционной серийной защите
Бр 5	Сталь+сталь	100
	Керамика Al_2O_3 +сталь	82
	Композит VST 2+сталь	79
	Композит VST 2	62
	Снижение массы от 20* до 38%** по сравнению с традиционной схемой стальной защиты и от 3,0* до 24%** по сравнению с композицией: керамика Al_2O_3 +сталь. Примечание: * - для навесных конструкций; ** - для цельносварных конструкций	

В ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (г. Верхняя Салда) при участии АО «НИИ стали» разработана технология поверхностной обработки листов и плит из сплава VST 2, позволяющая получать бронепанели с поверхностным толстым слоем металлокерамической композиции твёрдостью до 72 HRC, прочно связанным с основной массой листа (плиты), при сохранении высокой прочности и ударной вязкости тыльной стороны композитной преграды на уровне исходной заготовки. Указанный поверхностный слой вызывает разрушение высокотвёрдых сердечников бронебойных пуль и приводит к резкому повышению стойкости бронепреград при их удовлетворительной живучести (допустимое расстояние между поражениями от 25 до 60–90 мм в зависимости от средства поражения). Изготовленные таким способом плиты могут быть использованы как в качестве монопреграды, так и в составе разнесённой или комбинированной брони. Некоторые предварительные результаты испытаний плит VST 2 с поверхностным упрочнением и композиций с их применением приведены в таблице 1.

Выводы

1. Использование фаз внедрения является наиболее эффективным способом поверхностного упрочнения титановых сплавов и позволяет улучшить антифрикционные характеристики и повысить работоспособность деталей, работающих в условиях фрикционного контакта, абразивного износа и интенсивных ударных нагрузок.

2. Для улучшения антифрикционных характеристики и контактной прочности деталей достаточно упрочнения на глубину до 400 мкм, для чего могут быть использованы методы химико-термической обработки и микролегирования относительно слабыми электрическими импульсами.

3. Повышение абразивной износостойкости деталей и защитных свойств бронепреград достигается созданием упрочнённого слоя толщиной до десятков миллиметров путём оплавления их поверхности с использованием электродуговых и плазменных воздействий с подачей в защитную атмосферу активных газовых реагентов.

Литература

1. Гавзе А.Л., Гуляев А.М., Ивашко В.В. Использование скоростного электронагрева при термической обработке для повышения служебных характеристик деталей из титанового сплава. // Материалы научно-технической конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов». Научное электронное издание локального распространения. М.: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 2016.

2. Петрова Э.Н., Яньков В.П. Титановые сплавы как броневые материалы для средств индивидуальной защиты // Вопросы оборонной техники. Сер.15. М.: ФГУП «НТЦ «Информтехника», 2008. Вып.1 (148)-2 (149). С. 44–47.

3. Колачѐв Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 327-328.
4. Солонина О.Н., Глазунов С.Г. Титановые сплавы. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976. С. 377–382.
5. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении. Под редакцией Г.И.Капырина. Л.: Машиностроение (Ленинградское отделение), 1977. 248 с.
6. Авторское свидетельство. № 726213 / 20.12.1977. Гавзе А. Л., Легкодух А.М., Фрейдлин М.Г., Гаркунов Д.Н. Способ обработки изделий из титановых сплавов. Бюллетень изобретений 9614. 20.05.1996.
7. Фрейдлин М.Г., Никаноров М.А., Гавзе А.Л., Легкодух А. М. Применение электроискрового легирования для повышения работоспособности титановых сплавов в смазываемых узлах трения // Электронная обработка материалов. №4. 1980. С. 88–91.
8. Фрейдлин М.Г., Бродская Р.М., Легкодух А.М., Гавзе А.Л. Структурные особенности слоѐв, полученных при электроискровом легировании титановых сплавов // Электронная обработка материалов. №2. 1986. С. 26–28.
9. Гавзе А.Л. Использование эффекта быстрой кристаллизации при разработке износостойких покрытий для деталей из титанового сплава // Сборник трудов VI Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур». М.: НИТУ «МИСиС», 2012. С. 34.
10. Нестерович А.В. Богданович Б.Ю., Калинин Б.А., Пучков А.М. Периодический разряд в потоке жидкости как средство повышения качества поверхности металла // Труды 4-ой Всероссийской конференции по модифицированию свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. Томск: ТГУ, 1996. С. 102–104.

11. Нестерович А.В., Богданович Б.Ю., Калинин Б.А., Упрочнение поверхности углеродистой стали при воздействии высоковольтного разряда в потоке жидкости // Сб. трудов научной сессии МИФИ 99. М.: МИФИ, 1999. Т.5. С. 90–92.

12. Гавзе А.Л., Матевосьян А.П., Нестерович А.В., Богданович Б.Ю. Влияние периодического высоковольтного разряда в потоке жидкости на поверхностные слои конструкционных сталей и титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. №9. 2001. С. 34–38.

13. Гавзе А.Л., Шестаков И.И., Нестерович А.В., Богданович Б.Ю., Алфёров П.В. Упрочнение поверхностей металлических материалов с использованием периодических высоковольтных разрядов в потоке жидкости // Металлообработка. №3. 2003. С. 8–11.

14. Гавзе А.Л., Нестерович А.В., Богданович Б.Ю., Алфёров П.В. Упрочнение поверхности титанового сплава в периодическом высоковольтном разряде в потоке жидкости // Металловедение и термическая обработка металлов. №2. 2005. С. 26–30.

15. Третьяков Ф.Е. Сварка плавлением титана и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 142 с.

16. Гавзе А.Л., Легкодух А.М., Фрейдлин М.Г., Яковлев Г.С. Упрочнение поверхности титановых сплавов наплавкой // Вестник бронетанковой техники. №5. 1976. С. 35–36.

17. Патент РФ №2407822/08.07.2005. Берндт Бренер, Штеффен Бонс, Франк Тутц, Йерг Каспер, Давид Вальтер. Способ получения износостойких и обладающих высокой усталостной прочностью поверхностных слоёв на деталях из титановых сплавов и деталь, изготовленная этим способом. Публ. 27.12.2010.

18. Патент РФ №2427666/21.12.2009. Михеев А.Е., Ивасёв С.С., Гирн А.В., Вахтаев Е.В. Способ упрочнения поверхности изделий из титановых сплавов. Публ. 27.08.2011.

19. Патент РФ №2647963/03.08.2016. Агарков Г.А., Близник М.Г. Композиционный материал на основе титанового сплава и способ его получения. Публ. 08.02.2018.

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 55015

Электронное издание на 1 CD-R
«Роль фундаментальных исследований при реализации
"Стратегических направлений развития материалов
и технологий их переработки на период до 2030 года":
IV Всероссийская конференция, 28 июня 2018 г.:
посвящается 130-летию со дня рождения Ивана
Ивановича Сидорина: материалы конференции: научное
электронное издание локального распространения.
Москва, 2018. ISBN 978-5-905217-27-2» (© 2018 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра
электронного издания – **0321802606**.

Производитель: **ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов"**.



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Т.В. Плескачева

31 июля 2018 г.