
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»

**ХII Всероссийская конференция
по испытаниям и исследованиям свойств
материалов «ТестМат» по тематике
«Современные аспекты в области исследований
структурно-фазовых превращений при создании
материалов нового поколения»**

Материалы конференции

7 февраля 2020 г.

Электронное издание

Москва

2020

УДК 620.1

ББК 30.3 + 34.2 + 34.43

Т36

Редакционная коллегия:

А.В. Славин, д.т.н., начальник Испытательного центра; А.Н. Луценко, к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра; Е.В. Николаев, к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Т36 XII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике «Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения» : материалы Всероссийской конференции (г. Москва, 7 фев. 2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. – 489 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-56-2. – 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.

Основные тематические направления конференции:

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

Конференция посвящена 110-й годовщине со дня рождения С.З. Бокштейна.

УДК 620.1

ББК 30.3 + 34.2 + 34.43

ISBN 978-5-905217-56-2

© ФГУП «ВИАМ», 2020

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

А.В. Славин – д.т.н., начальник Испытательного центра.

Заместители председателя:

А.Н. Луценко – к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра.

Члены организационного комитета:

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

А.А. Каньгин – начальник управления;

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

Е.А. Лукина – к.т.н., начальник лаборатории;

П.С. Мараховский – к.т.н., начальник лаборатории;

Л.В. Прохорова - начальник отдела;

Д.С. Трушин - ведущий инженер;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории;

А.В. Бабин – ведущий инженер.

СОДЕРЖАНИЕ

Металлические материалы, покрытия и аддитивные технологии

Моделирование осадки сплава Ti-22Al-25Nb в условиях высокоскоростного нагружения 10

Автаев В.В.; Гриневич Д.В.; Заводов А.В.

Исследование воздействия высоких температур и напряжений на структурно-фазовое состояние интерметаллидных сплавов ВКНА 26

Аргинбаева Э.Г.; Базылева О.А.; Луцкая С.А.; Раевских А.Н.; Чабина Е.Б.; Филонова Е.В.

Структурно-технологические аспекты рециклинга дисперсных деформированных отходов и синтеза высококачественных алюминиевых сплавов авиационного назначения 37

Биктимиров Р.М.; Никитин В.И.; Тимошкин И.Ю.

Лазерно-акустическая сварка образцов из нержавеющей стали..... 52

Гильмутдинов А.Х.; Горунов А.И.; Нюхляев О.А.

Исследование влияния структуры промежуточного слоя «металл-покрытие» на адгезионные свойства реакционноотверждаемых покрытий на жаропрочном сплаве ВЖ171 60

Дворецков Р.М.; Петров А.А.; Денисова В.С.; Власова О.В.

Влияние режима термической обработки на формирование гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью 71

Закирова Л.И.; Лаптев А.Б.

Повышение производительности процесса электродугового выращивания на примере алюминиевого сплава Al-Mg-Mn системы легирования..... 85

Курушкин Д.В.; Мушников И.В.; Панченко О.В.; Попович А.А.

Исследование окисляемости SiB_4 в зависимости от структурного положения в составе жаростойких реакционноотверждаемых покрытий 98

Денисова В.С.; Куршев Е.В.; Лонский С.Л.

Исследование зеренной структуры и текстуры сплава Ti-22Al-25Nb после высокоскоростной горячей осадки и последующего отжига.. 109

Заводов А.В.; Медведев П.Н.; Наприенко С.А.; Раевских А.Н.

Применение электронно-зондового микроанализа для определения локального элементного состава структурных составляющих и исследования диффузионных процессов 125

Мовенко Д.А.; Медведев П.Н.; Заяц В.В.

Моделирование жидкотекучести при литье сплавов АК7 и МЛ5 в форму из графита 140

Баженов В.Е.; Петрова А.В.; Рижский А.А.; Целовальник Ю.В.; Санников А.В.; Белов В.Д.

Теоретическое и экспериментальное изучение особенностей деформационного поведения сплавов с памятью формы на макромеханическом уровне 148

Тихомирова К.А.

Разработка технологии литья по выжигаемым моделям, получаемым средствами аддитивного производства моделированием методом послойного наплавления 161

Тукабайов Б.Н.; Никитин К.В.

Математическое моделирование динамики и фазовых переходов в порошковых материалах в процессе аддитивного производства 172

Цивильский И.В.; Гильмутдинов А.Х.; Хамидуллин Б.А.; Никифоров С.А.; Рубля Р.С.

Композиционные и неметаллические материалы

**Теплофизические свойства композиционного материала ТАМ-ИГИ-2
после проведения ускоренных испытаний 187**

Борисов В.Н.; Седов Е.В.; Ведерникова С.А.; Андреева И.Ю.;
Толмачева И.Г.; Белоброва И.А.; Ключникова М.А.

**Алюмоматричный композиционный материал, модифицированный
углеродными наноструктурами, для машиностроительной и
авиакосмической отрасли 197**

Евдокимов И.А.; Хайруллин Р.Р.; Баграмов Р.Х.; Аксененков В.В.;
Перфилов С.А.; Поздняков А.А.; Кириченко А.Н.

**Структурообразование и свойства геополимерных строительных
материалов..... 212**

Ерофеев В.Т.; Богатов А.Д.; Богатова С.Н.; Казначеев С.В.; Родин А.И.

**Структурообразование композитных материалов с металлической
фиброй при воздействии повышенной температуры..... 226**

Соловьев В.Г.; Ефишов Л.И.

**Строение границ раздела между матрицей и Nb₅Si₃-силицидами в
композите системы Nb-Si..... 237**

Зайцев Д.В.; Светлов И.Л.; Кузьмина Н.А.; Заводов А.В.

**Анализ структурно-механических характеристик углепластиков,
модифицированных в СВЧ электромагнитном поле 252**

Злобина И.В.; Бекренев Н.В.

**Математическое моделирование структурно-фазовых превращений
теплозащиты из высоконаполненных эластомеров 263**

Страхов В.Л.; Кульков А.А.; Каледин В.О.

**Исследование возможности обнаружения дефектов – расслоений с
«нулевой» толщиной в конструкциях из композиционных материалов
методом электросиловой термографии 281**

Козельская С.О.

Методологические подходы к исследованию границ раздела композиционных материалов и покрытий..... 294

Лукина Е.А.; Гуляев А.И.; Журавлева П.Л.

Практическое применение термического анализа при разработке и исследовании полимерных композиционных материалов 310

Мараховский П.С.; Антюфеева Н.В.; Большаков В.А.

Исследование процессов деформирования металлических и полимерных композиционных материалов при индентировании 326

Орешко Е.И.; Уткин Д.А.; Яковлев Н.О.; Ерасов В.С.

Исследование процесса формирования объектов, их структуры и свойств из присадочных материалов 09Г2С и 06Х19Н9Т объемной дуговой наплавкой..... 343

Панкратов С.С.; Дунаев Д.А.; Юдин Д.М.; Харченко С.В.; Жаткин С.С.; Никитин К.В.

Адгезионные свойства клеевых соединений пленок полимеров, модифицированных в плазме 352

Пискарев М.С.; Зиновьев А.В.; Кечекьян А.С.; Гильман А.Б.; Кузнецов А.А.

Восстановление торца пера компрессорной лопатки методом лазерной порошковой наплавки..... 360

Шамов Д.С.; Иванов А.М.; Старков Д.А.

Деградация поверхности и влагоперенос в углепластике ВКУ-38ТР при тепловом старении 365

Старцев В.О.; Валедин Е.О.

Исследование процессов фазообразования и формирования структуры при синтезе золь-гель методом стронцийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной тугоплавким оксидом циркония..... 380

Чайникова А.С.; Щеголева Н.Е.; Ковалева В.С.; Беляченков И.О.; Журавлева П.Л.; Житнюк С.В.; Гращенко Д.В.

Исследование физико-механических свойств ПКМ ультразвуковым методом..... 390

Чулков Д.И.; Терехин А.В.; Минин С.И.; Типикин М.Е.

Перспективы повышения физико-механических свойств полимерно-композиционных материалов с использованием методов наноструктурирования армирующих наполнителей и полимерных матриц для производства изделий РКТ 405

Шайдурова Г.И.; Васильев И.Л.; Шевяков Я.С.; Лобковский Д.С.;
Зубарев С.А.

Дефектоскопия и контроль

Дисперсия волн Лэмба для неразрушающей диагностики слоистых композитов..... 420

Авершьева А.А.

Ультразвуковой контроль тонкостенных титановых сварных швов с исключением слипания..... 431

Исхужин Р.Р.; Борисов В.Н.; Атавин В.Г.; Узких А.А.; Хафизова К.К.

Мониторинг усталостных повреждений в сварных швах дифракционно-временным методом при продлении сроков эксплуатации конструкций..... 437

Кочергин Д.В.; Садкин К.Е.; Топинко А.Ю.

Опыт применения акустических дефектоскопов ИД-91М и АД-60К при оценке качества многослойных конструкций..... 450

Узких А.А.; Исхужин Р.Р.; Атавин В.Г.

Натурные климатические испытания

Исследования влияния метеорологических особенностей тропического климата различных районов на изменение свойств полимерных композиционных материалов..... 464

Андреева Н.П.; Павлов М.Р.; Валева Е.О.; Дасковский М.И.;
Zenaida Uzagawa; Gleisy Pérez Avilleira; Miguel Gómez Batista

Применение методов молекулярной биологии для оценки биостойкости 471

Лаптев А.Б.; Ермишев В.Ю.; Старцев В.О.; Соколова Д.Ш.

Проведение натуральных климатических испытаний для подтверждения сохраняемости служебных характеристик конструктивно-подобных элементов, деталей и узлов авиационной техники в течение всего жизненного цикла 479

Лаптев А.Б.; Прокопенко А.Н.; Бакшаев С.И.; Абрамова М.Г.

УДК 539.3:620.1

Моделирование осадки сплава Ti-22Al-25Nb в условиях высокоскоростного нагружения

Автаев В.В.¹; Гриневич Д.В.¹, к.т.н.; Заводов А.В.¹

darkee@mail.ru

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

Аннотация:

Проведены испытания на осадку образцов сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С в условиях высокоскоростного нагружения. По результатам испытаний определен модуль упругости, а также осевые и радиальные остаточные деформации в зоне у торцов и в центральной зоне при каждой ступени нагружения. По результатам испытаний предложены критерии соответствия конечно-элементного моделирования эксперименту и построена модельная диаграмма деформирования материала. В результате моделирования определена связь полученной при высокоскоростной осадке структуры материала с уровнем деформаций в различных зонах.

Ключевые слова:

механические испытания, испытания при повышенных температурах, осадка, моделирование, напряженно-деформированное состояние, НДС, титановый сплав, интерметаллидный сплав.

Введение

Интерметаллидные титановые сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана Ti_2AlNb активно внедряются в качестве альтернативы низкотемпературным жаропрочным никелевым сплавам в высоконагруженным деталях авиационных двигателей. Такие изделия как проставки, диски и блиски, даже лопатки компрессоров – все они изготавливаются путем горячей осадки и штамповки с целью получить мелкую равномерную структуру в конечном изделии. Выбор температуры и скоростей осадки является ключевой проблемой для интерметаллидных титановых сплавов ввиду их низкой технологической пластичности. С одной стороны высокая температура осадки при которой достигается хорошая пластичность может привести к резкому росту β -зерна. С другой стороны, деформация в двух или трехфазной области (950 °C и ниже) затруднительна ввиду резкого повышения усилий деформации и износа штампов. Поэтому необходимо обосновывать выбор температуры не только с точки зрения технологических возможностей оборудования, но и с точки зрения влияния температуры деформации на конечную получаемую структуру.

В нашем предыдущем исследовании была проведена динамическая (высокоскоростная) осадка цилиндрических образцов со скоростью деформации $2,5 \text{ с}^{-1}$ в трех фазовых областях, для установления механизмов деформации при различном содержании и морфологии интерметаллидной фазы. Однако ввиду неоднородности распределения деформации (рисунок 1), характерной для процесса осадки, наблюдаемые процессы фазовых и структурных превращений не могут быть связаны с общей степенью осадки образца. Центральная область осаженного до 70% образца при высокой скорости нагружения образуется вследствие резкого адиабатического разогрева. В этой области степень деформации максимальна и заведомо больше 100%. На образцах, осаженных до 30% также наблюдалось

неоднородное распределение деформации, и как следствие центральная область также имеет степень деформации больше 30%.

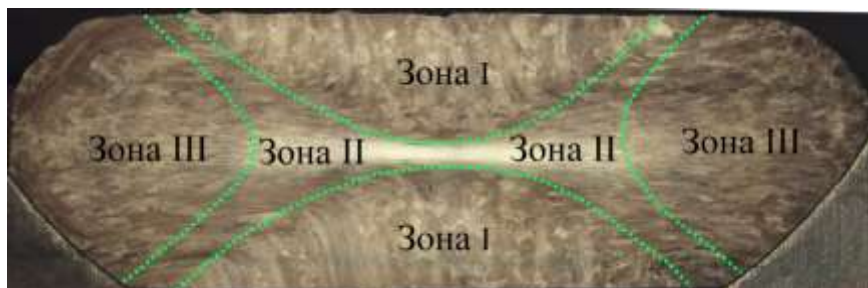


Рис. 1 – Макроструктура образца сплава ВТИ-4 после осадки до 70% при 910 °С

Для того чтобы связать наблюдаемые изменения структуры со степенью деформации были проведены испытания на осадку сплава ВТИ-4 с заданной скоростью и записью диаграмм деформирования. На основе изменения геометрии образцов и усилий нагружения было проведено конечно-элементное моделирование и получены распределения деформаций при высокоскоростной осадке до различных степеней.

Материалы и методы исследований

Выбор температуры осадки

Исходным полуфабрикатом для образцов под осадку служила плита толщиной 20 мм, полученная трехступенчатой осадкой слитка из интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 системы Ti-22Al-25Nb и двухступенчатой прокаткой. Расчетный состав сплава Ti-11,5Al-40Nb-4(V-Zr-Mo-Si) в масс. %. Слиток весом 30 кг был получен путем трехкратного вакуумно-дугового переплава в печи ALD VAR L200. Цилиндрические образцы размером $\varnothing 10 \times 15$ мм были выточены таким образом, чтобы ось цилиндра совпадала с направлением прокатки.

Температура осадки выбиралась на основе результатов ДСК-анализа (рисунок 2) с уточнением методом пробных закалок в диапазоне 950–1020 °С. При выборе температуры основной целью являлась минимизация структурных изменений непосредственно во время высокоскоростной

осадки. Как показали предыдущие исследования, за короткий промежуток времени деформации $\sim 0,3$ с исходная доля пластинчатой О-фазы сокращается вдвое. Это приводит к изменению физико-механических свойств материала, что осложняет моделирование деформации при осадке с заданием постоянных физико-механических характеристик материала.

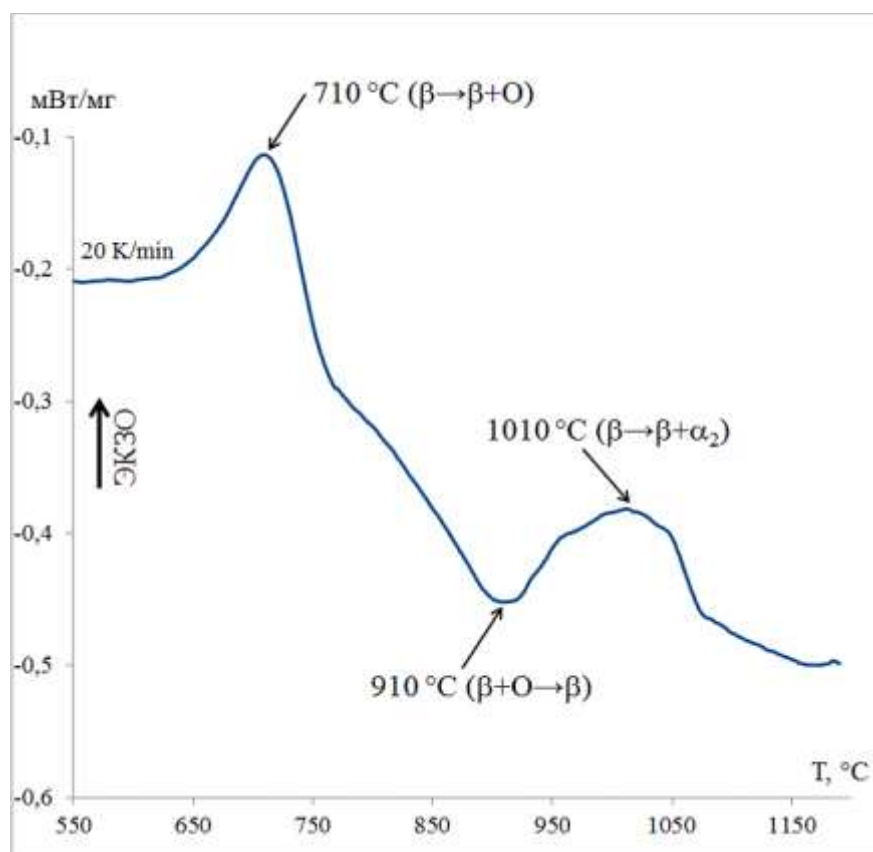


Рис. 2 – ДСК-кривая исходного материала плиты ВТИ-4

Выбранная температура 1010°C соответствует двухфазной области $\beta + \alpha_2$. В структуре при этом отсутствуют пластинчатые выделения α_2 -фазы, способные быстро раствориться при деформации, а также выделения α_2 -фазы по границам зерен. Доля глобулярной α_2 -фазы минимальна и составляет не более 5%. Таким образом, в процессе деформации исключается стадия разупрочнения за счет растворения и сфероидизации интерметаллидной пластинчатой О/ α_2 -фазы.

Испытания на осадку при высокоскоростном нагружении

Испытания образцов из сплава ВТИ-4 на осадку проводили по схеме осевого сжатия в соответствии с ГОСТ 9917-82. Для испытаний использовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой 15 мм, вырезанные на проволочном электроэрозионном станке Арта 120.

Перед силовым нагружением в печи производства «Mautes», Германия, мод. SF2150Amk2 осуществляли нагрев образцов до температуры испытания 1010 °С со скоростью 30 °С/мин. При этом фиксировалась температура поверхности образцов с помощью термопар типа ТПР по ГОСТ 6616-94. После достижения заданной температуры устанавливалась выдержка 20 минут, необходимая для равномерного прогрева всего объема образца.

Затем проводили нагружение образца на сервогидравлической испытательной машине производства «Walter+Bai AG», Швейцария, мод. LFV-100, с максимальным усилием ± 100 кН, которая оснащена силоизмерительным датчиком класса точности 0,5, устройством выравнивания для соосности, осевым высокотемпературным экстензометром мод. 3548Н1 с измерительной базой щупов 10 мм изготовленных из α -SiC, и оснасткой в виде сжимающих штанг диаметром 30 мм из жаропрочного сплава ВКНА-1ВР.

Выбор режимов нагружения каждого образца осуществляли по диаграммам деформирования в координатах «истинное напряжение – относительная деформация (по пересчету перемещений поршня испытательной машины)», полученных на предыдущем этапе работы. В результате установлены величины относительных деформаций (1,9, 3,2, 6, 8, 30, 55 и 70%) для напряжений, отражающих все характерные стадии процесса деформирования при одноосной осадке (см. рисунок 3). Нагружение образцов осуществлялось до выбранных величин относительной деформации со скоростью деформирования $2,5 \text{ с}^{-1}$. На образцах выбранной геометрии данная скорость реализуется при перемещении поршня

испытательной машины со скоростью, равной 37 мм/с. Для оценки вклада рассеяния механических свойств на величину напряжений при фиксированном уровне относительной деформации, один из образцов нагружался ступенчато (7 ступеней), остальные – в одну ступень до заданного уровня относительной деформации (таблица 1).

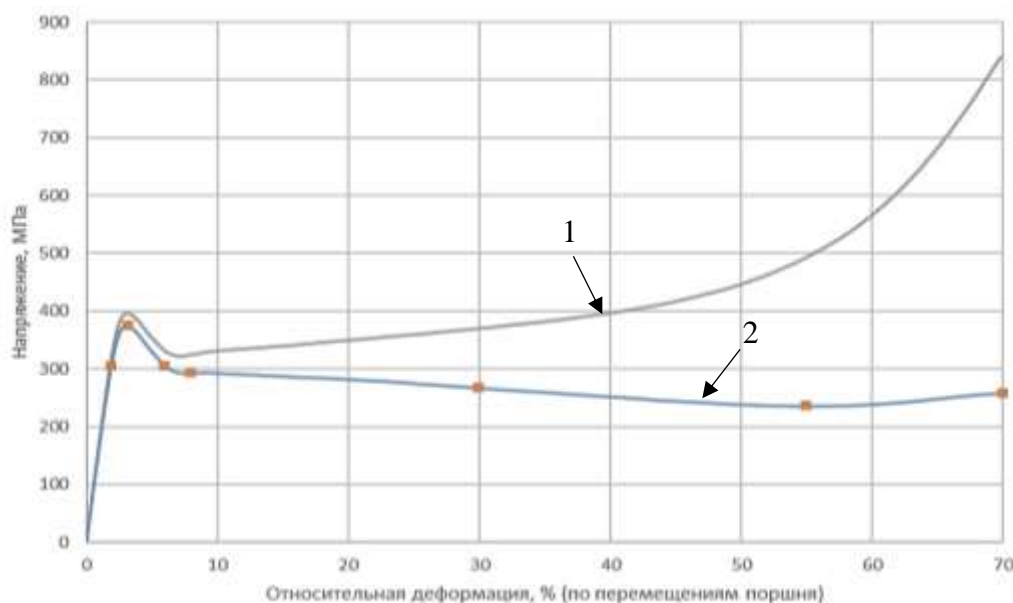


Рис. 3 – Типичная диаграмма деформирования образцов из ВТИ-4: 1 – в координатах «напряжение – деформация»; 2 – в координатах «истинное напряжение – деформация»

Таблица 1

Режимы нагружения образцов при испытаниях на осадку

№ п/п	№ образца	№ ступени нагружения							Относительная деформация (общая), %						
		предварительное нагружение													
1	1	предварительное нагружение							70						
2	2	1	2	3	4	5	6	7	1,9	3,2	6	8	30	55	70
3	3	1							1,9						
4	4	2							3,2						
5	5	3							6						
6	6	4							8						
7	7	5							30						
8	8	6							55						
9	10	7							70						

По результатам испытаний на осадку для каждого образца были построены графические зависимости «нагрузка – перемещения»,

«напряжение – относительная деформация» (по перемещениям поршня испытательной машины), определены истинные напряжения по условию сохранения объема при деформировании образцов (рисунок 4).

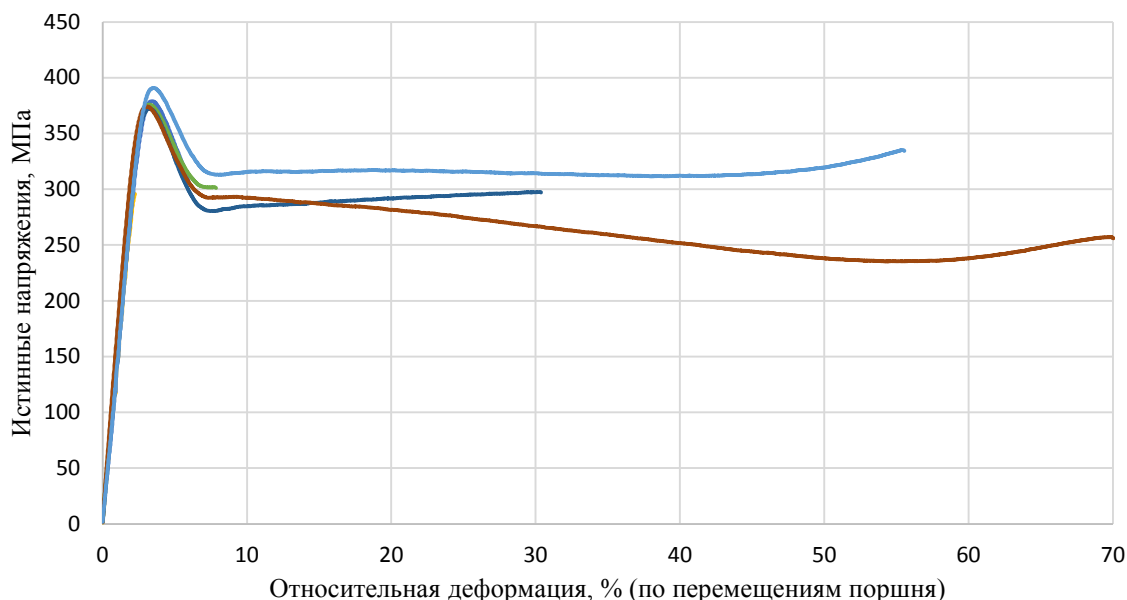


Рис. 4 – Диаграммы деформирования образцов из ВТИ-4 в координатах «истинное напряжение – деформация»

С использованием оптического микроскопа Mahr MM 320 при увеличении $\times 10$ проводили измерения геометрических размеров образцов (высоты, диаметров у торцевой и центральной части), по которым определяли остаточную (осевую) деформацию и уширение (остаточную радиальную деформацию) после каждой ступени нагружения (рисунок 5).

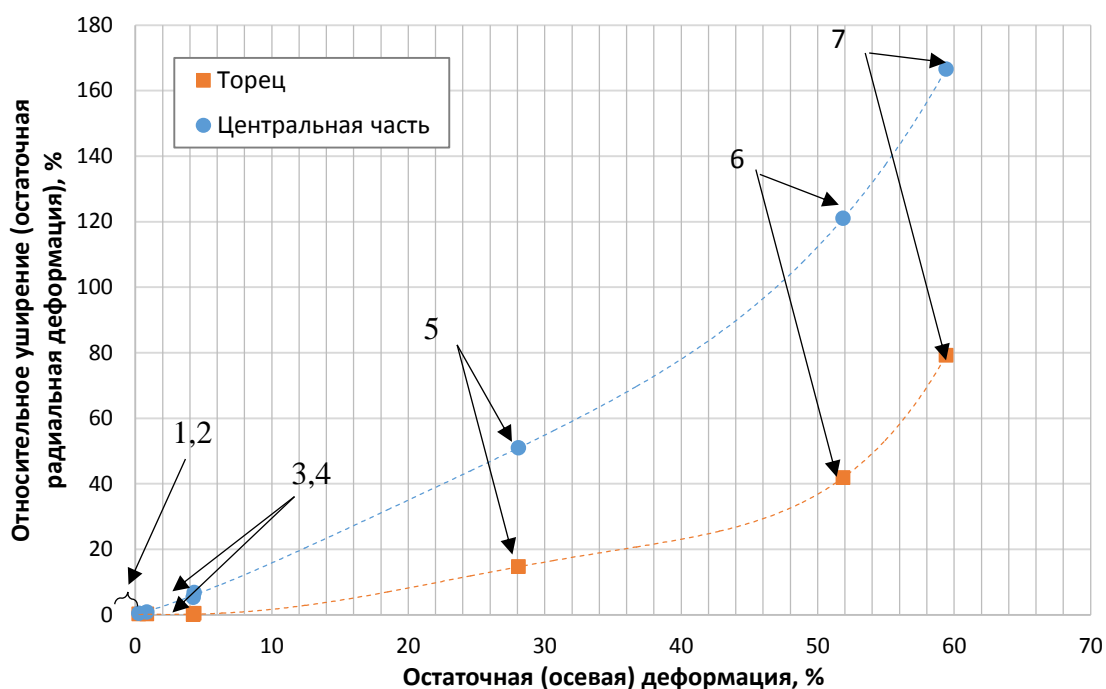


Рис. 5 – Изменение осевых и радиальных остаточных деформаций после каждой ступени нагружения (стрелками показаны номера ступеней нагружения)

Испытания образцов из сплава ВТИ-4 для определения модуля упругости проводили по схеме осевого сжатия в соответствии с ГОСТ 25.503-97. Для испытаний использовали цилиндрические образцы двух типов с увеличенной, относительно образцов на осадку, высотой: 1 – диаметром 10 мм и высотой 20 мм; 2 – диаметром 14 мм и высотой 35 мм. После достижения температуры 1010 °С и выдержки 20 минут образцы нагружались со скоростью перемещения поршня испытательной машины 1 мм/мин до развития пластических деформаций (в упругой области деформирования) и фиксации деформаций на рабочей длине при помощи осевого высокотемпературного экстензометра.

Использование образцов двух типов необходимо для оценки вклада в измерения деформаций и расчет модуля упругости дополнительных факторов. Во-первых, отвод тепла от образца через контакт с металлической оснасткой может приводить к непрогреву зоны образца у торцов. В случае, если часть зоны непрогрева будет входить в расчетную длину с

фиксированной базой экстензометра, величина модуля упругости при измерениях ее на коротких образцах будет выше, чем при измерениях на длинных образцах. Во-вторых, стеснение деформаций у торцов в связи с действием сил трения при контакте с оснасткой также приводит к завышенным значениям модуля упругости на более коротких образцах, если зона стеснения распространена до расчетной длины.

В результате испытаний установлена тождественность значений деформаций на упругом участке, полученных на двух типах образцов, и определен модуль упругости материала ($E = 41$ ГПа).

Моделирование процесса высокоскоростной осадки образцов

Полученные в условиях одноосного нагружения диаграммы деформирования должны обеспечивать хорошее соответствие модельным расчетам при низких степенях пластического деформирования (до деформаций $\sim 10\%$), при которых обеспечивается соответствие одноосному напряженно-деформированному состоянию материала. Однако при больших пластических деформациях одноосное состояние при нагружении не сохраняется, в связи с чем для задач моделирования возникает проблема корректного описания (задания для расчета) физико-механических свойств материала, связывающих тензоры напряжений и деформаций.

Для решения данной проблемы были предложены критерии, по соответствию которым проводилось определение модельной диаграммы деформирования материала:

1. Соответствие реакций опор на торцах образца при заданных уровнях деформирования (экспериментальные измерения усилий) модельным реакциям, полученных с использованием метода конечных элементов.

2. Соответствие остаточных деформаций (осевых и радиальных) модельным остаточным деформациям в аналогичных направлениях.

Моделирование проводилось с помощью метода конечных элементов в программном продукте Abaqus. Тип расчета: статический нелинейный.

Постановка задачи бралась осесимметричная (см. рисунок 6). Высота сечения 15 мм, ширина оси 5 мм. Число элементов в модели образца: 1200 типа SAH4R. Жесткие поверхности, между которыми находится образец, задавались линейными элементами типа RAX2. Материал образца брался изотропным. Модуль упругости $E = 41$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,33$. Образец расположен между двумя абсолютно твердыми поверхностями, нижняя неподвижно закреплена, верхняя перемещается, сдавливая образец, после чего отходит в исходное нулевое положение.

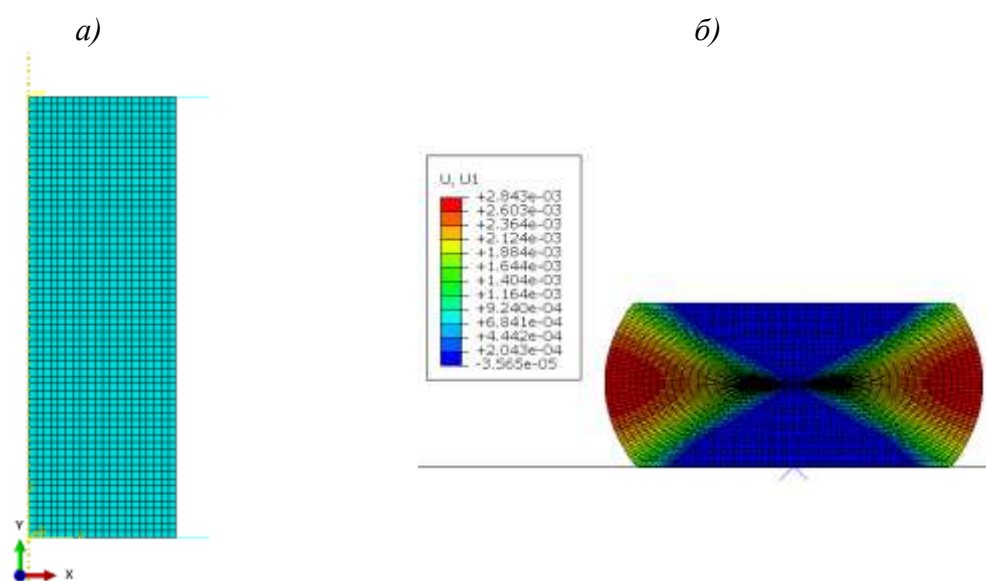


Рис. 6 – Визуализация модели: а – половина образца с осью симметрии; б – пример осаженого образца, симметрично отображенного с перемещениями по X

Расчет проводился для каждой ступени нагружения. Расчетный шаг равен условно 1, периоды разгрузки и нагрузки распределены на нем равномерно. На рисунке 7 с примерами амплитуд перемещения верхней жесткой плоскости для второй ступени и для седьмой. Расчет нелинейный статический, размер итерационного разбиения общего расчетного шага выбран программно-автоматический. Оценка остаточных деформаций в осевом и радиальном направлениях проводилась в конце расчетного шага и сравнивалась с экспериментальными данными. В случае анализа реакции

основания, она бралась максимальная за весь шаг (что соответствует последнему максимальному пику перемещения).

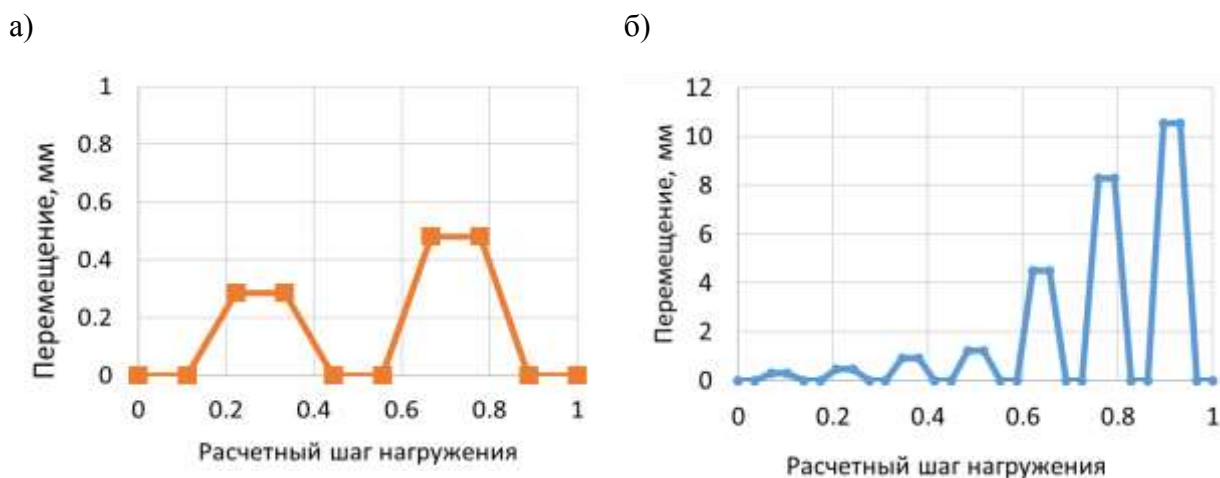


Рис.7 – Примеры изменения амплитуды перемещения верхней жесткой плоскости для второй ступени (а) и седьмой ступени нагружения (б) за один расчетный шаг

На рисунке 8 представлен алгоритм итерационного построения модельной диаграммы деформирования изотропного материала. Первая точка соответствует началу текучести и была взята из экспериментальных данных. Далее происходит варьирование тангенциального модуля упругости с определением оптимального. Сравниваются экспериментальные данные, полученные для соответствующей ступени нагружения и получаемые в аппроксимирующей модели. Точкой «отсечки» будет получаемая максимальная эквивалентная пластическая деформация в модели. При прибавлении ее к упругой и остаточной для прошлой точки будет получена граница участка для данной ступени нагружения. После проведенных итераций была получена модельная диаграмма деформирования изотропного материала (см. рисунок 9).

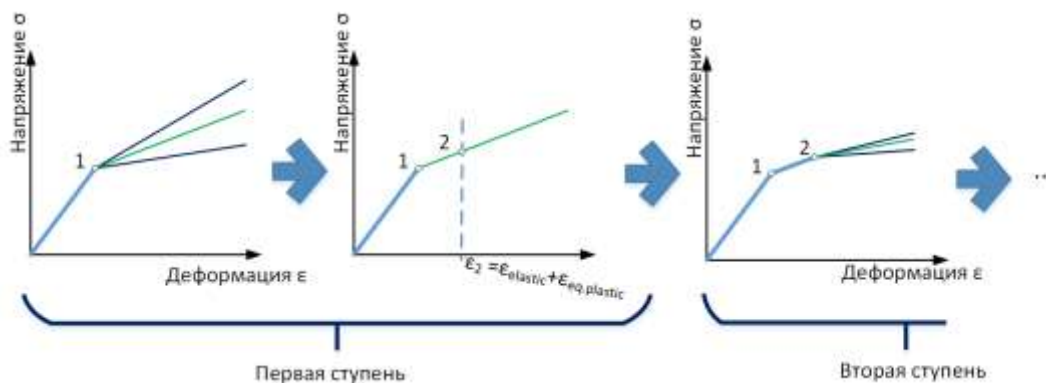


Рис. 8 – Алгоритм итерационного построения модельной диаграммы деформирования

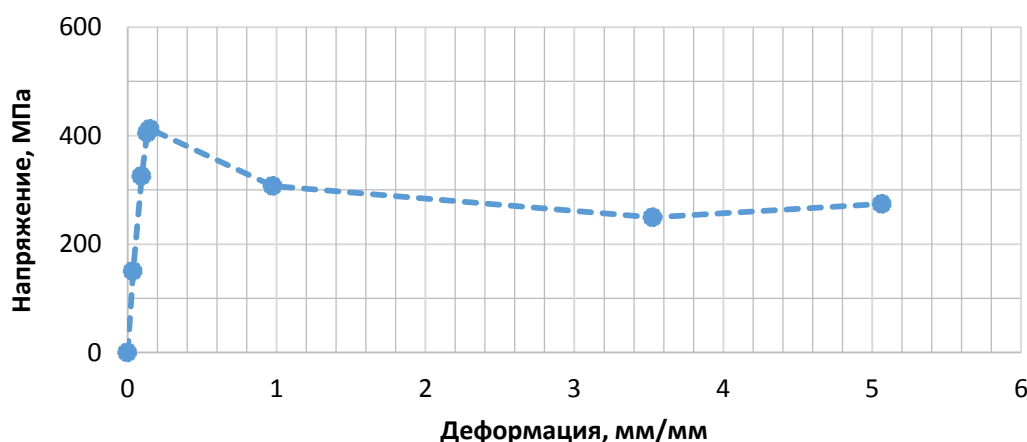


Рис. 9 – Модельная диаграмма высокоскоростного деформирования материала ВТИ-4 при температуре 1010 °С

В таблице 2 и рисунке 10 приведены результаты моделирования и сравнение их со значениями выбранных критериев, определенных по экспериментальным данным.

Таблица 2
Значения критериев, определенных экспериментально для разных степеней деформаций, и результаты моделирования

№	Степень деформации, %	Моделирование			Эксперимент		
		u1	u2	Реакция, кН	uX	uY	Нагрузка, кН
1	1,9	0,036	0,180	24,8	0,010	0,040	24,9
2	3,2	0,073	0,352	30,9	0,020	0,127	30,8
3	6,085	0,185	0,777	35,2	0,130	0,637	25,8
4	8	0,194	0,985	56,3	0,330	0,650	25,1
5	30	1,310	4,420	39,0	1,138	4,220	28,8
6	55	2,843	8,200	55,6	2,420	7,795	37,4
7	70	4,447	10,480	94,2	3,148	8,930	65,2

a)

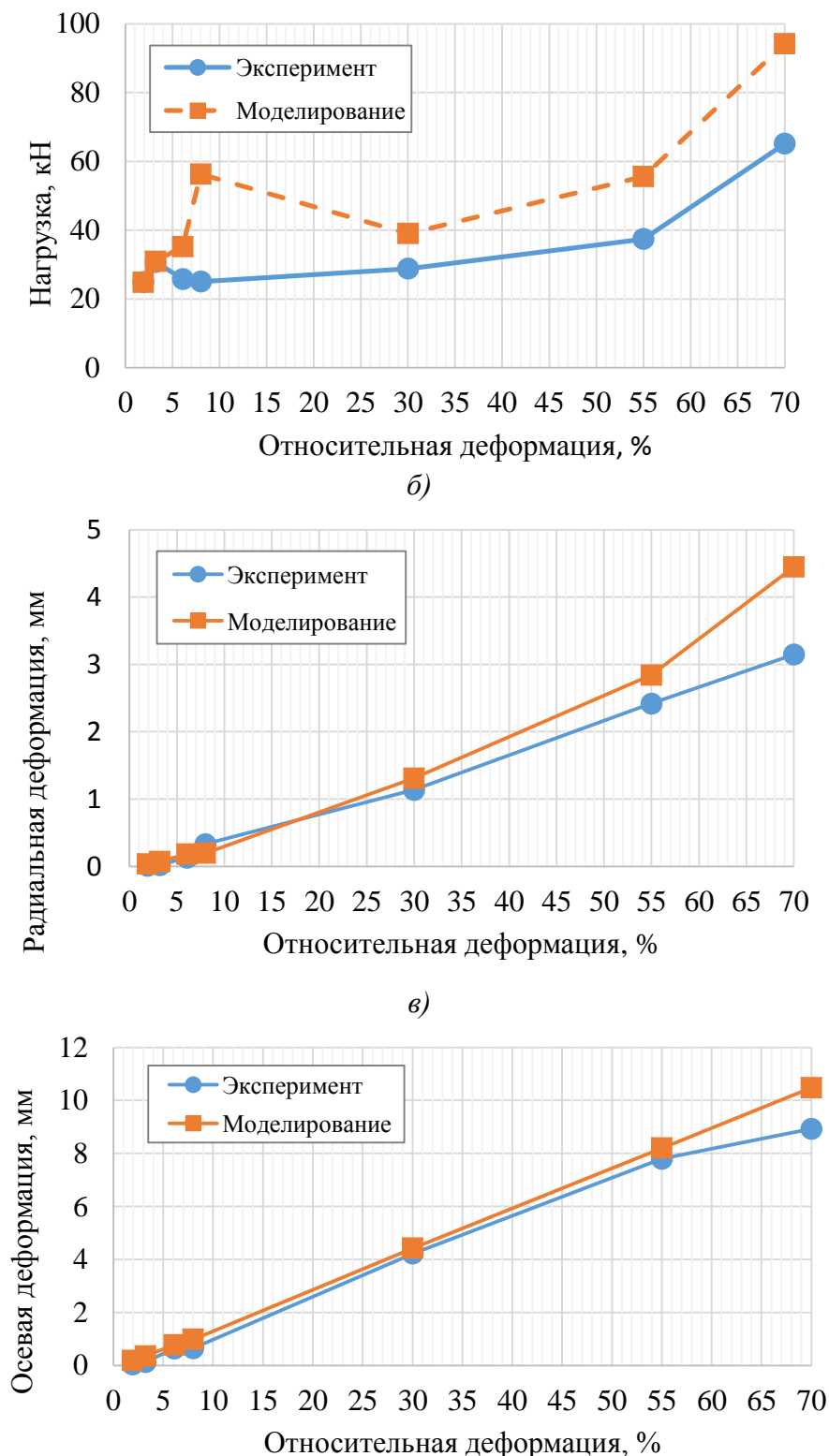


Рис. 10 – Значения критериев, определенных экспериментально для разных степеней деформаций, и результаты моделирования: а – нагрузка на торцах образца (на поршне); б – остаточная радиальная деформация (по горизонтальной оси X) в центральной зоне образца; в – остаточная осевая деформация (по вертикальной оси Y)

Получено хорошее соответствие модельных расчетов эксперименту по критериям осевых и радиальных остаточных деформаций. На последней стадии деформирования наблюдается расхождение между соотношением остаточных деформаций по разным осям. Соответствие по критерию реакции опоры выполняется до деформаций равных $\sim 6\%$, предшествующих спаду нагрузки. В условиях экспериментально реализованных температурно-силовых воздействий [1], спад нагрузки может быть связан как с саморазогревом образца (адиабатическим нагревом его микрообъемов) и последующим разупрочнением, так и с активацией дополнительных механизмов релаксации напряжений (например, ползучести при полигонизации или динамической рекристаллизации).

Применение изотропной модели материала накладывает ряд ограничений на моделирование процесса деформирования образца при осадке. Однако полученная модель позволяет качественно получить распределение деформаций по объему образца при значительной степени осадки. На рисунке 11 приведены результаты расчета при степени деформирования 70% (7 ступень нагружения): представлены эквивалентные по Мизесу напряжения, эквивалентные пластические деформации, главные минимальные напряжения.

По первой теории прочности выделена зона пластичности, для которой значения минимальных главных напряжений превосходят условный предел текучести материала (на рисунке 11 обозначена темно серым цветом). Данная зона сосредоточена в центральной области и распространяется к краям деформированного цилиндра по диагоналям, отделяя зоны различно продеформированного материала. В дальнейшем результаты моделирования будут сопоставлены с реальной структурой продеформированного материала в различных зонах (объемах) и определены характерные особенности формирования каждой из них.

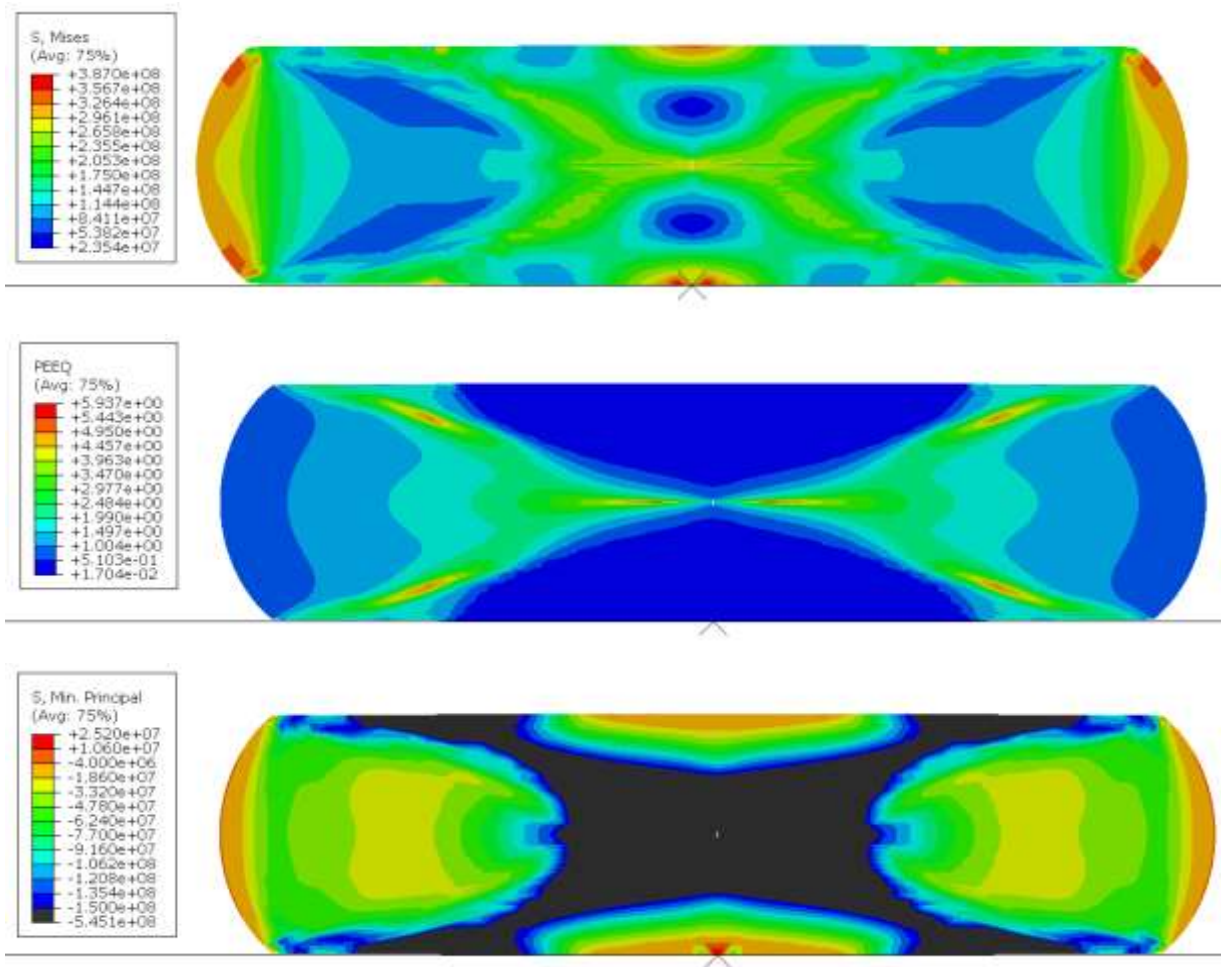


Рис. 11 – Распределение напряжений и деформаций по сечению образца при степени деформирования 70 % (7 степень нагружения): а – эквивалентные по Мизесу напряжения; б – эквивалентные пластические деформации; в – главные минимальные напряжения

Обсуждение и заключение

1. Проведены испытания на осадку образцов сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С в условиях высокоскоростного нагружения. По результатам испытаний определен модуль упругости, а также осевые и радиальные остаточные деформации в зоне у торцов и в центральной зоне при каждой ступени нагружения.

2. Предложены критерии, по соответствию которым с помощью конечно-элементного моделирования проводилось построение модельной диаграммы деформирования материала.

3. По результатам моделирования определена связь полученной в результате высокоскоростной осадки структуры материала с уровнем деформаций в различных зонах.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование фазовых превращений в жаропрочном титановом интерметаллидном сплаве в условиях динамического нагружения при повышенных температурах» (№18-33-00189 «мол_а»), профинансированного РФФИ.

Литература

1. Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 287 с.

УДК 669.715'24

**Исследование воздействия высоких температур
и напряжений на структурно-фазовое состояние
интерметаллидных сплавов ВКНА**

Аргинбаева Э.Г.¹, к.т.н.; Базылева О.А.¹, к.т.н.; Луцкая С.А.¹;
Раевских А.Н.¹; Чабина Е.Б.¹, к.т.н.; Филонова Е.В.¹

lab3@viam.ru;
raevskih_anton@viam.ru ;
chabina_eb@viam.ru;
filonova_ev@viam.ru

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

Аннотация:

Доклад отражает исследования отливок образцов интерметаллидных сплавов марки ВКНА с разными системами легирования после разных режимов воздействия температур и напряжений. Показано, что сплавы термически стабильны и работоспособны при температурах до 1200 °С длительно и 1250 °С кратковременно.

Ключевые слова:

литейные сплавы, интерметаллидные сплавы, γ' -фаза, период кристаллической решетки, температуры солидуса и ликвидуса.

Введение

Жаропрочные интерметаллидные никелевые сплавы – материалы, которые являются наиболее близкой альтернативой применению жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Сплавы серии ВКНА и ВИН, благодаря высокому содержанию алюминия имеют более низкий, чем ЖНС удельный вес, и привлекают внимание конструкторов перспективных изделий. Кроме того, несомненным преимуществом интерметаллидов является рабочая температура. Так как в составе материалов содержится до 85–90% об. упорядоченной γ -фазы (Ni_3Al), сплавы термически стабильны до температур 1200–1250 °С и, как правило, легированы в 1,5–2 раза меньшим количеством тугоплавких элементов, чем никелевые суперсплавы [1].

При разработке интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al применяется метод сбалансированности химического и фазового составов, таким образом, чтобы в фазовом составе материалов присутствовало около 10–15% (об.) вязкого γ -твердого раствора с неупорядоченной кристаллической ГЦК-решеткой. За счет этого обеспечивается пластичность материала, что особенно важно при растяжении при комнатной температуре [2, 3].

Фазовый состав интерметаллидных никелевых сплавов и особенности соединения Ni_3Al позволяют говорить о сплавах, как о экономно легированных. Для первых материалов этого класса серии ВКНА специальная формирующая структуру термическая обработка не применяется. В силу того, что интерметаллиды по природе своей имеют напряженное состояние, разработчиками рекомендуется непродолжительный отжиг для снижения поверхностных напряжений после литья и механической обработки материала.

В данном труде авторы приводят результаты исследований влияния высоких температур и напряжений на структурно-фазовое состояние интерметаллидных сплавов ВКНА.

Материалы и методы

Интерметаллидные никелевые сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи [4], мерные шихтовые заготовки переплавляли методом точного литья по выплавляемым моделям.

Химический состав сплавов рассчитали по методу компенсации дисбаланса легирования, предложенному Г.И. Морозовой [5]. Согласно методу, сплавы, имеющие показатель дисбаланса легирования в пределах $-0,02 \leq \Delta E < 0,02$, сбалансированы и имеют низкую склонность к выделению топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз.

Структурные исследования проводили методом растровой микроскопии на электронном микроскопе JSM-840 (Япония).

Расшифровку фаз проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D/Max-2500. Периоды решеток γ' и γ -фаз и их количество определяли при комнатной температуре дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3М с использованием компьютерной программы «Outset».

Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ' и γ -фаз (D) рассчитывали по формуле Вульфа-Брэгга $D = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma$, где a_γ – период решетки γ -фазы, $a_{\gamma'}$ – период решетки γ' - фазы [6,7].

Определение локального элементного состава лопаток и цилиндрических образцов проведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 3.5 нА. Определение локального элементного состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z=11$) до U ($Z=92$). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Испытания на длительную прочность проводили по стандартной

методике согласно ГОСТ 10145 [8].

Результаты исследований

Мы провели исследование структурно-фазового состояния интерметаллидных сплавов серии ВКНА систем легирования Ni-Al-W-Mo-Ti, Ni-Al-W-Mo-Ti-Re, Ni-Al-W-Mo-Ti-Co-Re. Количество тугоплавких элементов увеличивалось с усложнением системы легирования.

Для более явного понимания картины приведем в Таблице 1 пример структурно-фазовых параметров интерметаллидных сплавов перечисленных систем легирования [9].

Таблица 1

Структурно-фазовые параметры интерметаллидных сплавов серии ВКНА и суммарное содержание в них тугоплавких легирующих элементов

№№ п/п	Системы легирования	Σ (Ta, W, Mo, Re), % масс.	Период решетки, нм		γ/γ' -мисфит D, %
			$a_{\gamma'}$	a_{γ}	
1.	Ni-Al-W-Mo-Ti	6,79	0,3570	0,3577	0,21
2.	Ni-Al-W-Mo-Ti-Re	8,32	0,3581	0,3594	0,37
3.	Ni-Al-W-Mo-Ti-Co-Re	9,46	0,3576	0,3596	0,56

Представленные данные не удивительны, т.к. упрочнение γ -твердого раствора, проводят, как правило, посредством увеличения содержания тугоплавких легирующих элементов, имеющих атомный радиус больше радиуса никеля ($R_{Re} = 0,137$ нм, $R_{Co} = 0,125$ нм, $R_{Ni} = 0,124$ нм). При этом эффективность зависит от отношения изменения периода решетки к концентрации элемента в твердом растворе, растворимости, разности валентностей и упругих модулей легирующих элементов. Известно, наиболее значимый вклад в упрочнение γ -твердого раствора вносит Re, имеющий максимальный модуль упругости ($E_{Re} = 463$ ГПа, $E_W = 411$ ГПа, $E_{Mo} = 329$ ГПа, $E_{Ta} = 186$ ГПа).

Мы провели *исследования влияния параметров термической*

обработки на структурно-фазовое состояние интерметаллидного сплава системы Ni-Al-W-Mo-Ti [10]. Кратковременный отжиг для снятия напряжений в интервале температур 1000, 1100, 1150 и 1200 °С проведен на литых заготовках образцов с направленно закристаллизованной структурой. Определены структурно-фазовые параметры: периоды кристаллической решетки γ' - и γ -фаз, объемная доля γ и γ' -фаз интерметаллидного сплава ВКНА-1В. Показано, что с повышением температуры отжига с 1000 до 1150 °С увеличивается параметр кристаллической решетки γ' -фазы и мисфит γ'/γ от 0,21 до 0,45, и это положительно влияет на значения времени до разрушения при температуре испытаний 1000 °С в сравнении с образцами сплава в литом состоянии.

Сплав системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti является экономнолегированным сплавом во всей серии ВКНА. Это первый интерметаллидный никелевый материал, разработанный с учетом сбалансированности химического и фазового составов по методике Г.И. Морозовой.

Сплав и в равноосном варианте демонстрирует фазовую стабильность в широком интервале температур. В качестве доказательства приведем пример исследования структуры после воздействия напряжений и температуры после испытаний на длительную прочность при температуре 1200 °С и воздействия нагрева.

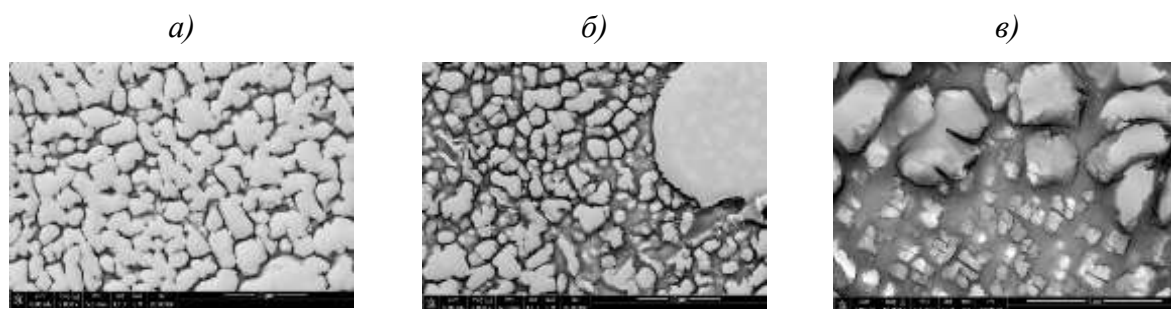


Рис. 1 – Микроструктура интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti в литом виде: а) оси дендритов, $\times 5000$, б) межосное пространство, $\times 5000$, в) межосное пространство, $\times 20000$

a)

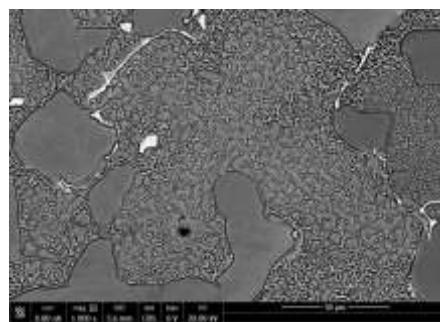
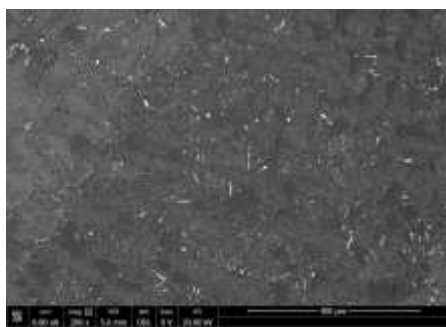
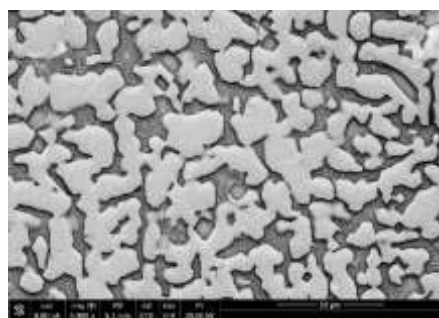


Рис. 2 – Карбидные образования типа MeC , Me_6C , $Me_{23}C_6$ в отливках интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti: а) $\times 200$, б) $\times 1000$

Анализ микроструктуры отливок интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti показал, что фазовый состав сплава представлен γ' - и γ -фазами, на границе которых, как по зернам, так и в теле материала, расположены карбиды типа MeC , Me_6C и $Me_{23}C_6$. Высокотемпературная выдержка отливок интерметаллидного сплава при температуре $1200^\circ C$ в течение 50 ч не повлияла значительным образом на фазовый состав материала (рис. 3, 4). Отметим, что после воздействия температуры на сплав произошло выделение частиц вторичной γ' -фазы в прослойках γ -фазы, карбидные образования стали более дисперсными. При этом карбиды $Me_{23}C_6$, как на границах зёрен, так и в объёме материала растворяются. Наблюдаются карбиды: типа Me_6C на основе молибдена, вольфрама, хрома и никеля и типа MeC на основе титана, молибдена, вольфрама и гафния двух составов.

a)



б)

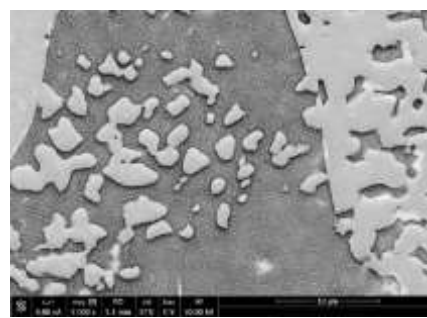


Рис. 3 – Микроструктура интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti после термической обработки при $1200^\circ C$ в течение 50 ч: а) оси дендритов, $\times 5000$, б) межосное пространство, $\times 5000$

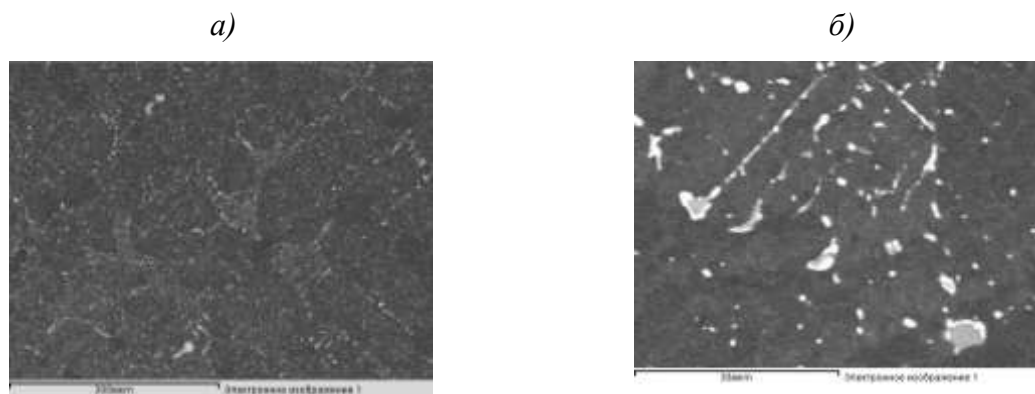


Рис. 4 – Карбидные образования типа MeC , Me_6C в отливках интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti после термической обработки при $1200\text{ }^{\circ}C$ в течение 50 ч

Анализ микроструктуры образцов после испытаний на длительную прочность показал, что в составе сплава, присутствуют γ' - и γ -фазы и карбиды типа MeC и Me_6C .

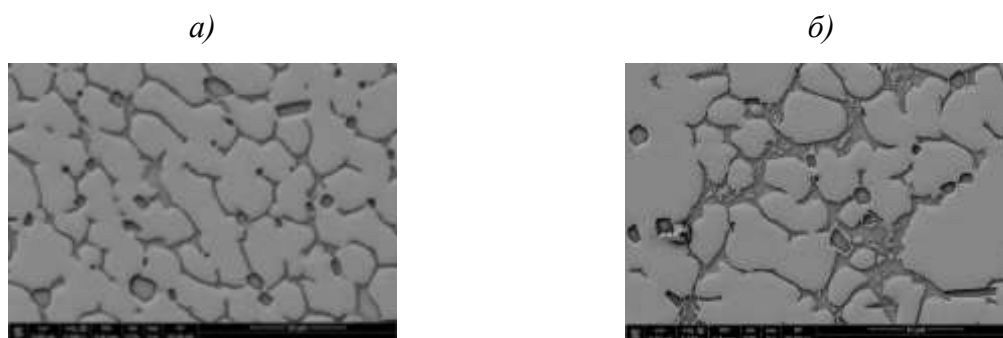


Рис. 5 – Микроструктура интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti после испытаний на длительную прочность при температуре $1200\text{ }^{\circ}C$, $\times 5000$: а) оси дендритов, б) межосное пространство

Проведенные исследования наглядно подтверждают термическую стабильность рассматриваемого интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-W-Mo-Ti.

Далее мы провели исследование зависимости структурно-фазового состояния монокристаллов интерметаллидного сплава системы Ni-Al-W-Mo-Ti-Co-Re от параметров термической обработки.

Т.к. Re является сильным ликвирующим элементом, мы не ограничились термической обработкой для снятия напряжений [11].

Ориентируясь на температуры фазовых превращений, были выбраны параметры термической обработки. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено: повышение значения температуры проводимого отжига привело к росту параметра кристаллической решетки γ -фазы, а значит, и мисфита. В нашем случае мисфит менялся с 0,5 в литом состоянии до 0,69 после термической обработки по режиму №3. Следом за мисфитом γ/γ' увеличилось значение времени до разрушения при испытаниях на длительную прочность при температуре 1100 °С и нагрузке 100 МПа со 170 ч до 242 ч. Это позволило выбрать повышающий уровень жаропрочности сплава режим термической обработки.

Проведенные после испытаний сплава Ni-Al-W-Mo-Ti-Co-Re на длительную прочность исследования микроструктуры, показали, что после термической обработки по всем проведенным режимам в прослойках γ -фазы произошел традиционный для жаропрочных никелевых сплавов распад γ -фазы и выделение вторичной γ' -фазы, упрочняющей материал. Состав сплава остался двухфазным (Рис. 6).

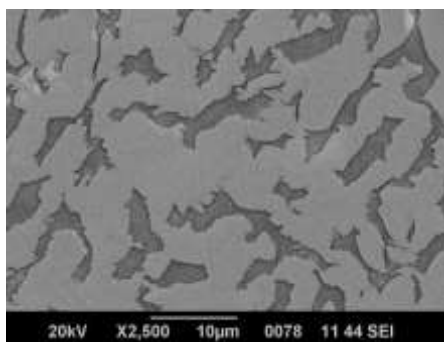


Рис. 6 – Микроструктура рабочей части испытанных на длительную прочность образцов сплава Ni-Al-W-Mo-Ti-Co-Re после термической обработки и испытаний на длительную прочность ($\tau^{1100}_{\sigma=100\text{МПа}}$).

Рентгеноструктурный анализ показал, что после испытаний структурно-фазовые параметры образцов сплава остались практически без изменений. Мисфит γ/γ' как в рабочей части образца, так и в головке образцов остался на уровне значений для сплава после термической

обработки и составил 0,67-0,69.

Отметим, что результаты испытаний на длительную прочность имели незначительный разброс в значениях времени до разрушения. Кроме того, мисфит в испытанных образцах подтверждает стабильность фазового состава материала и верность подобранного режима термической обработки.

Вывод

Результаты проведенных исследований в очередной раз подтверждают термическую и фазовую стабильность интерметаллидных сплавов ВКНА. Описанные в докладе исследования позволили убедиться в том, что, как и для традиционных жаропрочных никелевых сплавов, увеличение значений мисфита γ/γ' положительно влияет на время до разрушения интерметаллидных никелевых сплавов при испытаниях на длительную прочность.

Литература

1. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 57–60.
2. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Фесенко Т.В., Колодочкина В.Г. Исследование влияния ликвационной неоднородности на структуру и долговечность интерметаллидных сплавов на основе никеля» // Материаловедение. 2014. №6. С. 7–12.
3. Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Тимофеева О.Б., Назаркин Р.М. Влияние термической обработки на структуру и свойства жаропрочного интерметаллидного сплава на основе никеля // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2016. № 3 (108). С. 21–26. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-3-55-68.
4. Каблов Д.Е., Шомполов Е.Г., Сидоров В.В., Горюнов А.В. Вакуумная индукционная плавильно-разливочная установка VIM 12 III НМС

для получения высококачественных жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №5. ст.05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.02.2020).

5. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // МиТОМ. 2012. №12. С. 52–58.

6. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Колядов Е.В. Структурные параметры и механические свойства интерметаллидного сплава на основе никеля, полученного методом направленной кристаллизации // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-1-1.

7. Самойлов А.И., Назаркин Р.М., Моисеева Н.С. Определение мисфита во фрагментированных монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №5. ст. 02 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.02.2020).

8. Соловьев А.Е., Голынец С.А., Хвацкий К.К., Асланян И.Р. Проведение статических испытаний при растяжении на машинах фирмы Zwick/Roell // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №8. Ст.12. (URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-12-12.

9. Влияние легирования, технологий литья и термической обработки на структуру и свойства интерметаллидных сплавов на основе никеля [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.01 / Э.Г. Аргинбаева. - М., 2014. 26 с.

10. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю., Колодочкина В.Г. Влияние термической обработки на структурно-фазовые параметры и долговечность интерметаллидного сплава ВКНА-1В // Вестник РФФИ. 2015. №1 (85). С. 27–30.

11. Аргинбаева Э.Г., Назаркин Р.М., Шестаков А.В., Карачевцев Ф.Н. Влияние термической обработки на структурно-фазовые параметры

интерметаллидного сплава ВИН4 // Авиационные материалы и технологии.
2017. №3 (48). С. 8–13.

УДК 621.074

Структурно-технологические аспекты рециклинга дисперсных деформированных отходов и синтезирования высококачественных алюминиевых сплавов авиационного назначения

Биктимиров Р.М.¹; Никитин В.И.¹; Тимошкин И.Ю.¹

kvn-6411@mail.ru;
ivan-mns@mail.ru;
r.biktimirov1995@gmail.com

¹*Самарский государственный технический университет, г. Самара,
Российская Федерация*

Аннотация:

В данной работе приведены результаты рециклинга алюминиевой стружки и опилок (россыпь и брикеты) сплава АК9ч. Проведен анализ микроструктуры полученных переплавов и определен металлургический выход годного.

Ключевые слова:

наследственность, рециклинг, алюминиевые отходы, брикетированная стружка, флюс, твердо-жидкий расплав, сплав АК9ч.

Проблема переработки (рециклинга) металлических отходов в настоящее время приобретает в мире все бóльшую остроту. В мировой практике и науке накоплен большой и разнообразный опыт в этой области. Однако, несмотря на многолетний практический опыт в рециклировании металлических отходов многие вопросы качества металлолома не находят до настоящего времени ещё должного отражения в исследовательских работах. Например, практически не учитывается структурное состояние ломов, несущих наследственную информацию от предшествующего передела до литого изделия после их переплавки.

Сокращение запасов невозобновляемых природных ресурсов и, как следствие, возрастающий дефицит первичных металлов обуславливают актуальность исследований по более глубокой переработке и увеличению доли рециклируемых металлов и сплавов в металлургическом и литейном производствах [1].

В процессе изготовления деталей неизбежно возникает проблема утилизации отходов производства. Одной из самых насущных является задача утилизации металлической стружки так как, она составляет значительную долю отходов.

Перед плавкой различной стружки, проводят многие известные подготовительные операции [2].

Влияние того или иного способа переплава стружки алюминиевых сплавов рассматривается в работах многих авторов [3–7]. Однако, каждый способ обладает своими преимуществами и недостатками.

Рециклинг стружки сплава АК9ч

Для настоящего исследования были выбраны следующие материалы:

1. Мелкая (сыпучая) стружка сплава АК9ч (рис. 1, а);
2. Крупная (хлопьевидная) стружка сплава АК9ч (рис. 1, б);
3. Брикетированная (спрессованная) смешанная стружка сплава АК9ч (рис. 1, в)



Рис. 1 – Виды стружки сплава АК9ч

а – сыпучая мелкая стружка; б – хлопьевидная крупная стружка;
в – брикеты смешанной стружки

Сыпучая (мелкая) стружка имеет размеры $\sim 7 \times 4$ мм, толщиной 0,1 мм и насыпную плотность $0,34 \text{ г/см}^3$. Хлопьевидная (крупная) стружка имеет размеры чешуек $\sim 35 \times 15$ мм, толщиной 1,5–2 мм, насыпная плотность составляет $\sim 0,6 \text{ г/см}^3$. Плотность одной чешуйки составляла $2,64 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности литого сплава АК9ч ($2,65 \text{ г/см}^3$). Брикетсы стружки имеют форму параллелепипеда с эллиптической формой сечения. Размер брикетсов: длина большей оси эллипса (D) 60 мм, длина меньшей оси эллипса (d) 41 мм, высота от 35 до 110 мм. Плотность брикетсов, определенная гидростатическим взвешиванием, составляла $2,557 \text{ г/см}^3$. Брикетсы получали прессованием мелкой и крупной стружки.

Предварительно провели качественную оценку микроструктуры представленных материалов (рис. 2).

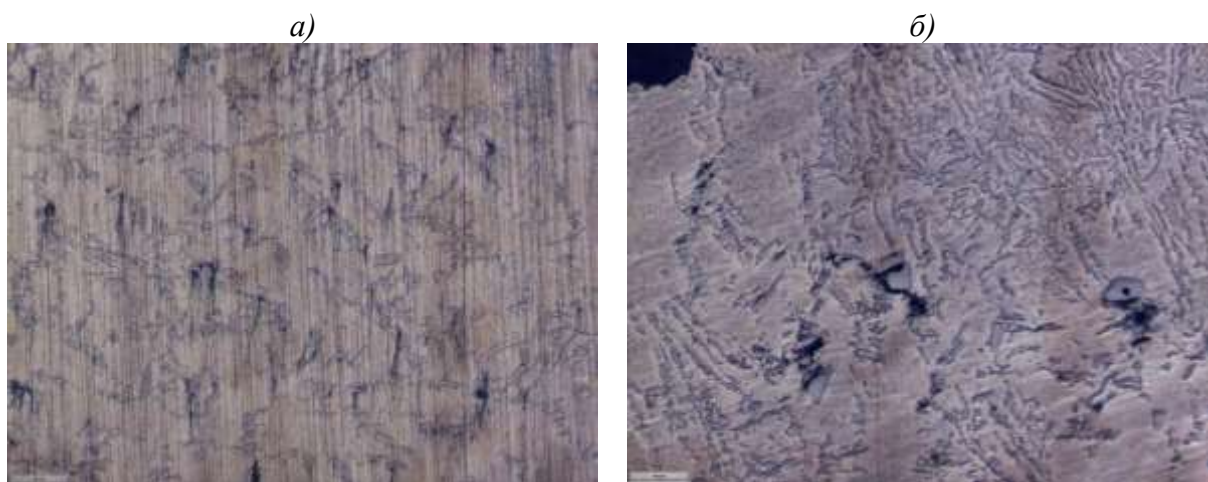


Рис. 2 – Микроструктура стружек сплава АК9ч
а – мелкая стружка, $\times 400$; б – крупная стружка, $\times 200$

Микроструктура обоих видов стружки – характерная для немодифицированного сплава АК9ч. В микроструктуре крупной стружки присутствуют отдельные мелкие кристаллы первичного кремния, что нехарактерно для сплава АК9ч. По краям стружки видно, что при резании происходит деформация и дробление кристаллов эвтектического кремния.

Проводили подготовку стружки к переплаву: сушка в сушильном шкафу (температура $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40–60 мин). Установлено, что содержание влаги и СОЖ во всех видах стружки не превышает 0,5%. Стальной стружки и ветоши в представленных отходах не обнаружено.

Проводили исследование влияния различных режимов переплава стружки на металлургический выход годного металла.

При переплаве стружки сплава АК9ч исследовали пять способов:

- 1 – прямая переплавка в тигле без дополнительных добавок;
- 2 – переплавка на «болоте»;
- 3 – переплавка в расплавленном покровном флюсе;
- 4 – одновременная загрузка стружки и флюса;
- 5 – комплексная переплавка на «болоте» и флюсе.

Все плавки проводили в графито-шамотном тигле печи сопротивления.

При прямой переплавке стружки в тигле (способ 1) стружку загружали в пустой тигель без дополнительных добавок. После расплавления стружки и перегрева расплава до 720–730 °С проводили рафинирование расплава покровно-рафинирующим флюсом производства ОДО «Эвтектика» в количестве 1,5–2% от массы плавки.

При переплаве стружки на «болоте» (способ 2) варьировали процентное содержание «болота» (30, 40 и 50% от массы плавки). В тигель загружали предварительно полученный сплав АК9ч от предыдущей плавки для получения «болота». После образования «болота» загружали стружку в расплав таким образом, чтобы загружаемая стружка смачивалась расплавом. Стружку загружали 4-6 порциями, время загрузки – 10–20 мин. После расплавления стружки и нагрева расплава до 720–730 °С проводили рафинирование покровно-рафинирующим флюсом ОДО «Эвтектика» в количестве 1,5–2% от массы плавки.

При переплаве стружки в расплавленном покровном флюсе (способ 3) варьировали процентное содержание флюса (5, 10 и 15% сверх массы плавки). Первую порцию стружки загружали в расплавленный флюс, последующие – в расплав «флюс-расплав». Дополнительное рафинирование расплава не проводили.

Способ переплава стружки с одновременной загрузкой стружки и флюса (способ 4) предусматривает нагрев тигля, а затем в тигель загружали стружку и покровно-рафинирующий флюс в количестве 20% сверх массы плавки. Первую порцию стружки загружали в пустой тигель, вторую - после расплавления первой. Общее время расплавления стружки и нагрева расплава до температуры заливки (720 °С) составило 30 мин. Рафинирование расплава не проводили.

При комплексном способе переплава стружки (способ 5) варьировали процентное содержание «болота» и флюса. В первом случае «болото»

составляло 10%, а флюса – 5%. Во втором случае – «болото» 20%, а флюса – 3%. Долю «болота» брали от массы плавки, долю флюса - сверх массы плавки. После расплавления «болота» и флюса порционно загружали стружку в расплав с последующим ее замешиванием. Стружку загружали 5-6 порциями.

На рис. 3 приведены общие данные по металлургическому выходу годного металла при различных способах переплава **мелкой** стружки.

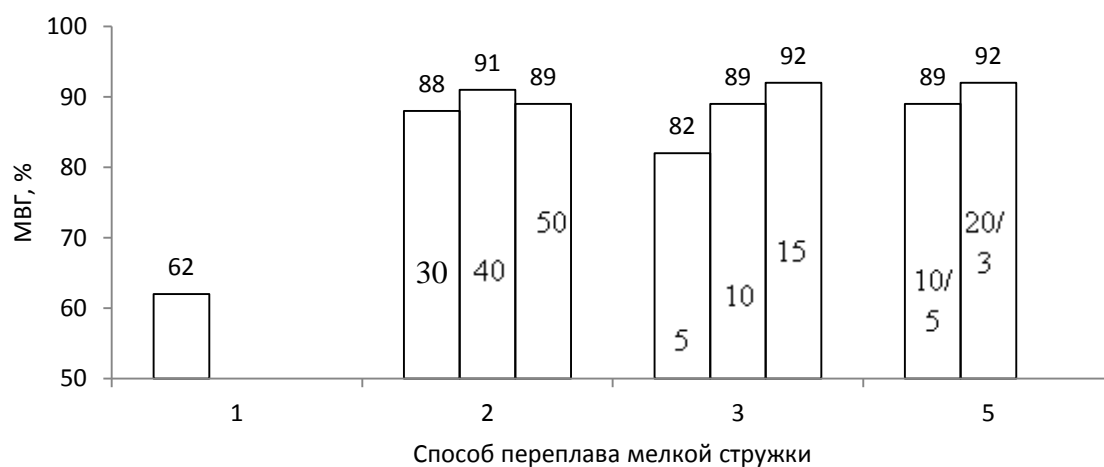


Рис. 3 – Металлургический выход годного металла при переплаве мелкой стружки
1 – прямая переплавка; 2 – на «болоте» (30; 40; 50%); 3 – в расплавленном флюсе (5; 10; 15%); 5 – комплексная (10 % «болота» + 5% флюса; 20% «болота» + 3% флюса)

Анализ полученных результатов по МВГ при переплаве мелкой стружки показал, что наименьший выход годного металла получен при прямой переплавке стружки (62 %). Все остальные способы переплава стружки показали высокий выход годного металла. Наибольший показатель получен при переплаве мелкой стружки следующими способами:

- переплавка стружки с использованием 40% «болота» - МВГ=91%;
- переплавка стружки с применением 15% расплавленного покровного флюса – МВГ=92%;
- комплексная переплавка стружки на «болоте» (Б) и флюсе (Ф) – МВГ=92%.

Последний способ является наиболее оптимальным.

На рис. 4 приведены общие данные по металлургическому выходу годного металла при различных способах переплава **крупной** стружки.

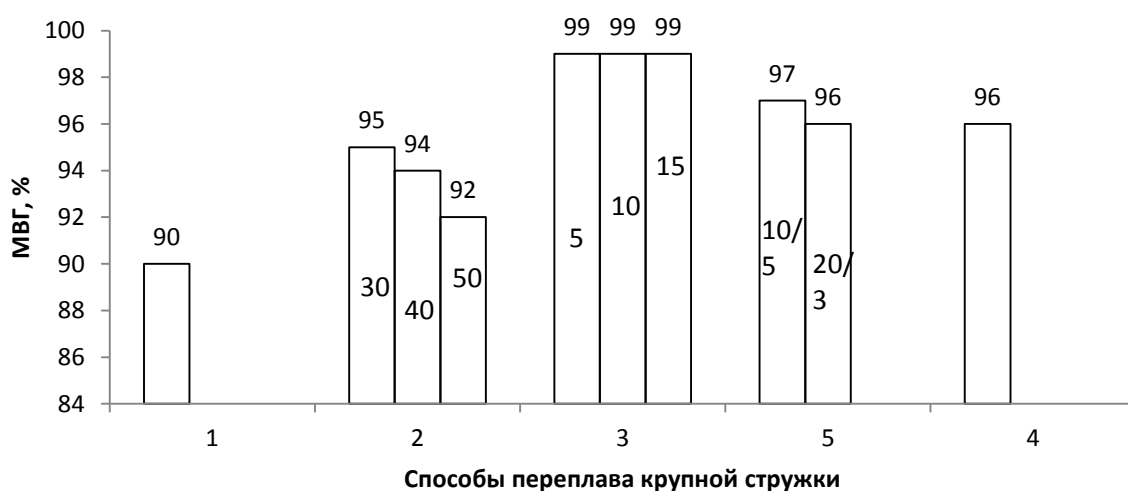


Рис. 4 – Металлургический выход годного металла при переплаве крупной стружки
1 – прямая переплавка; 2 – на «болоте» (30; 40; 50%); 3 – в расплавленном флюсе (5; 10; 15%); 4 – одновременная загрузка стружки и флюса; 5 – комплексная (10% «болота» + 5% флюса; 20% «болота» + 3% флюса)

Анализ полученных результатов по МВГ при переплаве крупной стружки показал, что наименьший выход годного металла получен также при прямой переплавке стружки (90%). Все остальные способы переплава стружки показали высокий выход годного металла (>90%). Наибольший выход годного металла получен при переплаве крупной стружки следующими способами:

- переплавка стружки с использованием 30 % «болота» - МВГ=95%;
- переплавка стружки в расплавленном покровном флюсе – МВГ=99.

В зависимости от способа переплава МВГ имел такие значения:

- при переплаве крупной стружки в расплавленном флюсе 99,0–99,2%;
- при комплексной переплавке стружки на «болоте» и флюсе – 97%;
- при одновременной загрузке крупной стружки и флюса – 96%.

Общие данные по металлургическому выходу годного металла при различных способах переплава **брикетированной** стружки:

- прямая переплавка – МВГ= 87%;
- переплавка на болоте 30% – МВГ=96%;
- одновременная загрузка брикетов стружки и флюса (10%) – МВГ=94%.

Анализ полученных результатов по МВГ при переплаве брикетированной стружки показал, что наименьший выход годного металла получен при прямой переплавке (87%). Однако, МВГ значительно выше, чем при такой же переплавке мелкой стружки. Все остальные способы переплава стружки показали выход годного металла >90%. При переплавке брикетированной стружки на болоте МВГ составил 96%. При переплаве брикетов стружки с одновременной загрузкой флюса МВГ составил 94%.

На рис. 5 представлена обобщённая диаграмма влияния вида стружки и способов ее переплава на металлургический выход годного металла.

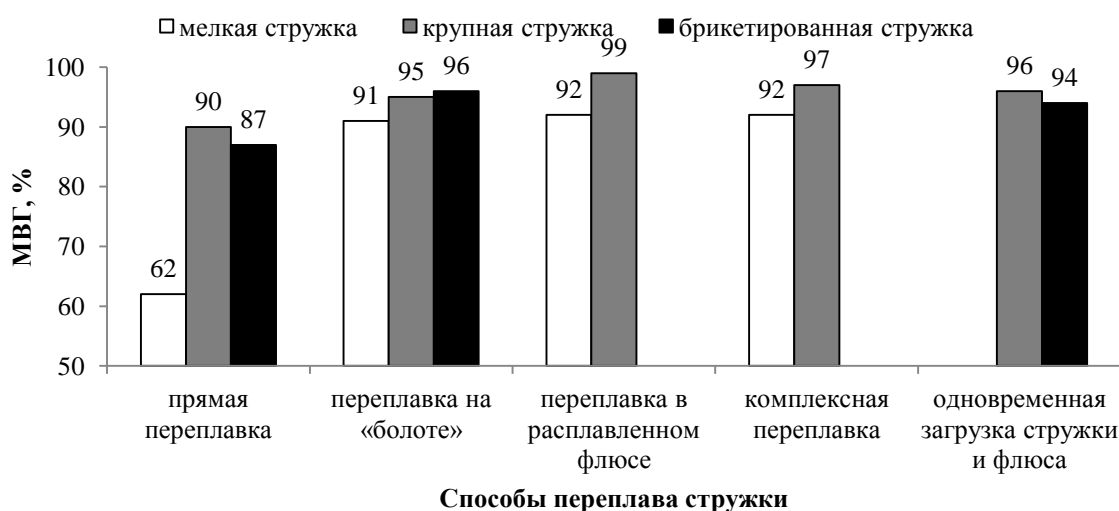


Рис. 5 – Металлургический выход годного металла при переплавке разных видов стружки

В результате проведенных плавов (более 30) было установлено, что существенное влияние на выход годного металла оказывает размеры стружки. Так, наименьший МВГ получен при переплаве мелкой стружки, обладающей низкой насыпной плотностью $\sim 0,34 \text{ г/см}^3$. Наибольший МВГ получен при переплаве крупной (хлопьевидной) стружки. Средние показатели получены при переплаве брикетированной стружки. Это связано, прежде всего, с тем, что мелкая стружка имеет более развитую поверхность в сравнении с крупной и брикетированной стружкой, которая покрыта тонкой пленкой СОЖ, которая при нагреве воспламеняется, что приводит к повышенному угару металла и образованию шлака.

Низкий МВГ получен при прямой переплавке мелкой стружки в тигле без добавок (< 90%). Наибольший МВГ получен при переплаве стружки в расплаве флюса (97–99%). Высокие и стабильные результаты получены при переплаве стружки в «болоте», при этом объем «болота» не оказывает существенного влияния на МВГ и общее время плавки.

Далее провели исследование влияния способа переплава стружки на микроструктуру сплава АК9ч, при литье в кокиль.

Анализ микроструктуры сплава показал, что образцы, полученные прямым переплавом мелкой стружки, имеют более мелкую структуру, характерную для модифицированного сплава (мелкие равномерно распределенные дендриты $\alpha\text{-Al}$). При переплаве стружки в «болоте» структура более крупная, эвтектический кремний имеет игольчатую форму; с повышением массы «болота» происходит укрупнение структуры. При переплаве стружки в расплаве флюса структура сплава для всех видов стружки – модифицированная с измельченными дендритами $\alpha\text{-Al}$ и эвтектики (Al+Si).

Анализ способов переплава разных видов стружки и качества получаемого сплава АК9ч позволил выявить следующее:

- наибольший металлургический выход годного металла и модифицированная структура получена при переплаве крупной стружки в расплавленном флюсе. Недостатком данного способа является повышенный расход реагентов и их вредное влияние на человека и окружающую среду;
- при переплавке на «болоте» достигается высокий МВГ, но при этом структура сплава незначительно огрубляется и неоднородная;
- наиболее оптимальным способом является комплексная переплавка стружки в «болоте» и флюсе.

Синтезирование сплава АК7

Для синтезирования сплава АК7 были использованы отходы алюминиевых банок и МКЛ AlSi20 на основе электротехнических отходов алюминия А7. Доля ключиков банок, изготовленных из сплава 5182 в общей массе отходов, крайне мала. В связи с этим их химический состав не учитывали при расчете шихты для синтезирования сплава АК7. Для приготовления сплава было применено два способа: 1 – без применения отходов алюминиевых банок; 2 – с применением отходов алюминиевых банок. Данная работа проведена с учетом явления структурной наследственности (ЯСН). Состав шихты приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав шихты для приготовления сплава АК7

Наименование компонента	Масса, г (%)	
Банки (3104)	-	1000 (66,7)
Лигатура AlSi20	150 (37,3)	500 (33,3)
Электротехнические отходы алюминия марки А7	230 (57,2)	-
Чушковая лигатура AlMn	20 (4,9)	-
Чушковый магний марки Mg90	2 (0,5)	-
Масса материалов	402 (100)	-
Итого	400 (100)	1500 (100)

Плавку проводили в шахтной электропечи сопротивления.

Анализировали следующие свойства сплава АК7: химический состав; микроструктуру; твердость; электропроводность.

В условиях ЦЛТ СамГТУ произведен анализ микроструктуры. Микроструктура сплавов АК7 представлена на рис. 6.

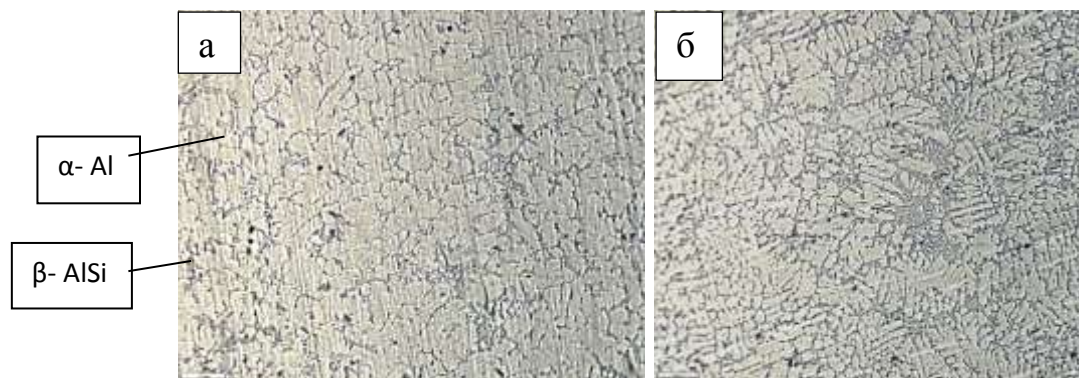


Рис. 6 – Микроструктура сплава марки АК7
а – 0% банок в сплаве; б – 66,7% банок в сплаве

Структуру сплава АК7 приготовленном с применением деформированных отходов можно охарактеризовать как модифицированную. При этом в сплаве отсутствуют кристаллы первичного кремния характерные. Отсутствие кристаллов первичного кремния положительно сказывается на механических свойствах (пластичности) в силуминах. Можно судить о том, что применение банок фактически означает генное модифицирование за счет использования мелкокристаллической шихты. Свойства полученного сплава приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства полученного сплава АК7

Способ	Электропроводность, МСм/м	НВ
Без отходов алюминиевых банок	12,6	51,5
С отходами алюминиевых банок	16,4	55,3

Синтезирование сплава АМг5

Сплав марки АМг5 – это деформируемый сплав, применяемый для производства изделий методом холодной или горячей деформации.

Для синтеза сплава АМг5 были использованы отходы алюминиевых банок. Доля ключиков банок, изготовленных из сплава 5182 в общей массе отходов, крайне мала. В связи с этим их химический состав не учитывали при расчете шихты для синтеза сплава АМг5. Для приготовления сплава было применено два способа: 1 – без применения отходов алюминиевых банок; 2 – с применением отходов алюминиевых банок. Составы шихты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Наименование компонента	Состав шихты	
	Масса, г (%)	
Электротехнические отходы алюминия марки А7	333 (85,25)	3500(70)
Отходы банок сплава 3104	-	1000 (20)
Чушковый магний марки Мг90	27 (6,75)	270 (5,4)
Чушковая лигатура AlTi	5 (1,25)	150 (3)
Чушковая лигатура AlBe	5 (1,25)	80 (1,6)
Чушковая лигатура AlMn	30 (7,5)	
Итого	400 (100)	5000 (100)

Рафинирование расплава проводили флюсовым препаратом «Карналлитовый» ООО «ЭКОРАФ» в количестве 5% сверх массы плавки.

Анализировали следующие свойства сплава АМг5: химический состав; микроструктуру; твердость; электропроводность.

Химический состав представлен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав синтезированного сплава марки АМг5

Сплав АМг5	Легирующие элементы					Примеси (не более)			
	Al	Mg	Be	Mn	Ti	Cu	Si	Zn	Fe
Синтезированный	Ост.	5,1	0,0069	0,18	0,09	0,1	0,35	0,06	0,37
ГОСТ 4784-97	91,1-93,68	4,8-5,8	0,0002-0,005	0.3-0.8	0,02-0,1	0,1	0,5	0,2	0,5

В условиях ЦЛТ СамГТУ произведен анализ микроструктуры.

На рис.7. представлена микроструктура сплава АМг5.

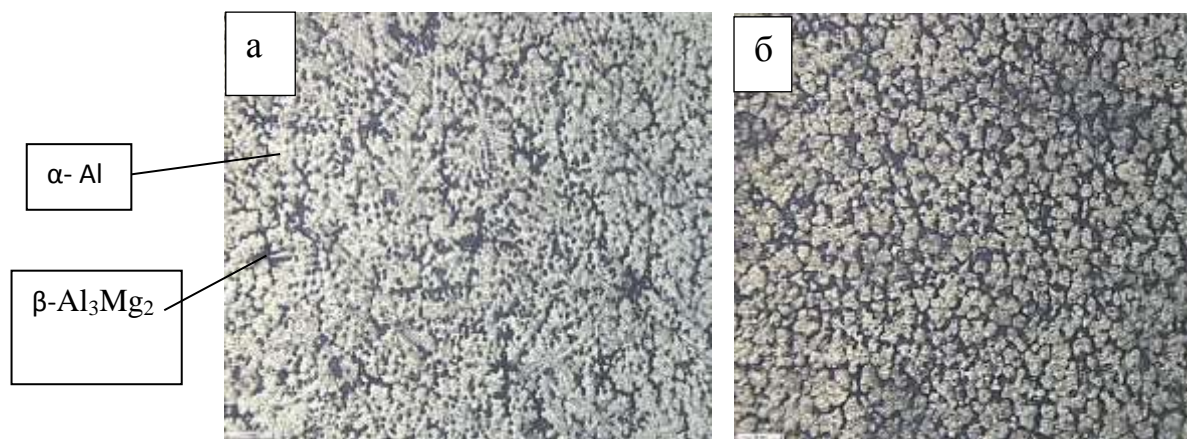


Рис. 7 – Микроструктура сплава АМг5
а – 0% банок в сплаве; б – 20% банок в сплаве.

По рисунку 7, можно судить о том, что применение отходов алюминиевых банок в сплаве положительно влияет на структуру сплава. Применение банок (Д-шихта) фактически означает использование мелкокристаллической шихты, оказывающей заметную положительную структурную наследственность. Свойства сплавов АМг5 представлены в таблице 5.

Таблица 5

Средние значения электропроводности и твердости сплава АМг5

Сплав АМг5	Электропроводность, МСм/м	НВ
С отходами алюминиевых банок	14,2	59,5
Без отходов алюминиевых банок	11,8	54,1

Выводы:

1. Проведен анализ микроструктуры мелкой и крупной стружки сплава АК9ч. Установлено, что мелкая стружка имеет более измельченную микроструктуру в сравнении с крупной стружкой. Исследовано влияние 5-ти способов переплава стружки: прямая переплавка; переплавка на

«болоте»); переплавка во флюсе; одновременная загрузка стружки и флюса; комплексная переплавка.

2. При переплаве мелкой стружки металлургический выход годного находится в пределах 91–92%. Наибольший МВГ получен при плавке во флюсе и комплексной переплавке. При переплаве крупной стружки наибольший МВГ получен при плавке во флюсе (99%). При переплаве брикетированной стружки наибольший МВГ получен при плавке на «болоте» (96%).

3. Синтезированных сплавы (АК7 и АМг5), полученные с применением деформированных отходов, имеют модифицированную структуру.

4. Исследовано влияние деформированных шихтовых материалов в виде отходов электротехнического алюминия и алюминиевых банок на структуру и свойства Al-Si сплава (АК7) и магналия (АМг5). Применение банок (Д-шихта) фактически означает использование мелкокристаллической шихты, оказывающей заметную положительную структурную наследственность. В составе шихты для приготовления сплавов использовали более 50 % деформированных шихтовых материалов.

Литература

1. Никитин, К.В. Рециклинг металлов и сплавов: учеб. пособ. / К.В. Никитин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 51 с.
2. Цыганов, А.С. Производство вторичных цветных металлов и сплавов / А.С. Цыганов – Металлургиздат, 1961. 300 с.
3. Волочко, А.В. Технологии и оборудование переработки алюминиевых отходов / А.В. Волочко, В.О. Овчинников, М.К. Садоха – Наука и инновации.- 2012.- С. 12–14.
4. Кононович, Е. А. Анализ работы и эксплуатации роторно-поворотной барабанной печи / Е.А. Кононович.- Литье и металлургия 1(74) – 2014.- С. 101–104.

5. Патент № 2089630, МКИ С 22 В 7/00, 9/10, заявлено 30.04.93, опубл. 10.09.97. Способ переработки лома алюминиевых сплавов.

6. Кечин, В.А. Ресурсосберегающая технология термофлюсового переплава стружки алюминиевых сплавов / В.А. Кечин, В.Н. Шаршин, С.В. Скитович // Литые материалы и ресурсосберегающие технологии. Сборник трудов научно-технической конференции, посвященной 50-летию кафедры «Литейные процессы и конструкционные материалы».- 2013. С. 173–179.

7. Патент РФ 2135613. Способ переплава стружки и других дисперсных отходов металлов и сплавов в среде твердожидкого металла / И.В. Гаврилин.- 1999.

УДК 621.791.92:669.245

Лазерно-акустическая сварка образцов из нержавеющей стали

Гильмутдинов А.Х.¹; Горунов А.И.¹; Нюхляев О.А.¹

gorunow.andrej@yandex.ru

¹*Казанский национальный исследовательский технический университет им.
А.Н. Туполева – КАИ*

Аннотация:

В работе показана возможность сварки образцов из нержавеющей стали лазерно-акустическим методом. Установлено, что структура сварных швов значительно изменяется при воздействии акустических колебаний с частотой 15 кГц. При 80 кГц поры не обнаруживаются.

Ключевые слова:

прямое лазерное нанесение материала, микроструктура, твердость.

На рис. 1 приведены изображения сечений сварных швов, полученных при различных параметрах лазерно-акустической сварки нержавеющей стали 12Х18Н10Т (рис. 2). Структура сварных швов значительно изменяется при воздействии акустических колебаний с частотой 15 кГц (рис. 1 (б)).

На рис. 3 показано распределение микротвердости в сечениях сварных швов на разных глубинах. Все эксперименты были повторены 3 раза. Некоторое увеличение твердости в центральной части сварных швов наблюдается при отсутствии акустической вибрации (рис. 1 (а)).

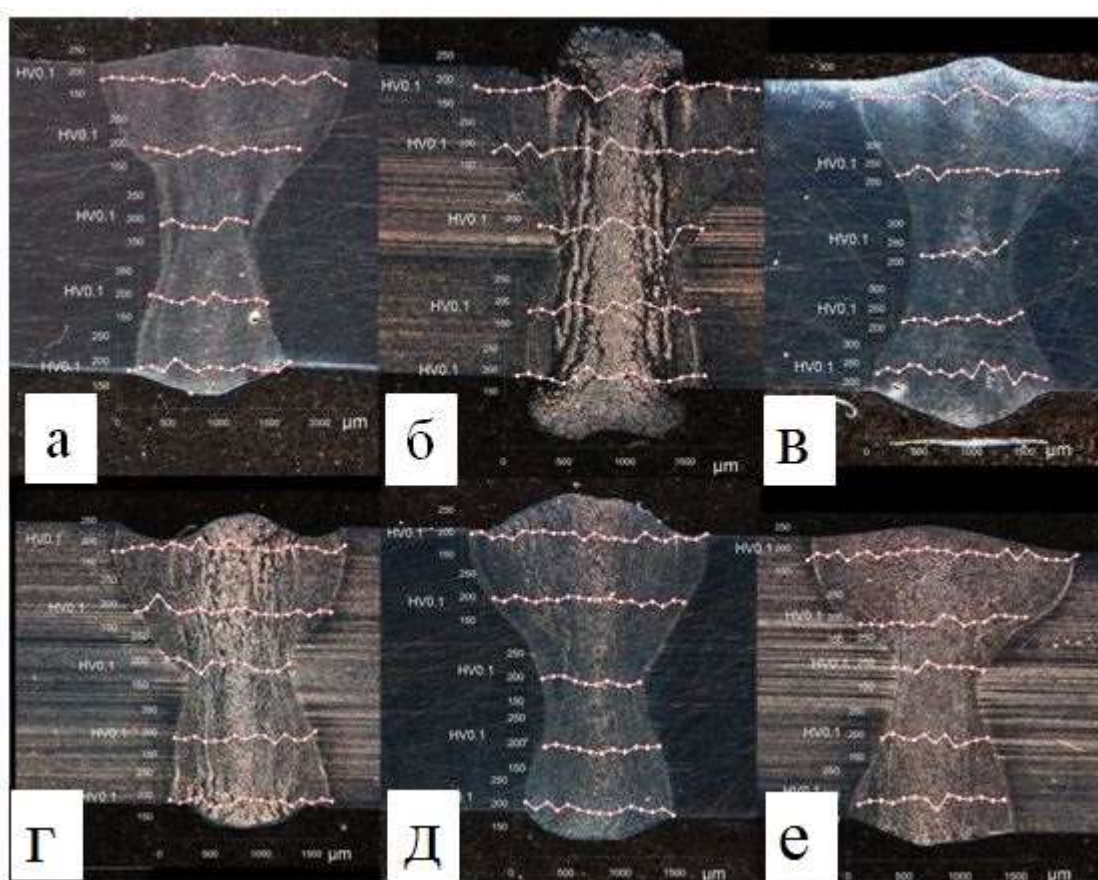


Рис. 1 – Изображения сечений швов и распределений микротвердости на разной глубине сварного шва: без акустического воздействия (а) и разных частот наложенных акустических волн: 15 кГц (б), 22 кГц (в), 40 кГц (г), 80 кГц (д), 100 кГц (е)

Применение акустических колебаний с частотой 15 кГц при лазерной сварке приводит к увеличению разброса значений твердости. Это можно объяснить неравномерной локализацией участков аустенита и феррита в структуре металла шва. В то же время четко выражены удлиненные

чередующиеся светлые и темные области различного травления вдоль шва и повышенный выброс металла сварного шва над и под поверхностью шва. Верхняя и нижняя части шва выступают из поверхности заготовки примерно на 1000 мкм, что в 3 раза больше, чем у сварного шва, полученного без наложенных акустических колебаний. Все это приводит к значительному уменьшению ширины сварного шва по сравнению с образцами, сваренными на других частотах (рис. 4). Вероятно, это можно объяснить сонокапиллярным эффектом. Сонокапиллярный эффект – это существенно повышенное проникновение жидкости в капилляр, щель или трещину под воздействием акустического поля [3]. Это явление также наблюдается в жидких металлах [4, 7]. Степень, с которой сонокапиллярный эффект может проявляться для данной жидкости / расплава, зависит от акустической частоты. Можно предположить, что частота 15 кГц является «резонансной» частотой, благоприятной для возникновения эффекта в случае расплавленной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. На рис. 1, в показано, что приложение акустических колебаний с частотой 22 кГц приводит к увеличению значения твердости сварного шва в его центральной зоне и увеличению средней твердости сварного шва (рис. 3). Приложение акустических колебаний с частотой 40 кГц дает эффект, аналогичный применению акустических колебаний с частотой 15 кГц.

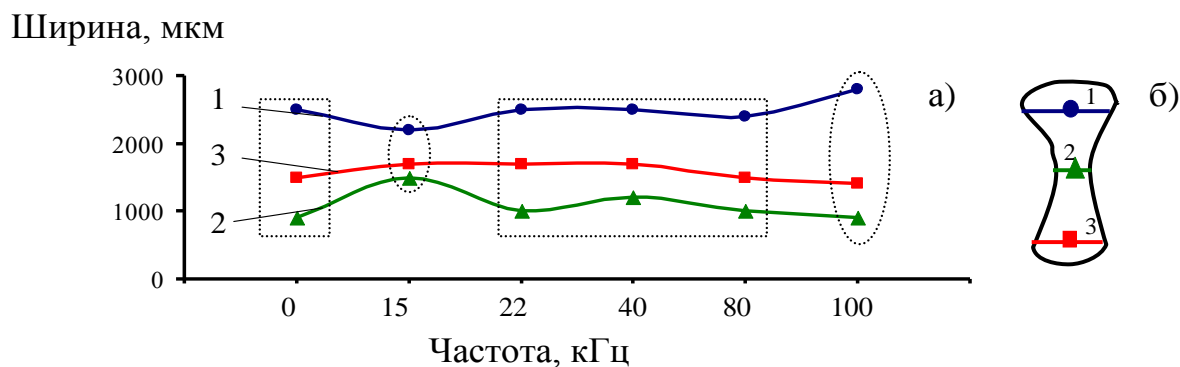


Рис. 2 – Ширина сварного шва в разных местах (б) как функция применяемой частоты звука (а)

Однако темные и светлые полосы различной травимости стали тоньше, а их количество значительно увеличилось (рис. 1 (г)). Наиболее равномерное распределение твердости в сварном шве соответствует условиям, когда сварка осуществляется с применением акустических колебаний с частотой 80 кГц (рис. 1 (д)). В то же время увеличение частоты вибрации до 100 кГц приводит к уменьшению однородности распределения твердости в центральной части сварного шва (рис. 1 (е)). Анализ среднего значения твердости сварных швов по всей площади показывает уменьшение разброса твердости с увеличением частоты акустических колебаний (рис. 3).

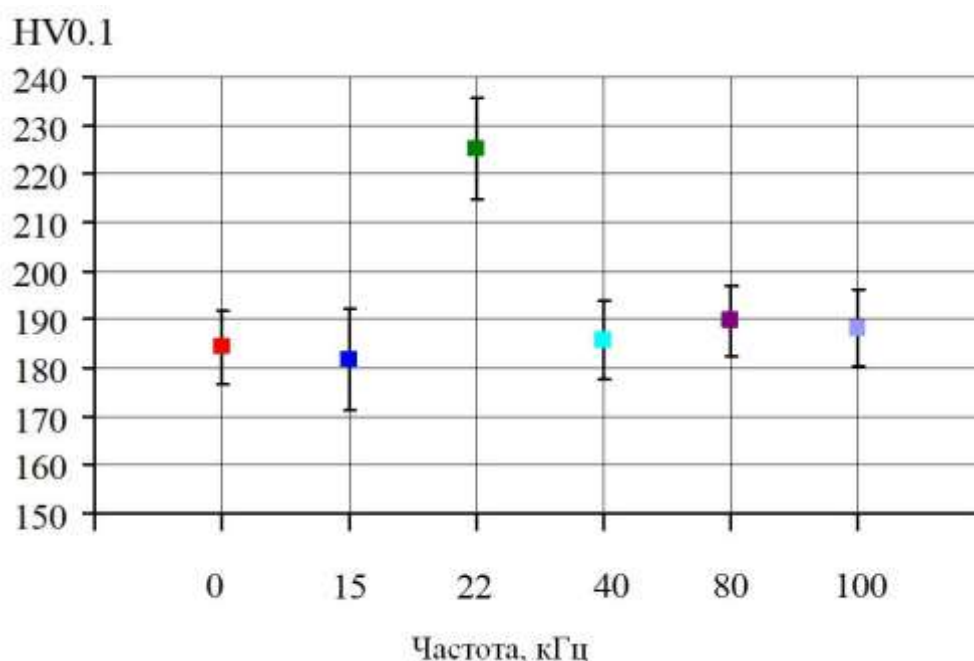


Рис. 3 – Средняя микротвердость по Виккерсу в сварных соединениях для разных звуковых частот

Для исследования наличия пор в объеме сварных швов использовалась промышленная рентгеновская система North Star Imaging X 5000 (США). Пространственное разрешение системы составляет 100 мкм. На рис. 5 представлены результаты рентгеновской томографии сварных швов, полученных при различных акустических условиях. Для каждой частоты даны два изображения: вертикальное сечение центра сварного шва (слева) и

центральное горизонтальное сечение (справа). Схема изображенных сечений приведена на рис. 4.

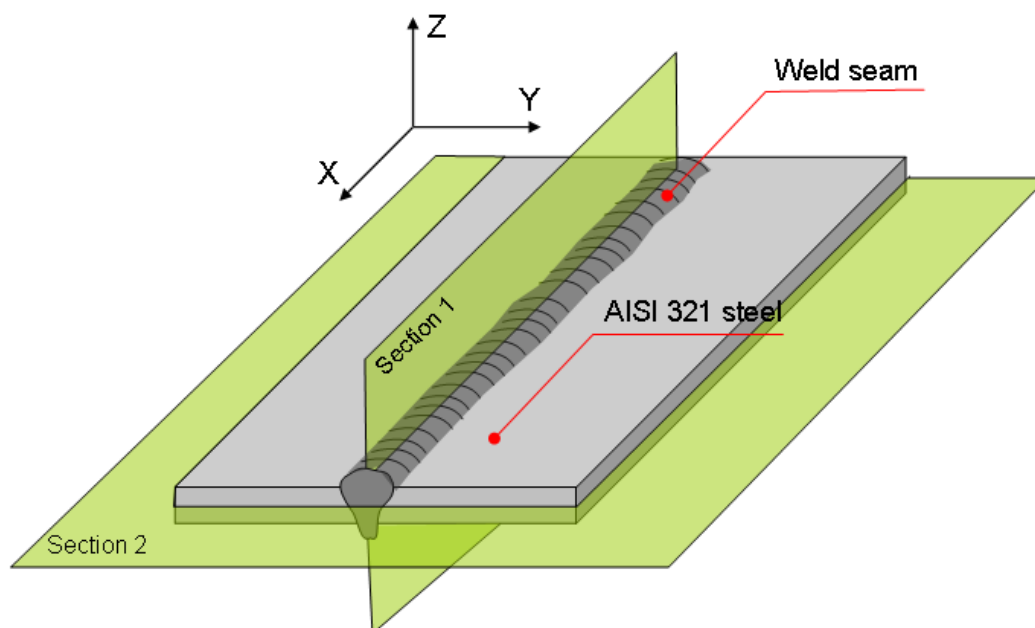


Рис. 4 – Схема сварного шва горизонтального и вертикального центрального сечения, полученная с помощью рентгеновской томографии

Внутренние поры хорошо обнаруживаются в случае сварки без акустического поля (рис. 5 (а)). Поры в металле шва, полученного при лазерной сварке без обработки ультразвуком, обнаруживаются во всех трех случаях сварки с одинаковыми режимами (рис. 8), хотя расположение пор и их размеры изменяются хаотично. Применение акустических колебаний приводит к значительному уменьшению количества пор и их размеров (рис. 5 (б) – 5 (м)). Но при 80 кГц применяемого ультразвука поры не обнаруживаются (рис. 5 (и, к)).

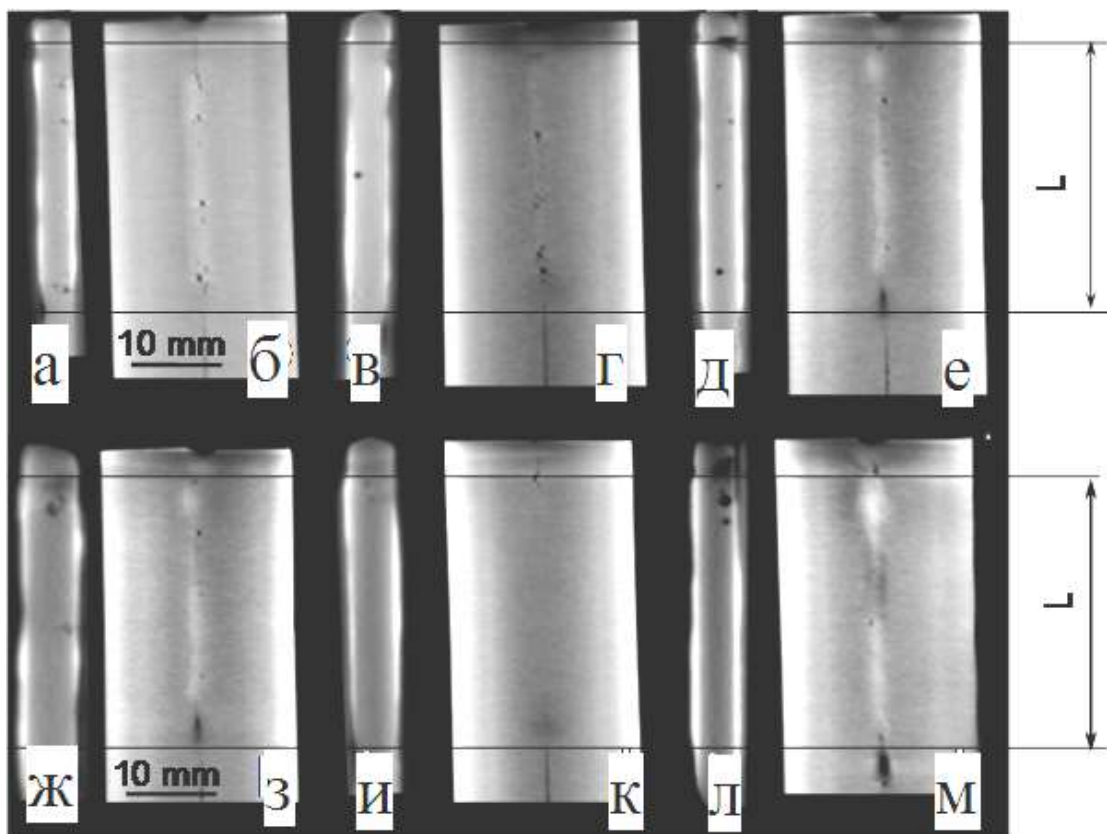


Рис. 5 – Рентгенограммы сварных соединений, полученные без акустического воздействия (а, б) и с различными частотами наложенных акустических волн: 15 кГц (в, г), 22 кГц (д, е), 40 кГц (ж, з), 80 кГц (и, к), 100 кГц (л, м)

Левые изображения представляют вертикальные сечения, в то время как правые изображения представляют горизонтальные сечения сварного шва. Шкала 10 мм, одинаковая для всех изображений, показана слева. Общая длина сварного шва обозначена «L». Для проверки воспроизводимости результатов эксперименты повторялись три раза. Результаты рентгеновского исследования показаны на рис. 5 и подтверждают отсутствие обнаруживаемых пор на частоте 80 кГц.

Литература

1. Pat. RU 2618287 Gilmutdinov A.Kh., Gorunov A.I. A method for laser product treatment (variants) and device for its implementation (variants), Application submission date: 04.08.2015, Published in bulletin No. 13, 05.03.2017.

2. Pat. RU 165178 Gilmutdinov A.Kh., Gorunov A.I. Device for casting of products from metals from metals and alloys, Application submission date: 04.07.2015, Published in bulletin No. 28: 10.10.2016.
3. D. Rosenberg Physics and technology of powerful ultrasound, Powerful ultrasonic fields 2 (2012) 268.
4. Eskin D.G., Mi. J. Solidification Processing of Metallic Alloys Under External Fields, Springer Series in Materials Science, 273 (2018) 1-17, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-94842-3>.
5. Ghazani M.S., Eghbali B. Characterization of the hot deformation microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel, Mater. Sci. Eng. A. 730 (2018) 380–390, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.025>.
6. Tihamiyu A.A., Eduok U., Odeshi A.G., Szpunar J.A. Effect of prior plastic deformation and deformation rate on the corrosion resistance of AISI 321 austenitic stainless steel, Mater. Sci. Eng. A. 745 (2019) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.093>.
7. Eskin D.G., Mi J. Solidification Processing of Metallic Alloys Under External Fields, in Springer Series in Materials Science (2018) 320, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-94842-3>.
8. Tzanakis I., Xu W.W., Eskin D.G., Lee P.D., Kotsovinos N. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium Ultrasonics Sonochemistry 27 (2015) 72–80.
9. Ultrafast synchrotron X-ray imaging studies of microstructure fragmentation in solidification under ultrasound Acta Materialia 144 (2017) 505–515.
10. Eskin D.G., Tzanakis I., Wang F., Lebon G.S.B., Subroto T., Pericleous K., Mi J. Fundamental studies of ultrasonic melt processing Ultrasonics Sonochemistry 52 (2019) 455-467.

11. Khamidulli B.A., Tsivilskiy I.V., Gorunov A.I., Gilmutdinov A.K.
Modeling of the effect of powder parameters on laser cladding using coaxial
nozzle Surface and Coatings Technology 364, 25 (2019) 430-443.

УДК 629.7.023.224

**Исследование влияния структуры промежуточного слоя
«металл-покрытие» на адгезионные свойства
реакционноотверждаемых покрытий
на жаропрочном сплаве ВЖ171**

Дворецков Р.М.¹, к.х.н.; Петров А.А.¹; Денисова В.С.¹; Власова О.В.¹

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

Аннотация:

Одной из основных эксплуатационных характеристик жаростойких покрытий является прочность сцепления (адгезия) с защищаемым субстратом. Перспективным направлением развития в области жаростойких покрытий является разработка реакционноотверждаемых покрытий. Отличительной особенностью реакционноотверждаемых покрытий является возможность повышения температуры их эксплуатации за счет физико-химических процессов в покрытии, не приводящих к повышению температуры формирования покрытий. В работе исследована прочность сцепления реакционноотверждаемых покрытий на жаропрочном никелевом сплаве ВЖ171 методами склерометрии и растровой электронной микроскопии, показана высокая прочность сцепления разработанных покрытий к сплаву ВЖ171.

Ключевые слова:

стекло, реакционное отверждение, покрытия, адгезия, склерометрия, электронная микроскопия.

Введение

Среди современных жаростойких покрытий одним из перспективных направлений является разработка реакционноотверждаемых покрытий, сочетающих преимущества жаростойких эмалей (защита от высокотемпературной газовой коррозии, высокая адгезия, возможность нанесения покрытий на габаритные изделия, экологичность) и возможность обжига покрытий при температурах, близких к рабочим. Традиционные жаростойкие эмали обжигают при температурах, превышающих рабочие на 150–300 °С, что затрудняет применение покрытий при температурах выше 1200 °С в связи с разупрочнением защищаемых деталей при столь высоких температурах [1, 2].

По литературным источникам, впервые информация о реакционноотверждаемых стеклах и покрытиях была опубликована в работах Goldstein Н.В. [3]. В работе представлены данные по разработке составов и технологии получения стекол и покрытий на их основе применительно к защите многоразовой плиточной теплозащиты американского орбитального космического корабля. Реакционноотверждаемые стекла получали путем термообработки смеси пористого высококремнезёмного стекла и борного ангидрида. Для получения покрытия из указанного стекла на теплозащитных плитках в состав дополнительно вводили тетраборид кремния. В качестве добавок также рассматривали SiB_6 , бор, силициды бора и их смеси.

Для плиточной защиты орбитального корабля «Буран» разработаны эрозионностойкие покрытия, обладающие температурой обжига на 20–30 °С выше рабочей температуры (1250 °С). Высокий уровень свойств эрозионностойких покрытий обеспечен в результате химических реакций окисления и стеклообразования при обжиге покрытий.

Реализация эффекта реакционного отверждения позволяет решить проблему высокотемпературной защиты жаропрочных никелевых сплавов, склонных к высокотемпературной газовой коррозии при температурах свыше

1100–1200 °С. Композиции на основе барийалюмосиликатных стекол и тетраборида кремния показали свою эффективность в качестве защиты жаропрочного никелевого сплава ВЖ171, упрочненного азотированием [4].

Для исследования высокотемпературных покрытий актуальным вопросом является применение новых, более информативных методов исследования свойств материалов, позволяющих расширить область измеряемых характеристик и перейти от качественных методов оценки свойств материала к количественным.

В данной работе исследована прочность сцепления реакционноотверждаемых покрытий на основе барийалюмосиликатных стекол и тетраборида кремния со сплавом ВЖ171. Структурные превращения в реакционноотверждаемых покрытиях при термообработке оказывают значительное влияние на совокупность эксплуатационных свойств. Эти превращения имеют существенное значение и для достижения прочного сцепления покрытий в твердом состоянии с металлом. Начальными стадиями процесса, обеспечивающего сцепление покрытий с металлом, являются смачивание и химическое взаимодействие металла с покрытием или его стекловидной составляющей. Во многих случаях сцепление определяется составом и свойствами переходного слоя толщиной в десятки микрометров, образующегося в результате взаимодействия покрытия с металлом. Большое значение имеет площадь контакта металла с эмалевым покрытием, которая зависит не только от состава, но и от всей технологии получения покрытия. Прочность сцепления покрытия с защищаемой поверхностью в определенной мере определяет его термостойкость и жаростойкость в условиях эксплуатации при температурах до 1200 °С.

Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве объекта исследования выбрано реакционноотверждаемое покрытие на основе барийалюмосиликатных стекол (80% масс. тугоплавкого стекла (матричного), 15% масс. стекла состава ВаО-

$Al_2O_3-2SiO_2$ и 5% масс. тетраборида кремния. Покрытие наносили по шликерно-обжиговой технологии на сплав ВЖ171. Перед нанесением поверхность сплава подвергли пескоструйной обработке с последующей очисткой поверхности изопропиловым спиртом. Расплав исследуемого покрытия при температуре обжига обладает высокой смачивающей способностью, что является условием равномерного распределения по защищаемой поверхности.

Для оценки адгезии (прочности сцепления) «подложка-покрытие» применялся склерометрический метод – один из методов инструментального индентирования, заключающийся в нанесении царапины на подготовленный образец при помощи алмазного индентора. Метод основан на контролируемом нанесении царапины алмазным индентором на исследуемый участок образца или изделия. Наконечник индентора (обычно алмаз или карбид вольфрама) перемещается по поверхности образца с постоянной, или прогрессивной возрастающей нагрузкой. При определенной критической нагрузке покрытие начнет разрушаться, и эти критические нагрузки точно регистрируются акустическим сенсором, а также датчиком нагружения. Данные о критической нагрузке используются для количественного определения адгезионных свойств покрытий к защищаемому материалу. Кроме акустической эмиссии и данных нагрузок, комплексы инструментального индентирования регистрируют прикладываемую нормальную силу, трибологические данные и динамику заглупления индентора.

Исследование проводилось на комплексе инструментального индентирования (рисунок 1) коническим индентором с закруглением 200 мкм при прогрессивно возрастающей нагрузке 2–150 Н. Скорость царапания составила 0,25 мм/мин при длине «царапины» 20 мм. Также регистрировалась акустическая эмиссия для точного определения момента образования трещин и данные тензометрической приставки, для определения

динамики изменения силы и коэффициентов трения при различных нагрузках
и уровнях заглабления наконечника.



Рис. 1 – Комплекс инструментального индентирования

Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 показана зависимость уровня акустической эмиссии в зависимости от нагрузки с ростом длины царапины. Данный график иллюстрирует ход испытаний с постепенным повышением нагрузки. В результате исследований склерометрическим методом был определен порог нагрузок (~80 Н), необходимый для возникновения трещин, характерный для реакционноотверждаемых покрытий исследуемой композиции.

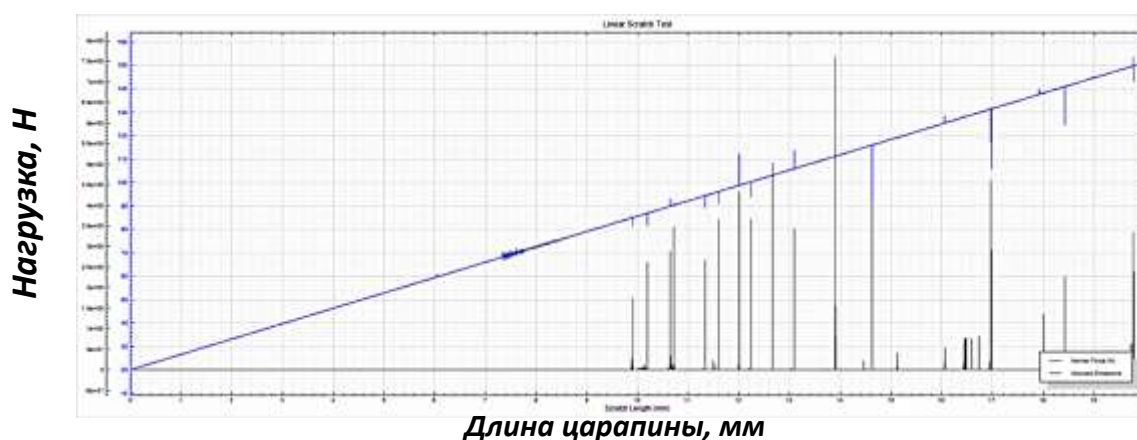


Рис. 2 – Уровень акустической эмиссии в зависимости от нагрузки

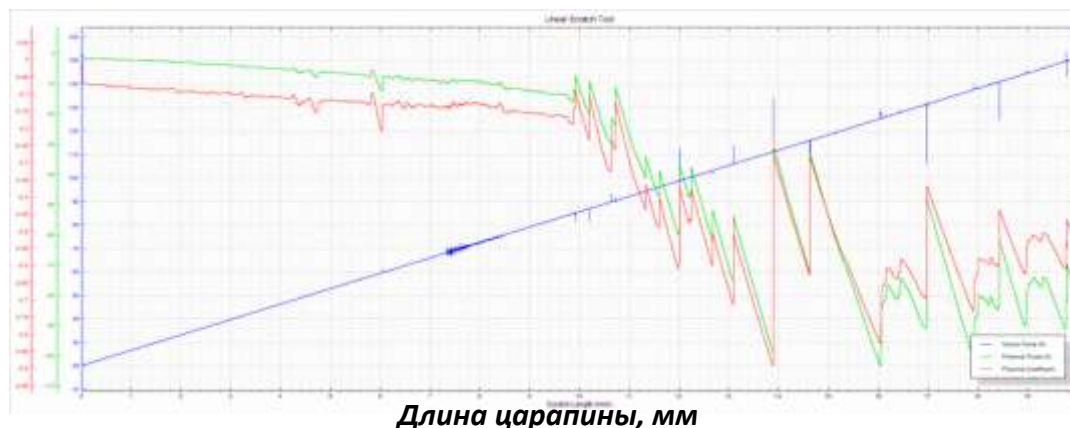


Рис. 3 – Сопротивление царапанию покрытия 80-15-5



Рис. 4 – Характерный профиль «царапины», разграниченный по степени разрушения

Склерометрия является достаточно чувствительным методом, оценивающим состояние и характеристики покрытий. В связи с этим дальнейшее исследование зон разрушения покрытий было дополнено исследованием методом растровой электронной микроскопии.

На рисунке 5 показана структура зоны №1 (нагрузка от 50 до 99 МПа) и представлен переход от участка «безопасного нагружения» к участку, где начинается когезивное скалывание верхних слоев покрытия. Для внешнего слоя покрытия и области скола характерна плотная структура, обеспечивающая защиту от диффузии кислорода к сплаву.

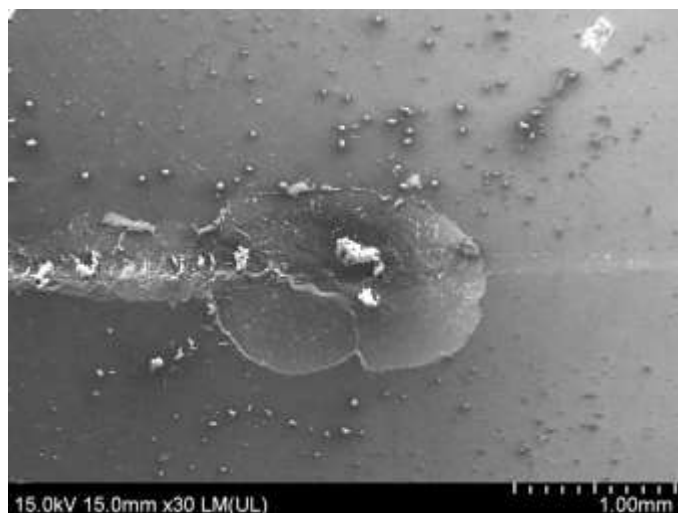


Рис. 5 – Микроструктура участка зоны №1

С увеличением нагрузки и отслоением покрытия на участке, где наблюдается дальнейшее когезивное разрушение, переходящее в адгезивное разрушение покрытия и начало разрушения металла подложки (рисунок 6) обнаруживается незначительное количество внутренних дефектов в виде небольших отдельных пузырей, образованных газообразными продуктами в покрытии.

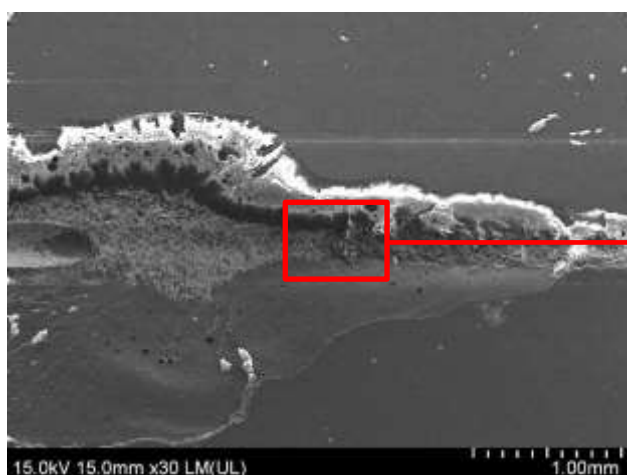


Рис. 6 – Участок дальнейшего когезивного разрушения, переходящего в адгезивное и начало разрушения металла подложки

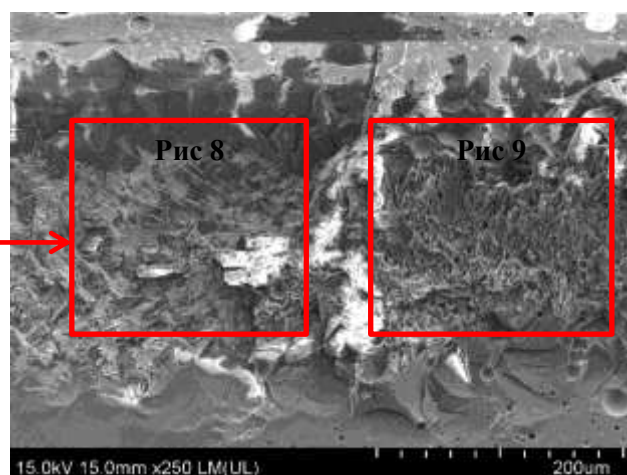


Рис. 7 – Увеличение $\times 250$. Нагрузка на индентор по длине участка от 115 до 119 МПа

При достижении уровня нагрузки около 119 МПа (конец зоны №3) зафиксировано начало образования трещин, перпендикулярных плоскости подложки и уходящих вглубь покрытия (рисунок 8). До достижения данных значений нагрузки (рисунок 9) и, соответственно, до начала растрескивания наблюдается область первичного хрупкого разрушения.

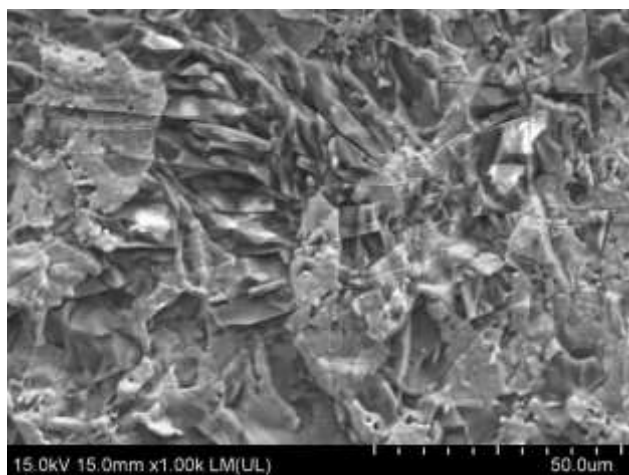


Рис. 8 – Увеличение $\times 1000$. Область образования трещин в покрытии

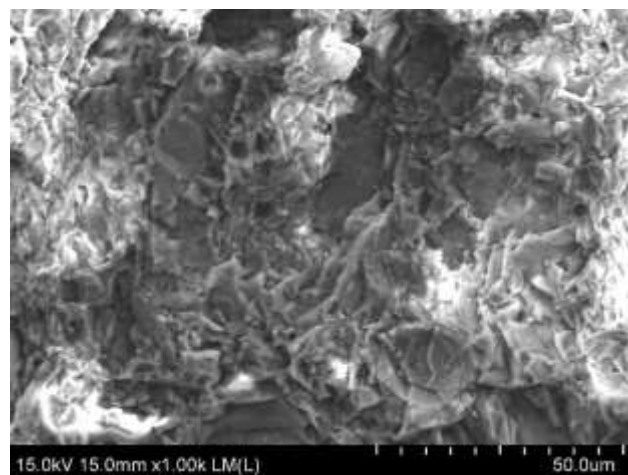


Рис. 9 – Увеличение $\times 1000$. Структура покрытия до начала растрескивания

На рисунке 10 представлена микроструктура зоны №4 в середине участка царапины на металле, где воздействие индентора приводит к дальнейшему разрушению покрытия. По краю бороздки отмечается незначительный скол до металла, связанный, очевидно, с деформацией металла, являющегося более пластичным материалом, чем исследуемое покрытие. Темные зоны на металле на пути индентора могут являться частицами покрытия. Дефекты на дне образованных бороздок отсутствуют.

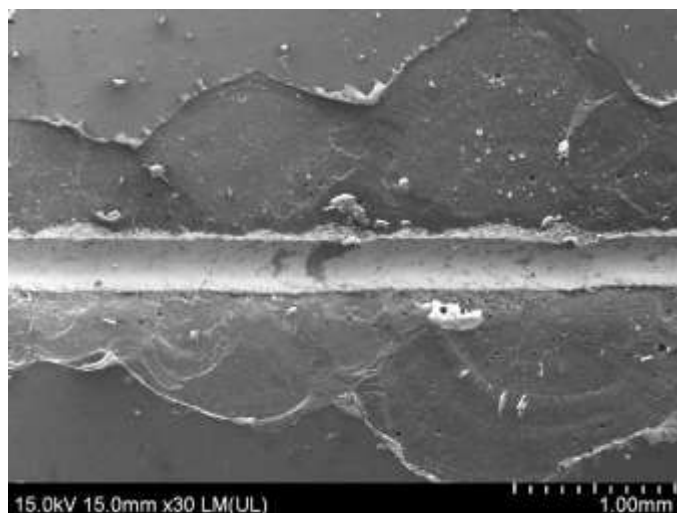


Рис. 10 – Микроструктура середины участка «царапины» на металле (нагрузка ≥ 120 МПа)

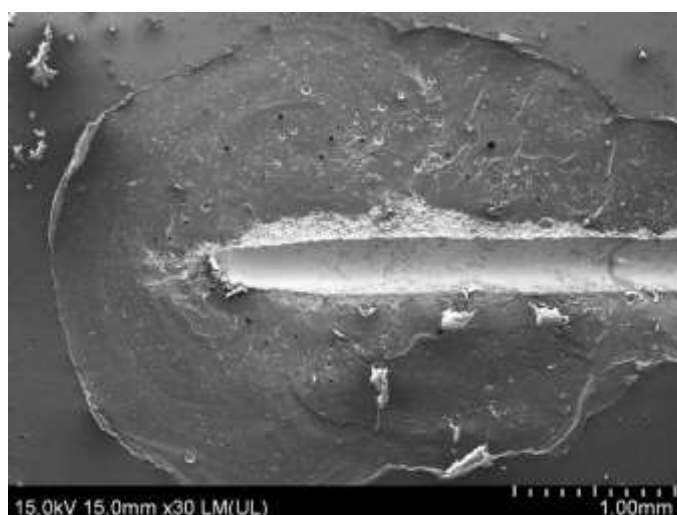


Рис. 11 – Участок максимального воздействия алмазного индентора

С увеличением нагрузки индентора (рисунок 11) характер разрушения не меняется, в большей части области воздействия нагрузки отмечается скол покрытия не до металла

В результате проведенных испытаний установлено, что разрушение покрытий происходит без отслоения от металла подложки. Несмотря на скалывание и расслоение реакционноотверждаемого покрытия, наблюдается отсутствие значимых областей отделения покрытия от подложки, что свидетельствует о высокой прочности сцепления реакционноотверждаемого покрытия и сплава ВЖ171. Характер разрушения покрытия при царапании

может быть обусловлен высокой прочностью промежуточного слоя «металл-покрытие», состоящим из прореагировавших продуктов окисления защищаемого сплава и компонентов покрытия. Фактором, способствующим формированию слоя между прочно сцепленными покрытием и защищаемым металлом, может являться реакционная способность компонентов покрытия.

Полученное значение порога нагрузок (~80Н), необходимого для возникновения трещин, является достаточно высоким для данного типа материалов [5] и соответствует уровню, характерному для хромовых и никелевых покрытий [6].

Выводы

Методом склерометрии и сканирующей электронной микроскопии показана высокая прочность сцепления реакционноотверждаемого покрытия на основе барийалюмосиликатных стекол и 5% масс. тетраборида кремния с защищаемой подложкой – жаропрочным никелевым сплавом ВЖ171. Особенности процесса разрушения покрытия при индентировании указывают на наличие промежуточного слоя, обеспечивающим прочное сцепление покрытия с металлом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол_а.

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. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и

бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 03.02.2019).

3. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses: Materials science research. Volume 12. Plenum press, New York and London, 1978. P.623–634.

4. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

5. Семенычев В.В., Панарин А.В. Применение склерометрии для повышения информативности измеряемых характеристик хромовых и никелевых покрытий // Новости материаловедения. Наука и техника. №3 (21). 2016. С. 37–45.

6. Moskalewicz T., Smeacetto F., Czyrska-Filemonowicz A. Microstructure, properties and oxidation behavior of the glass-ceramic based coating on near- α titanium alloy // Surface and Coating Technology. 2009. V. 203. P. 2249–2253.

УДК 621.78:621.357.77

**Влияние режима термической обработки на формирование
гальванотермического покрытия системы цинк-олово
с высокой защитной способностью**

Закирова Л.И.; Лаптев А.Б., д.т.н.

lily.zakirova@gmail.com;
laptev@bk.ru

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

Аннотация:

Проведены исследования влияния режимов термической обработки на микроструктуру трех- и четырехслойного гальванического покрытия, состоящего из цинковых и оловянных слоев. Показаны условия формирования антикоррозионного покрытия с особо высоким уровнем защитной способности – порядка 10000 ч ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана.

Ключевые слова:

гальванотермическое покрытие, цинк, олово, стационарный потенциал металла, распределение цинка и олова, микроструктура, сплавы эвтектического и заэвтектического составов, коррозионная стойкость, защитная способность.

Введение

Защита от коррозионных разрушений конструкций различного назначения является приоритетной задачей, которая требует разработки новых коррозионностойких материалов и средств защиты [13].

Основными антикоррозионными покрытиями, применяемыми для защиты стальных изделий в авиационной, космической и судостроительной промышленности, являются цинковое и кадмиевое покрытия.

Кадмий – дефицитный металл. Его стоимость выше стоимости цинка. Мировое производство кадмия превышает 10 000 т в год. До 60% кадмия, выпускаемого в мире, расходуется на нанесение покрытий [4]. Соединения кадмия ядовиты, не выводятся из организма и, накапливаясь в нем, вызывают тяжелые заболевания. Поэтому использование кадмия в электрохимических производствах должно быть исключено.

Цинковые покрытия обеспечивают высокую степень защиты стальных изделий от коррозии в атмосферных условиях и нейтральных средах, однако под воздействием коррозионно активных соединений в морских условиях или промышленной атмосфере, цинк быстро разрушается и это приводит к потере его защитной способности. На основании вышеизложенного необходим поиск новых защитных покрытий.

По мнению большинства исследователей, наилучшими коррозионными характеристиками обладает покрытие на основе сплава Zn-Sn. Такой сплав несмотря на высокое содержание олова (60–80%) сохраняет анодный характер защиты стали, приближаясь при этом по коррозионной стойкости к кадмиевым покрытиям. Вместе с тем практическому использованию электрохимических процессов нанесения сплавов Zn-Sn препятствует ряд технологических недостатков, таких как сильная зависимость состава сплава от катодной плотности тока, изменение ионного состава электролита в процессе хранения и эксплуатации. Решение этих проблем возможно за счет

последующего нанесения цинка и олова с последующей термообработкой при температуре плавления олова [5].

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны и запатентованы технологии, основанные на новой концепции создания защитного покрытия Zn-Sn альтернативного кадмиевому [6–9]. Суть этой концепции состоит в создании слоистого покрытия, в котором чередуются цинковые и оловянные слои. Для уменьшения скачка потенциалов между цинком и оловом и, следовательно, исключения причины контактной коррозии цинковых слоев проводят термообработку, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова, и границы между металлами размываются.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния термической обработки нескольких слоев гальванических покрытий на защитную способность многослойного покрытия.

Разработанное гальванотермическое покрытие состоит из трех или четырех слоев толщиной по несколько микрометров последовательно нанесенных цинка и олова. В условиях влажной атмосферы слои цинка являются анодами по отношению к стали и олову, а оловянные слои – катодами по отношению к цинковым слоям: стандартные электродные потенциалы цинка $-0,76$ В, железа $-0,44$ В, олова $-0,14$ В; потенциалы в морской воде цинка $-0,80$ В, железа $-0,50$ В, углеродистой стали $-0,40$ В, олова $-0,25$ В [10]. Из-за пористости каждого слоя вследствие скачков электродных потенциалов контактирующих металлов возникает контактная коррозия: слои цинка усиленно растворяются. Скорость коррозии всего покрытия будет больше скорости коррозии цинкового покрытия. Следовательно, покрытие, состоящее из слоев цинка и олова, не может служить альтернативой не только кадмиевому покрытию, но и цинковому. Для исключения контактной коррозии предложено проводить термическую обработку покрытия, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова. Это приведет к размыванию резкой границы между слоями цинка и

олова, а также снизит разницу между электродными потенциалами этих слоев.

Для исследования влияния режимов термической обработки на структуру покрытия на образцы из стали 30ХГСА были нанесены трех- и четырехслойных гальванические покрытия системы олово-цинк увеличенной толщины. Слои цинка составляли 10 мкм, олова – 5 мкм.

Режимы термообработки существенным образом определяют коррозионные свойства гальванотермического покрытия. Из рисунка 1 видно, что система олово–цинк относится к эвтектическому типу без образования промежуточных фаз. Растворимость олова в цинке составляет ~0,06 %(ат.) при 400 °С, ~0,06-0,10 %(ат.) при 200 °С; растворимость цинка в олове составляет 0,36 %(ат.) при 25 °С, >1,1 %(ат.) при 156 °С, 0,582 %(ат.) при 199 °С. Эвтектика образуется при температуре 198,5 °С и концентрации 85,1 %(ат.) олова [11].

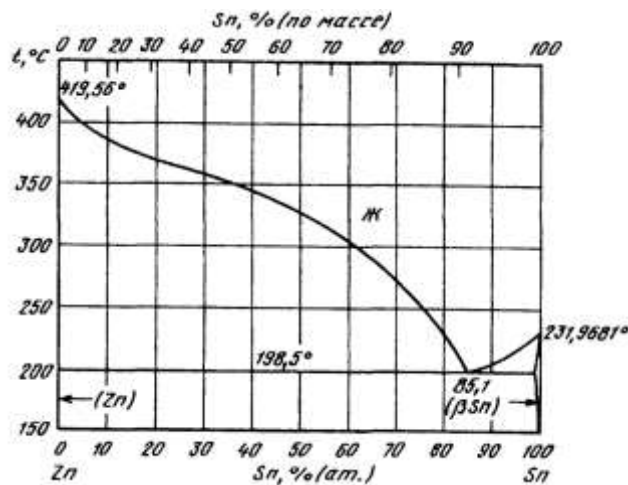


Рис. 1 – Диаграмма состояния олово–цинк [11]

Практически отсутствие взаимной растворимости олова и цинка, а также слабые межатомные связи и повышенная концентрация межузельных атомов в электроосажденных цинке и олове приводят при взаимной диффузии олова и цинка к образованию сплавов внедрения [12].

Из анализа диаграммы состояния олово–цинк можно сделать

следующие два вывода. Во-первых, при термической обработке слоистого покрытия за счет диффузии цинка в олово до 0,36 % (ат.) образуется сплав типа твердого раствора цинка в олове; дальнейшее увеличение количества цинка в оловянном слое образуется сплав внедрения доэвтектического состава; при достижении концентрации цинка около 15 % (ат.) образуется эвтектика; последующее увеличение концентрации цинка в оловянном слое приводит к образованию сплава внедрения заэвтектического состава; при достижении концентрации цинка до 99,9 % (ат.) образуется сплав типа твердого раствора олова в цинке. Во-вторых, термическую обработку слоистого покрытия необходимо вести при температуре ниже температуры плавления эвтектики, то есть ниже 198,5 °С. В противном случае образующаяся эвтектика плавится, перемешивая все слои, что негативно сказывается на защитных свойствах покрытия.

При температуре термообработки 200 °С, при которой происходит плавление сплава эвтектического состава, происходит резкое изменение микроструктуры покрытия. Слоистость покрытия нарушается, образуются отдельные конгломераты фазы заэвтектического состава с большим содержанием цинка (темные области на рисунке 2 а), неравномерно распределенные внутри сплава эвтектического состава (светлая область на рисунке 2 а). При визуальном осмотре на поверхности покрытия наблюдаются каплеобразные наплывы размером порядка 1 мм (рисунок 2 б).

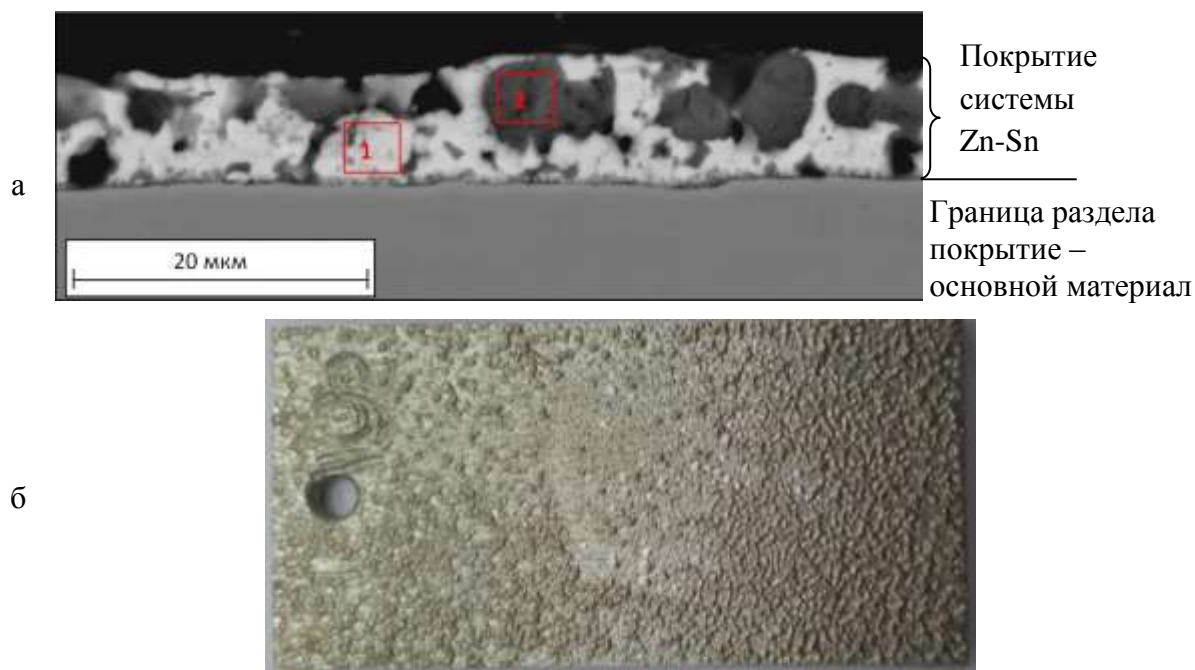


Рис. 2 – Микроструктура (а) и внешний вид (б) трехслойного гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке 200 °С в течение 6 ч [6]

Как видно из результатов микрорентгеноспектрального анализа гальванотермического покрытия, представленного в таблице 1, заэвтектический сплав (2) существенно обогащен цинком, что определяет меньшую коррозионную стойкость данной фазы по сравнению с коррозионной стойкостью сплава доэвтектического состава (1).

Таблица 1
Химический состав трехслойного гальванотермического покрытия на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке 200 °С в течение 6 ч.

Место анализа (рисунок 2 а)	Содержание элементов*, вес. %			Zn : Sn
	Fe	Zn	Sn	
1	1,3	5,0	77,2	1 : 15,4
2	1,3	38,7	27,1	1 : 0,7

Неравномерность распределения конгломератов сплава заэвтектического состава в эвтектическом сплаве, определяет неравномерность образования коррозионных элементов в покрытии в

условиях воздействия коррозионно-активных сред. На рисунке 3 представлен внешний вид образцов из стали 30ХГСА размером 100×50 мм с гальванотермическим покрытием, сформированным в процессе термообработки при 200 °С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ. На поверхности покрытия видны области с коррозионными продуктами стали.



Рис. 3 – Внешний вид четырехслойного гальванотермического покрытия, сформированного при термической обработке 200 °С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

После термообработки образовавшийся конгломерат заэвтектического сплава не полностью закрыт сплавом эвтектического состава, на поверхности покрытия обнаруживаются гальванические элементы, образованные контактированием фаз сплавов эвтектического и заэвтектического составов. Это объясняет раннее начало коррозионного процесса – защитная способность такого покрытия очень мала и не превышает защитной способности цинкового покрытия.

Шарообразность конгломератов фазы заэвтектического состава определяет округлую форму проступивших на поверхности покрытия продуктов коррозии стали.

Из выше представленных результатов коррозионных испытаний можно сделать еще один вывод: в процессе термической обработки слоистого покрытия нельзя допускать образования отдельной фазы заэвтектического

состава, резко снижающей защитную способность гальванотермического покрытия.

Для подтверждения этого вывода были сформированы четырехслойные гальванотермические покрытия с различной продолжительностью термообработки при температуре 185 °С. На рисунке 4 представлено распределение компонентов четырехслойного покрытия после термической обработки при температуре 185 °С в течение 2 и 24 часов.

Исследования микрошлифов покрытия на растровом электронном микроскопе показали, что на всех исследованных образцах наблюдается четкая граница между слоями цинка и олова. После термообработки при температуре 185 °С покрытие на всех образцах полностью сохраняется. С увеличением времени выдержки с 2 до 24 часов граница раздела между слоями покрытия Zn-Sn становится более извилистой и размытой за счет формирования новой фазы, содержащей сплав олова и цинка (рисунок 4 а).

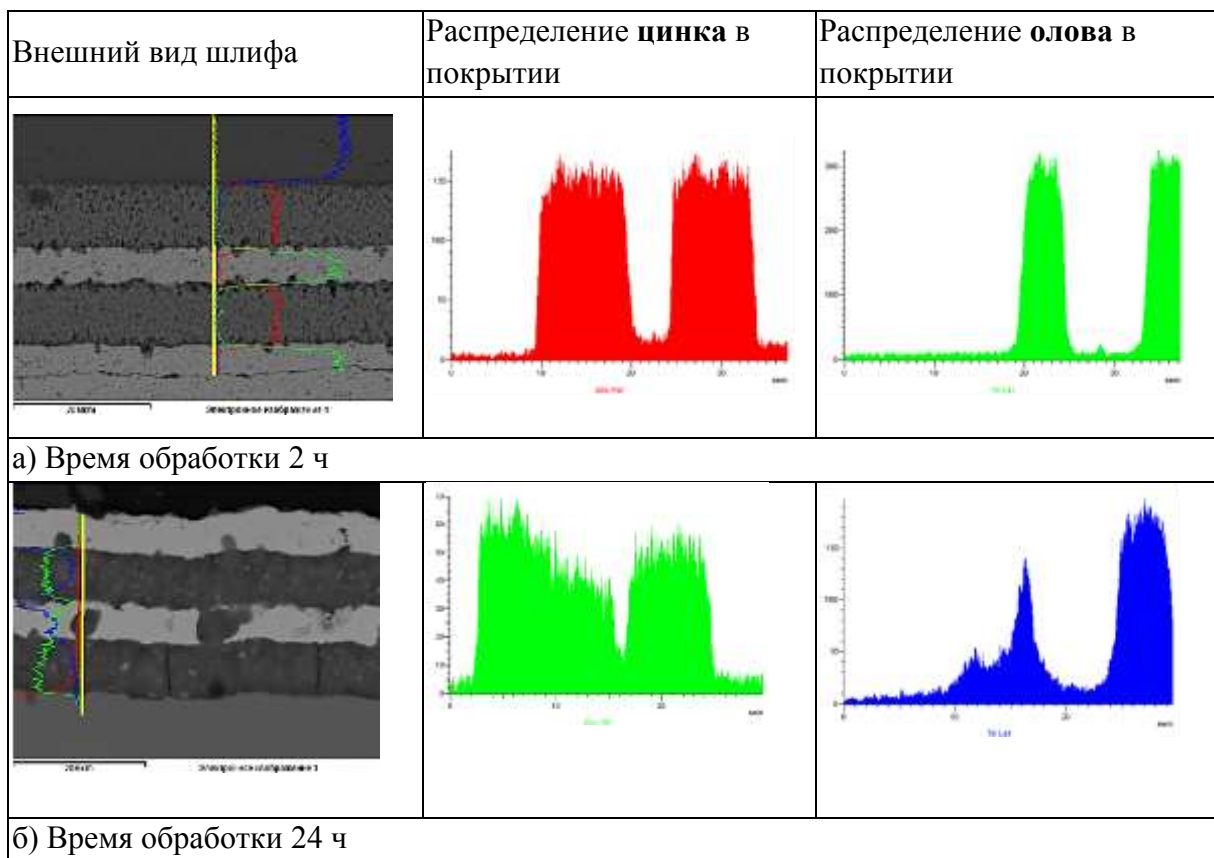


Рис. 4 – Распределение компонентов четырехслойного покрытия после термической обработки при температуре 185 °С [8]

Новая фаза образуется не равномерно на границе раздела слоев олова и цинка, а локализуется на дефектах гальванических покрытий, в нашем случае главным образом на дефектах поверхности цинкового покрытия, и растет в нормальном к поверхности раздела слоев направлении, «прорастая» через слой олова (рисунок 4 б).

Исследование количественного распределения цинка и олова в четырехслойном покрытии методом микрорентгеноспектрального анализа (таблица 2) показало, что в процессе термической обработки происходит взаимная диффузия олова и цинка. При этом образуются сплавы внедрения, что объясняется следующими причинами. Во-первых, электроосажденные цинк и олово характеризуются слабыми межатомными связями и повышенной концентрацией межузельных атомов ввиду низких значений энергий образования этих дефектов, например, в цинке – 2,2 эВ [12]. Во-вторых, согласно [11] растворимость олова в цинке ограничена 2 ат. %, то есть практически отсутствует их взаимная растворимость.

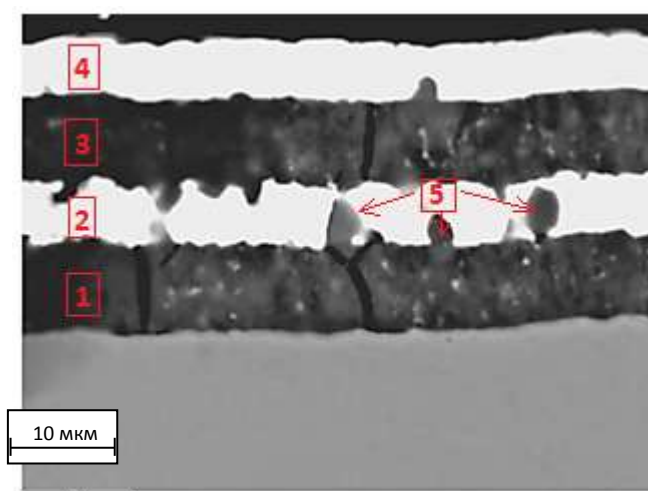


Рис. 5 – Микроструктура четырехслойного покрытия после его термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч

При увеличении времени термической обработки происходит смешение цинка и олова на границах раздела слоев металлов за счет диффузии цинка в олово, и чем дольше происходит термообработка, тем в

большей степени происходит обогащение слоев олова цинком.

Слой олова, находящийся между слоями цинка, в большей степени, чем наружный слой обогащается за счет диффузии межузельных атомов цинка из цинкового слоя. В этом слое олова после нагрева в течение 24 ч при температуре 185 °С устанавливается фактически такое же весовое соотношение с цинком (таблица 2, место анализа 2), что и в сплаве эвтектического состава: 8 вес.% Zn и 92 вес.% Sn [11], что соответствует весовому соотношению $Zn : Sn = 1 : 11,5$. Таким образом образуется сплав эвтектического состава. Дальнейшее заэвтектическое увеличение содержания цинка в этом слое олова приводит к образованию новой фазы, которая, как уже выше отмечалось, растет в нормальном к поверхности раздела слоев направлении, «прорастая» через слой сплава олова с цинком эвтектического состава (рисунок 5, место анализа 5).

Таблица 2

Химический состав четырехслойного покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч

Место анализа (рисунок 5)	Содержание элементов*, вес. %			Zn : Sn
	Fe	Zn	Sn	
1	10,1	61,0	2,8	1 : 0,045
2	1,2	7,4	89,8	1 : 12,1
3	0,6	46,7	17,9	1 : 0,38
4	0,6	3,1	96,3	1 : 31,1
5	1,2	13,9	79,1	1 : 5,7

Следовательно, можно предположить, что диффузия цинка в олово идет более или менее равномерно в нормальном направлении от поверхности раздела оловянного и цинкового слоев до образования сплава олова с цинком эвтектического состава. Дальнейшая диффузия цинка в оловянный слой приводит к образованию в первую очередь в местах дефектов поверхности цинкового слоя сплава заэвтектического состава, который растет в нормальном направлении сквозь оловянный слой.

Образование в оловянных слоях двух фаз – сплавов эвтектического и

заэвтектического составов – приводит к появлению в поверхностном оловянном слое областей с разными стационарными потенциалами, что в свою очередь провоцирует коррозионный процесс. При этом фаза заэвтектического состава будет играть роль анода с растворением цинка, а фаза эвтектического состава – роль катода, на котором будет происходить восстановление кислорода.

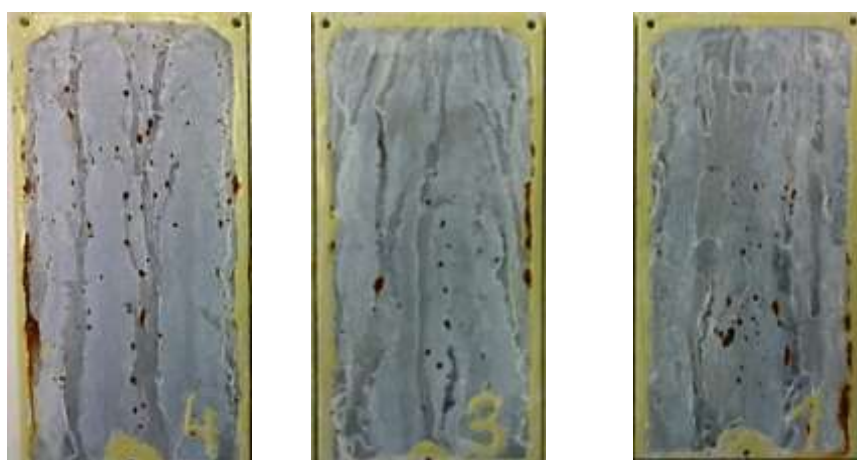
Чем выше температура прогрева покрытия, больше продолжительность термообработки и чем меньше толщина слоев олова, тем быстрее они пробиваются сплавом заэвтектического состава, и тем быстрее наступает коррозионный процесс. Ускоренные коррозионные испытания в КСТ стальных образцов с четырехслойным гальванотермическим покрытием, прошедших термообработку при 185 °С и 150 °С с различной продолжительностью, подтверждают данный тезис (рисунки 6 и 7).



Рис. 6 – Внешний вид стальных образцов с четырехслойным гальванотермическим покрытием, прошедшим термообработку при 185 °С в течение 2 ч после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ, коррозия стали через 500 ч



Термообработка при **150 °C** в течение **3 ч.** Коррозия стали через 10000 ч



Термообработка при **150 °C** в течение **16 ч.** Коррозия стали через 3000 ч

Рис. 7 – Внешний вид стальных образцов с четырехслойным гальванотермическим покрытием, прошедшим термообработку при 150 °C в течение 3 и 16 ч после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

Выводы

1. Для формирования антикоррозионного покрытия с особо высоким уровнем защитной способности после нанесения металлических слоев необходимо проводить термическую обработку при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава цинк - олово. Продолжительность термообработки зависит от толщины оловянных слоев.

2. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа гальванотермических покрытий диффузия цинка в оловянный слой, сначала приводит к образованию сплава эвтектического состава, потом к

образованию фазы сплава заэвтектического состава, которая образуется на дефектах цинкового покрытия.

3. Высокий уровень защитной способности гальванотермического покрытия достигается при термообработке, исключая локальное «прорастание» фазы сплава олово-цинк заэвтектического состава вплоть до поверхности покрытия.

Литература

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. № 11. С. 16–21.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С.38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
3. 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.
4. Герасименко А.А. Об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с оловом и молибденом //Технологии в электронной промышленности. 2010. № 7. С. 33–39.
5. Харламов В.И., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Нанесение защитного покрытия гальванотермическим сплавом цинк-олово//Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. № 3. С.18–23.
6. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк-

олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3.

7. Способ получения защитного покрытия; пат. 2606364 Рос. Федерация; опубл. 10.01.2017. (Каблов Е.Н., Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И.).

8. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6, С. 70–81.

9. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 2. С. 13–25.

10. ГОСТ 9.005-72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общие требования. 27 с.

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2000. С. 340–341.

12. Ковенский И.М. Отжиг электроосажденных металлов и сплавов. Тюмень. ТюмГНГУ. 1995. С. 19, 35.

УДК 621.791.927.5

Повышение производительности процесса электродугового выращивания на примере алюминиевого сплава Al-Mg-Mn системы легирования

Курушкин Д.В.¹; Мушников И.В.¹; Панченко О.В.¹, к.т.н.;

Попович А.А.¹, д.т.н.

kurushkin_dv@spbstu.ru;
mivspb55@gmail.com;
panchenko_ov@spbstu.ru;
popovich_aa@spbstu.ru

¹ Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого,
Институт Машиностроения, Материалов и Транспорта

Аннотация:

В настоящем исследовании была проведена оптимизация процесса переноса металла при управляемом короткозамкнутом переносе на высокой скорости подачи проволоки (12 м/мин). Целью исследования было повышение коэффициента наплавки проволоки из сплава Al-Mg-Mn и уменьшение энергозатрат при электродуговом выращивании. Результаты показали, что энергопотребление оптимизированного процесса на 18% ниже, чем у процесса с капельным переносом металла при той же скорости подачи проволоки.

Ключевые слова:

электродуговое аддитивное выращивание, Al-Mg-Mn, высокая производительность, механические свойства, пористость.

Введение

Аддитивное электродуговое выращивание (WAAM – wire arc additive manufacturing) – относительно новый метод аддитивного производства крупногабаритных конструкций. Метод использует передовые сварочные решения для наплавки сплошной или порошковой проволоки послойно в соответствии с заданной траекторией. Основные преимущества метода включают в себя высокую производительность и энергоэффективность выращивания [1], большой максимальный размер конструкций, высокие значения механических свойств выращенного металла, низкую стоимость оборудования и материалов. Аддитивное электродуговое выращивание применимо для производства алюминиевых деталей систем легирования Al-Cu [2-4], Al-Mg [5-7], Al-Zn-Mg-Cu [8], Al-Cu-Mg [9], Al-Si, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Mg-Mn [10] которые применяются в судостроении, авиационной, космической промышленности [11]. Производительность данного метода ограничивается в основном возможностями используемого сварочного оборудования, скорость выращивания достигает 3 кг/ч в случае алюминиевых сплавов, однако на практике чаще реализована скорость выращивания порядка 1.1 кг/ч [10].

Существенное влияние на процесс электродугового выращивания оказывает метод наплавки – наплавка неплавящимся электродом, плазменная наплавка, наплавка плавящимся электродом среде защитного газа. Перенос присадочного металла в последнем методе разделяется на струйный перенос, капельный перенос и короткозамкнутый перенос [12]. С уменьшением сварочного тока уменьшается скорость плавления электродной проволоки, изменяется вид переноса. Так, короткозамкнутый перенос позволяет добиться наименьшего энергозатрата при сварке, однако такой вид переноса не стабилен. Развитие ЭВМ и внедрение высокочастотного управления с обратной связью в сварочные источники в последние десятилетия позволило разработать режим управляемого короткозамкнутого

(УКЗ) переноса металла, преимуществами которого являются как низкое энергозатраты, так и высокая стабильность процесса. Именно развитие процесса УКЗ дало новый толчок для электродугового выращивания, а самый часто используемый для выращивания сварочный процесс – Fronius CMT [2, 3, 5, 6, 8, 11] – базируется на УКЗ. Однако, у данного процесса есть значительное ограничение по производительности – максимальная скорость подачи проволоки ограничивается 8 м/мин для алюминиевой системы легирования [3].

Одним из основных направлений в области разработки процесса электродугового выращивания является настройка режима переноса металла, ввиду того что сварочное оборудование разработано в первую очередь для сварки, а не для послойной наплавки. В работе [13] авторы настраивали частоту импульсов при двойном импульсном переносе и не обнаружили влияния частоты на качество выращенных конструкций. Тем не менее, в работе демонстрируется необходимость отслеживания процесса выращивания по снимаемым осциллограммам тока и напряжения дуги. В работе [14] авторы повышали производительность с помощью использования двух сварочных источников и усиленного охлаждения детали в процессе выращивания. При том, скорость подачи проволоки не превышала 7 м/мин, использовался процесс с высоким энергозатраты. В работе [15] проволока системы легирования Al-Mg-Mn наплавлялась на скоростях подачи проволоки до 15 м/мин. Однако, как и в работах [13, 14] использовался капельный перенос металла, из-за чего росло энергозатраты и градиент температур, ввиду чего возникали горячие трещины. Тем не менее, авторы получили удовлетворительные значения механических свойств в отдельных частях конструкции.

Целью настоящей работы являлась разработка высокопроизводительного режима наплавки с предельно низким

энерговложением для достижения наилучшей структуры и механических свойств выращенного металла из системы легирования Al-Mg-Mn.

Материалы и оборудование

Экспериментальная серия наплавов была выполнена на подложке из алюминиевого сплава АМг5 толщиной 12 мм, стенки и кирпичи (рисунок 1) были выращены на подложке из алюминиевого сплава АМг5 размером $350 \times 350 \times 40$ мм. Относительно толстые подложки были выбраны для того, чтобы минимизировать влияние температурной деформации на процесс выращивания. В качестве проволоки из сплава Al-Mg-Mn системы легирования использовалась ESAB ОК Autrod 18.22, химический состав подложки и проволоки приведен в таблице 1. Установка для электродугового выращивания состояла из робота Yaskawa Motoman MH24, источника сварочного тока EWM AlphaQ 552 и горелки Abicor Binzel 500. В качестве защитного газа использовался аргон чистотой 99,991%. EWM AlphaQ 552 снабжен гнездом выходных сигналов, два из которых соответствуют сварочному току и напряжению, измеренным встроенными датчиками на частоте выше 24 кГц. Для записи осциллограмм использовалась плата потоковой записи сигнала CVCU 2.0.



Рис. 1 – Стенки и кирпичи, полученные высокопроизводительным электродуговым выращиванием из алюминиевой проволоки AL-Mg-Mn системы легирования

Химический состав подложки и проволоки

	Марка	Al, %	Cr, %	Cu, %	Fe, %	Mg, %	Mn, %	Si, %	Zn, %	Ti, %	Zr, %
Подложка	AMr5	92.9 – 95.4	0.05 – 0.20	<= 0.10	<= 0.40	4.5 – 5.6	0.05 – 0.20	<= 0.30	<= 0.10	<= 0.05	<= 0.05
Проволока	ESAB OK.Autrod 18.22	92.93	-	0.03	-	5.8	0.8	0.06	-	0.03	0.1

Эксперимент

С целью разработки высокопроизводительного режима была проведена серия экспериментальных наплавов длиной 150 мм для исследования влияния параметров сварки на потерю массы наплавленного металла, которая коррелирует со стабильностью процесса [16]. В этой серии применялся неотредактированный процесс УЗ, скорость подачи проволоки была переменным параметром; другие параметры сварки были автоматически откорректированы в соответствии с заданными производителем синергетическими кривыми, скорость наплавки составила 40 см/мин. Массу катушки проволоки и подложки измеряли до и после наплавки каждого валика, таким образом измеряли потерю массы. Осциллограммы всего процесса записывались при каждой наплавке и были обработаны в математическом пакете MATLAB. Первичные данные сначала обрабатывались с использованием фильтра скользящего, затем скрипт на основе набора условий распознавал каждый цикл переноса металла и любые сбои переноса. Условиями были значения порогового напряжения, производной по току и максимального тока. Набор параметров тока и энергии был измерен для каждого цикла, набор указан в таблице 2 и представлен на рисунке 2. Измеренные параметры сохранялись в соответствующих массивах. Затем сравнивались значения потери массы и

средние значения массивов измеренных параметров, а также и их стандартные отклонения.

Таблица 2

Набор измеряемых параметров цикла

Параметр	Размерность	Описание
$I_{SC\ max}$	A	Максимальный ток короткого замыкания
$I_{SC\ mean}$	A	Средний ток короткого замыкания
$I_{arc\ mean}$	A	Средний ток дуги
$I_{cycle\ mean}$	A	Средний ток цикла
E_{SC}	J	Полная энергия короткого замыкания
E_{arc}	J	Полная энергия дуги
E_{SC}/E_{arc}	-	Отношение энергий короткого замыкания и дуги

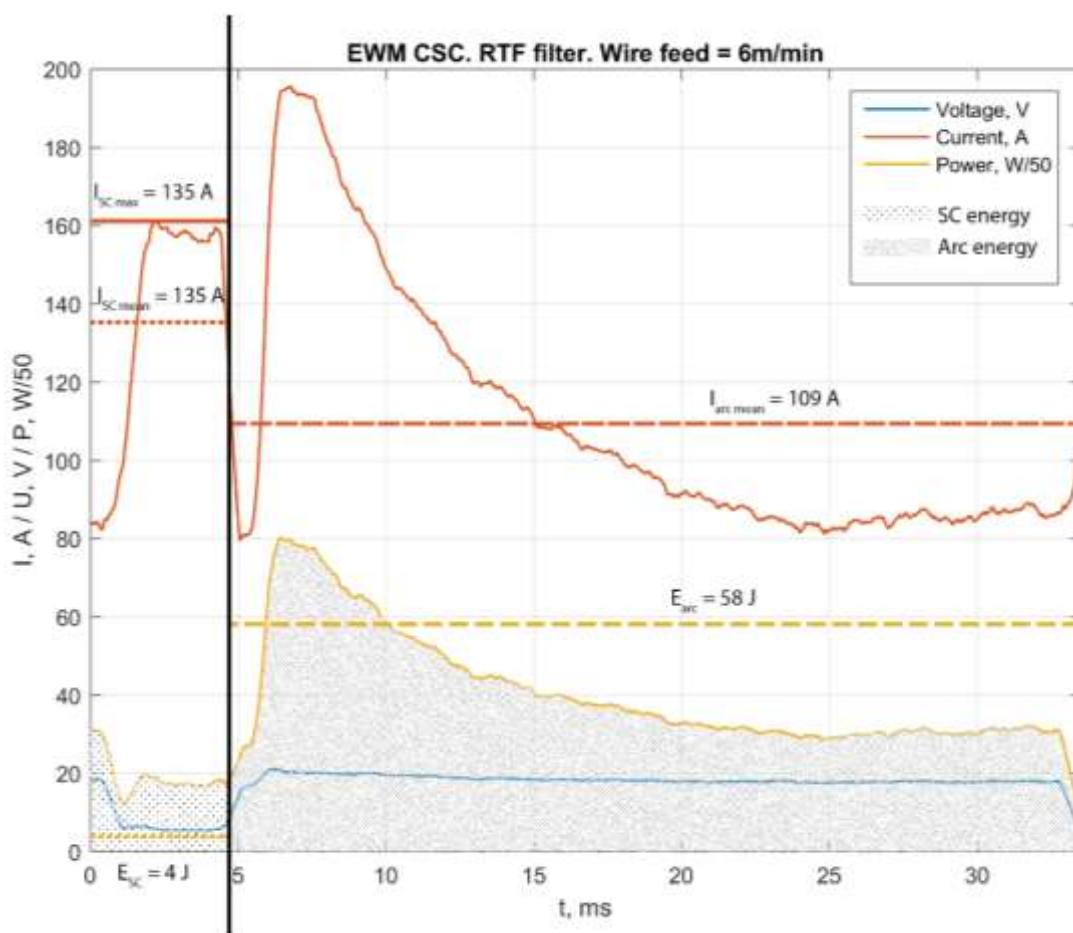


Рис. 2 – Наглядное представление параметров цикла

По итогу анализа влияния параметров на стабильность переноса металла была обнаружена сильная корреляция максимального тока короткого замыкания и потери массы. Не была обнаружена значительная корреляция

потери массы с остальными измеренными параметрами, в том числе со стандартным отклонением отношения полной энергии, выделившейся за период короткого замыкания, к полной энергии, выделившейся за период горения дуги. Кроме того, было обнаружено, что основные параметры, изменяющиеся с ростом скорости подачи проволоки – три параметра тока дуги – ток поджига дуги, пиковый ток дуги и установившийся ток дуги. На основе собранных данных был разработан процесс с управляемым короткозамкнутым переносом металла на скорости подачи проволоки 12 м/мин. Осциллограмма разработанного процесса представлена на рисунке 3.

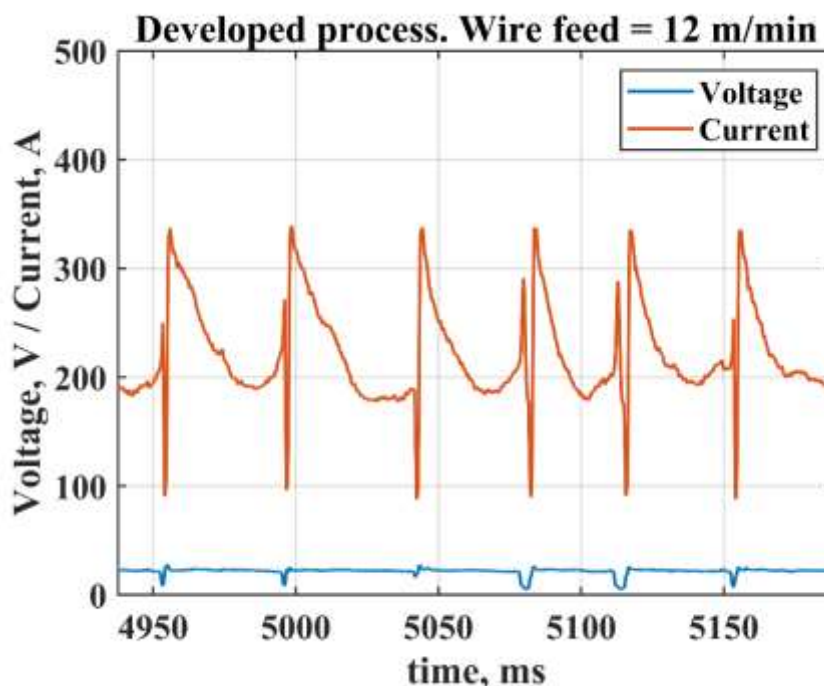


Рис. 3 – Разработанный процесс УКЗ на скорости подачи проволоки 12 м/мин

Было замечено, что стабильность переноса металла при использовании разработанного режима удовлетворительна, а полная энергия на 18% меньше, чем при использовании режима с капельным переносом металла на той же скорости подачи проволоки.

С использованием разработанного режима были выращены стенки и кирпичи. Между тремя стенками варьировалась скорость наплавки – 50, 100

и 150 см/мин. Кирпичи выращивались непрерывным растром при скорости наплавки 20 см/мин, варьировался шаг раstra – 2,50 мм и 2,75 мм. Продольные и поперечные шлифы из стенок и кирпичей были подготовлены с использованием системы шлифоподготовки Buehler, изображения макро- и микроструктуры были получены с использованием металлографического микроскопа Leica DMI 5000 M. Пористость оценивалась с помощью функции программного пакета MATLAB «regionprops» на обработанных и бинаризованных изображениях макроструктуры. Испытания на растяжение проводились на машине Tinius Olsen H25KT, образцы на растяжения вырезались из стенок в двух пространственных направлениях и из кирпичей в трёх пространственных направлениях, подготовка Гагаринских образцов с рабочей частью диаметром 3 мм и длиной 15 мм проводилась в соответствии с ГОСТ 6996.

Анализ

На рисунке 4 представлены фотографии макро- и микроструктуры поперечного шлифа стенки, выращенной на скорости 150 см/мин. На макроструктуре чётко видно распределение пористости: чем крупнее поры, тем более случайным является характер их распределения; чем мельче поры, тем больше их концентрация наблюдается вдоль границы сплавления. Относительная пористость образца – 0,85%, максимальный размер пор – 120 мкм. Микроструктура, полученная с помощью фотографирования анодированного шлифа в поляризованном свете, показывает резкий градиент размера, формы и ориентации зерна от центра стенки к её краю: в центре зёрна вытянутые, ориентированные преимущественно вертикально, их длина достигает 1 мм, средняя ширина – 100 мкм. Такая форма и ориентация зерна является следствием чрезвычайно высоких градиентов температур в ходе наплавки. На рисунке 4 (в) представлено изображение поперечного шлифа кирпича, выращенного с растром 2,50 мм. Также на рисунке 4 (г) представлено обработанное изображение, с помощью которого определялась

пористость образца. В таблице 3 представлены значения пористости всех исследованных образцов.

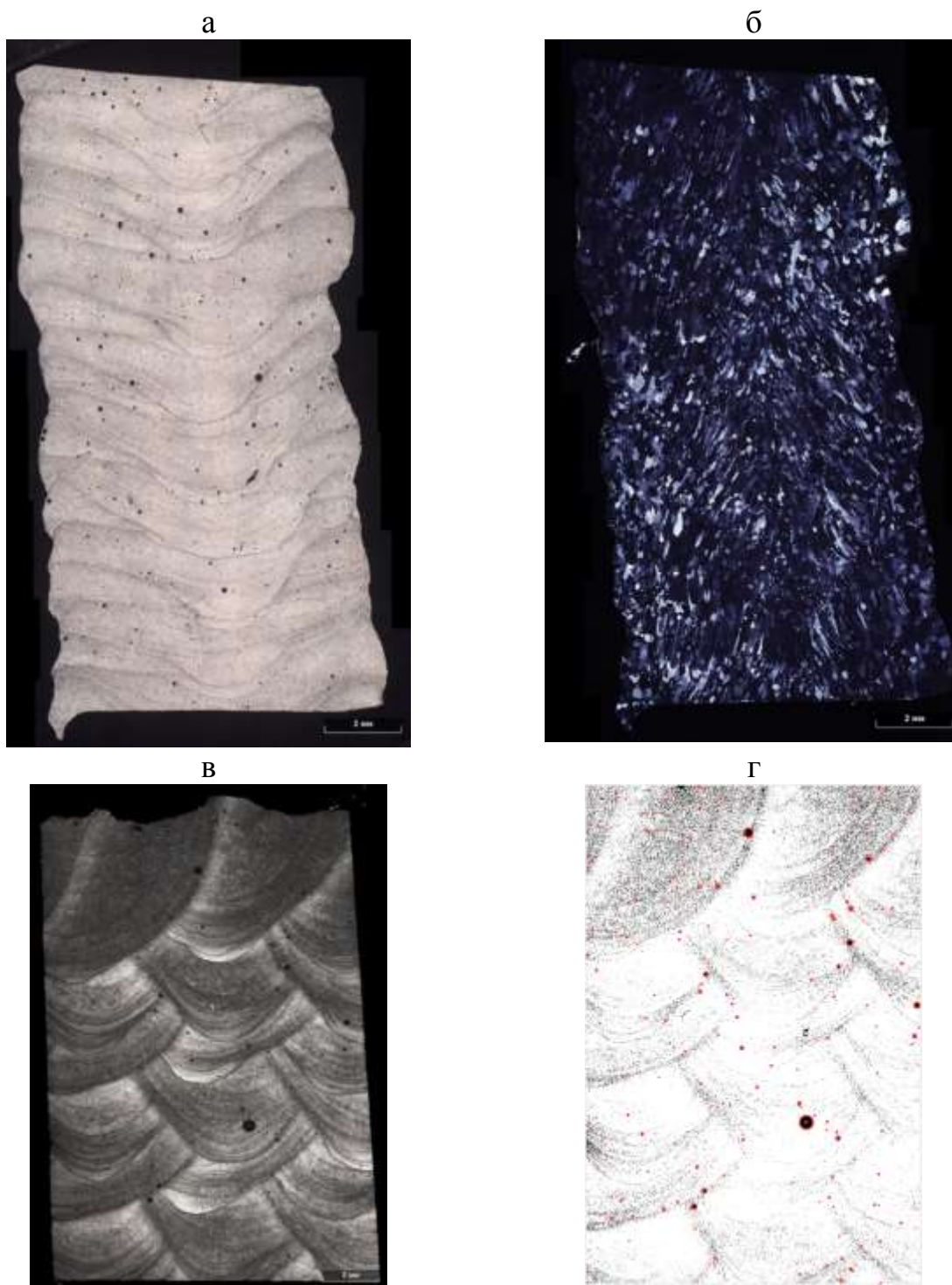


Рис. 4 – Макро- (а) и микроструктура (б) стенки, выращенной на скорости 150 см/мин; (в) – поперечный шлиф кирпича, выращенного с растром 2,50 мм; (г) – бинаризованное и обработанное изображение поперечного шлифа, красными кругами обозначены обнаруженные поры

Механические свойства металла выращенных конструкций приведены в таблице 3: σ_B – предел прочности, МПа; $\sigma_{0,2}$ – предел текучести, МПа; δ – относительное удлинение, %; П – относительная пористость, %.

Таблица 3

Механические свойства металла выращенных кирпичей и стенок

Кирпичи		№	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	П, %	Стенки		№	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	П, %			
первый кирпич 2,50	поперёк	1	167	78,1	4,37	1,49	50	поперёк	1	241	153	13,8	0,85			
		2	307	167	25,5				2	265	159	16,4				
		3	308	167	26,3				3	305	158	39,7				
	продольно	1	314	164	34,0		1,49	50	прод.	1	253	161		13,1	1,42	
		2	319	169	38,4					2	293	163		21,7		
		3	300	169	21,5					3	303	170		23,7		
		4	315	169	26,7											
	верт.	1	306	161	41,0		1,49	100	поперёк	1	248	157		14,3	1,74	
		2	281	156	23,2					2	12,6	5,32		3,25		
		3	253	153	16,7					3	294	162		29,2		
	второй кирпич 2,75	поперёк	1	259	168		12,1	0,79	100	прод.	1	304		175	22,7	1,88
			2	252	161		13,3				2	312		170	35,9	
3			317	168	33,1	3	312				170	35,4				
прод.		1	316	223	21,8	0,92	150		поперёк	1	297	162	36,2	1,18		
		2	312	170	26,5					2	287	162	24,3			
		3	308	168	24,7					3	299	161	40,3			
верт.		1	315	166	34,6	0,92	150		прод.	1	313	164	38,5	0,91		
		2	162	79,3	4,76					2	309	167	36,3			
		3	285	161	19,6					3	312	173	36,8			

В ходе механических испытаний на растяжения было обнаружено, что три из 37 образцов разорвались при крайне малых значениях нагрузки ввиду наличия крупных пор и несплавлений в металле образцов. В среднем, значения предела прочности и предела текучести металла выращенных конструкций на 8–10% ниже требований к металлу сплава 1561 (АМг61), приведённых в ГОСТ Р 56371–2015. Однако, полученные свойства на 5–7% выше свойств, полученных при использовании при электродуговом выращивании того же сплава авторами работы [15].

Пластические свойства металла выращенных конструкций в 2–3 раза выше требований стандарта. Наблюдается корреляция увеличения пластичности с повышением скорости наплавки. Предположительно, это объясняется характером распределения пор в металле. По ходу растяжения, после начала вязкого течения на образце не образуется сужения, по которому разорвался бы образец, напротив, очаг деформации перемещается между кластерами пор. Перемещение очага деформации происходит в том случае, если текущий очаг деформировать энергетически менее выгодно, чем создать новый в другом месте рабочей части разрываемого образца. После деформирования кластера пор происходит локальное упрочнение металла за счёт исчезновения кластера, очаг деформации перемещается к другому кластеру пор – в место с наименьшей площадью сечения. Из-за такого механизма разрыва образец пытается разорваться по всей своей длине, что объясняет чрезвычайно высокие пластические свойства выращенных конструкций.

Заключение

Был разработан высокопроизводительный УКЗ перенос металла на скорости подачи проволоки 12 м/мин для электродугового выращивания из алюминиевого сплава системы легирования Al-Mg-Mn. Установлено, что:

1. разработанный режим имеет на 18% меньшее энергозатрачивание, чем стандартный процесс с крупнокапельным переносом, что улучшает стабильность сохранения геометрии при высоких скоростях наплавки;

2. основные параметры УКЗ переноса металла, влияющие на стабильность процесса выращивания при высоких скоростях подачи проволоки – максимальный ток короткого замыкания, ток поджига дуги, пиковый ток дуги и установочный ток дуги;

3. разработанный режим применим для печати стенок и кирпичей с производительностью до 2.2 кг/ч, пористость выращенных конструкций не превышает 2%;

4. прочностные свойства металла выращенных конструкций на 8-10% ниже приведённых в ГОСТ Р 56371–2015, однако свойства на 5-7% выше полученных другими исследователями на том же сплаве. Пластические свойства металла выращенных конструкций в 2–3 раза выше требуемых за счёт особого механизма разрыва, присущего металлу, полученному методом аддитивного электродугового выращивания.

Литература

1. Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2015. V. 81(1-4). P. 465–481.
2. Fang X., Zhang L., Li H. et al. Microstructure Evolution and Mechanical Behavior of 2219 Aluminum Alloys Additively Fabricated by the Cold Metal Transfer Process // Materials. 2018. V. 11, P. 812–824.
3. Ayarkwa, K.F., Williams, S., Ding, J. Investigation of pulse advance cold metal transfer on aluminium wire arc additive manufacturing // International Journal of Rapid Manufacturing. 2015. V. 5, No.1. P. 44–57.
4. Gu, J. Cong, B. Ding, J. et al. Wire + arc additive manufacturing of aluminum // In Proceedings of the 25th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium. 2014. P. 451–458.
5. Zhang Ch., Li Yu., Gao M., Zeng X. Wire arc additive manufacturing of Al-6Mg alloy using variable polarity cold metal transfer arc as power source // Materials Science & Engineering A. 2018. V. 711. P. 415–423.
6. Silva C. M. A., Bragança I. M. F., Cabrita A. et al. Formability of a wire arc deposited aluminium alloy // Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 2017. V. 39(10). P. 4059–4068.
7. Horgar, H. Fostervoll, B. Nyhus, et al. Additive manufacturing using WAAM with AA5183 wire // Journal of Materials Processing Technology. 2018. V 259. P. 68–74.

8. Xie C., Yang Sh., Liu H. et al. Microstructure and mechanical properties of robot cold metal transfer Al5.5Zn2.5Mg2.2Cu aluminium alloy joints // Journal of Materials Processing Technology. 2018. V255. P. 507–515.

9. Qi Z, Cong B, Qi B. et al. Microstructure and mechanical properties of double-wire + arc additively manufactured Al-Cu-Mg alloys // Journal of Materials Processing Technology. 2018. V. 255. P. 347–355.

10. Panchenko, O.V. Zhabrev, L.A., Kurushkin, D.V., Popovich, A.A. Macrostructure and Mechanical Properties of Al – Si, Al – Mg – Si, and Al – Mg – Mn Aluminum Alloys Produced by Electric Arc Additive Growth // Metal Science and Heat Treatment. 2019. V. 60, I 11-12. P. 749–754.

11. Nie Yu., Zhang P., Wu X. et al. Rapid prototyping of 4043 Al-alloy parts by cold metal transfer // Science and Technology of Welding and Joining. 2018. V. 23, I. 6. P 527–535.

12. Kou, S. Welding Metallurgy / S. Kou. - Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. - 461 p.

13. Greebmalai, J., Warinsiriruk, E., Wang, Y-T. Robot-Assisted Double-Pulse Gas Metal Arc Welding for Wire and Arc Additive Manufacturing // Mechanisms and Machine Science. 2019. V. 78, P. 360–370.

14. Shi, J., Li, F., Chen, S., Zhao, Y., & Tian, H. Effect of in-process active cooling on forming quality and efficiency of tandem GMAW-based additive manufacturing // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. V. 101, I. 5-8. P. 1349–1356.

15. Horgar, A., Fostervoll, H., Nyhus, B., Ren, X., Eriksson, M., & Akselsen, O. M. Additive manufacturing using WAAM with AA5183 wire // Journal of Materials Processing Technology. 2018. V. 259. P. 68–74.

16. Bu, Z., Bao, S., Wang, L., Wang, Z. Calculation of fume formation rate in GMAW process based on metal transfer model // Transactions of the China Welding Institution. 2018. V. 39/2. P. 97–100.

УДК 629.7.023.224

Исследование окисляемости SiB_4 в зависимости от структурного положения в составе жаростойких реакционноотверждаемых покрытий

Денисова В.С.¹; Куршев Е.В.¹; Лонский С.Л.¹

vdenisova@outlook.com

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

Аннотация:

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа проведены исследования окисляемости тетраборида кремния SiB_4 в зависимости от структурного положения в составе жаростойких реакционноотверждаемых покрытий. Показана зависимость окисляемости тетраборида кремния от положения в объеме покрытия, связанная с более быстрым окислением частиц у поверхности покрытия.

Ключевые слова:

стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, реакционное отверждение, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Одной из наиболее актуальных задач авиационного материаловедения является создание разработка защитных, жаростойких и функциональных покрытий. С ростом рабочих температур жаропрочных сплавов требуется их более эффективная защита, обеспечивающая ресурс и надежность эксплуатации деталей из новых металлических материалов [1, 2].

В указанных целях для защиты деталей камер сгорания отечественных газотурбинных двигателей широко применяются жаростойкие эмали на основе тугоплавких стекол с высоким содержанием SiO_2 (50–60% масс.). Жаростойкие эмали, наравне с их технологичностью и недефицитностью исходных компонентов, обладают такими преимуществами, как отсутствие диффузии кислорода к защищаемому сплаву, высокая адгезия покрытий к сплавам, экологичность и безопасность. Несмотря на развитие в области высокотемпературных покрытий, в том числе и методов их получения, указанные преимущества и многолетний успешный опыт применения жаростойких эмалей позволяет им оставаться одним из наиболее перспективных видов покрытий.

Развитие жаростойких покрытий связано с созданием нового типа защитных покрытий, формируемых при температурах, близких к рабочим, при этом работоспособных при температурах 1200–1250 °С. Комбинацию этих свойств демонстрируют реакционноотверждаемые покрытия, информация о которых была впервые опубликована в работе Goldstein Н.В. и соавторов [3], где рассмотрены составы реакционноотверждаемых стекол и технология получения покрытий на их основе для многоразовой плиточной теплозащиты американского космического челнока. Согласно этой работе, реакционноотверждаемые стекла получали с помощью термической обработки смеси пористого высококремнеземного стекла и борного ангидрида. Для того, чтобы на теплозащитных материалах получать реакционноотверждаемое покрытие на основе указанного стекла, к нему

добавляли тетраборид кремния, а также гексаборид кремния, бор, силициды бора и их смеси.

В настоящее время в научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о результатах исследований высокотемпературных реакционноотверждаемых покрытий. Большинство зарубежных разработок в области реакционноотверждаемых покрытий предназначено для многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей [4], либо не обладают температурой обжига, равной или ниже рабочей температуры [5–7].

Таким образом, разработка и исследование жаростойких покрытий на основе тугоплавких стекол и тетраборида кремния является актуальным направлением, так как позволит получать покрытия, обладающие преимуществами жаростойких эмалей и реакционноотверждаемых материалов с пониженными температурами обжига.

В данной работе методом сканирующей электронной микроскопии исследована зависимость окисляемости тетраборида кремния от структурного положения в объеме реакционноотверждаемых покрытий на основе барийалюмосиликатных стекол. Исследуемые покрытия разработаны для защиты жаропрочного никелевого сплава ВЖ171, работоспособного при температурах до 1250 °С.

Материалы и методы исследования

В работе исследованы особенности окисляемости SiB_4 в зависимости от структурного положения в составе жаростойких реакционноотверждаемых покрытий. Основой покрытия служит смесь тугоплавкого многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла стехиометрического состава $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ (модифицирующего). Тетраборид кремния вводили в исследуемые составы в количестве 0–5% масс. В качестве подложки применяли современный жаропрочный никелевый сплав ВЖ171. Маркировку образцов производили в соответствии

с массовой долей исходного компонента в исследуемом составе, где первое число – массовый процент матричной фритты, второе число – массовый процент модифицирующей фритты, третье число – массовый процент тетраборида кремния.

Обжиг исследуемых составов покрытий на подложках из сплава ВЖ171 проводили при оптимальной для каждого из исследуемых составов температуре в течение 3 минут после загрузки в печь.

Исследования структуры покрытий в объеме образца проводили на микрошлифах методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Изготовление микрошлифов покрытий проводилась на автоматическом шлифовально-полировальном станке LECO PX400A2. На каждом этапе шлифовке и полировке проводилось удаление остатков абразивного материала с поверхности микрошлифа промывкой водой с мылом при помощи поролона и последующей продувкой воздухом с помощью безмасленного компрессора Vambi PT24. После очистки микрошлифы сушились на воздухе. Контроль качества поверхностей микрошлифов осуществлялся с помощью оптического микроскопа «Olympus BX 51M» при увеличениях от $\times 50$ до $\times 500$.

Готовые микрошлифы жаростойких покрытий приклеивались с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателям образцов.

Для снятия зарядов с поверхностей образцов микрошлифов для микроструктурных исследований на поверхности образцов микрошлифов наносили слой золота толщиной 10 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies). Поверхности образцов для элементного микроанализа не подвергались металлизации.

В работе был использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 XMU с приставкой энергодисперсионного микроанализа ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе безазотного энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDARD. Для исследования

был выбран режим отраженных электронов (BSE - Back-Scattered Electron), который считается наиболее информативным. Данный метод позволяет идентифицировать структурные элементы покрытий, так как контраст изображений в режиме BSE зависит и от рельефа образца, и от электронной плотности. Количественная обработка полученных структур проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color.

Результаты и их обсуждение

На микрофотографиях исследованных составов (рисунок 1) показана структура покрытия, граница раздела «металл-покрытие» и структура защищаемого металла.

Наиболее показательны результаты исследования микроструктуры составов с 1% SiB_4 и с 5% SiB_4 , то есть с наименьшей и наибольшей концентрацией среди исследованных композиций реакционноотверждаемых покрытий [8]. На рисунках 1а и 1б показаны микроструктуры покрытий с 1% SiB_4 , на которых наличие частиц темного оттенка отмечено в объеме покрытия, ближе к границе «металл-покрытие». На изображении 1б присутствуют светлые участки, идентифицируемые как частицы модифицирующего стекла $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, которое в составе покрытия 99-0-1 отсутствует. На рисунках 1в и 1г показаны микроструктуры составов с 5% SiB_4 , и число частиц тетраборида кремния в структуре покрытия выше. Анализ изображений микроструктур дополнен результатами рентгеноспектрального микроанализа, подтверждающим, что темные участки являются частицами тетраборида кремния, светлые – стекло $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ (рисунок 2).

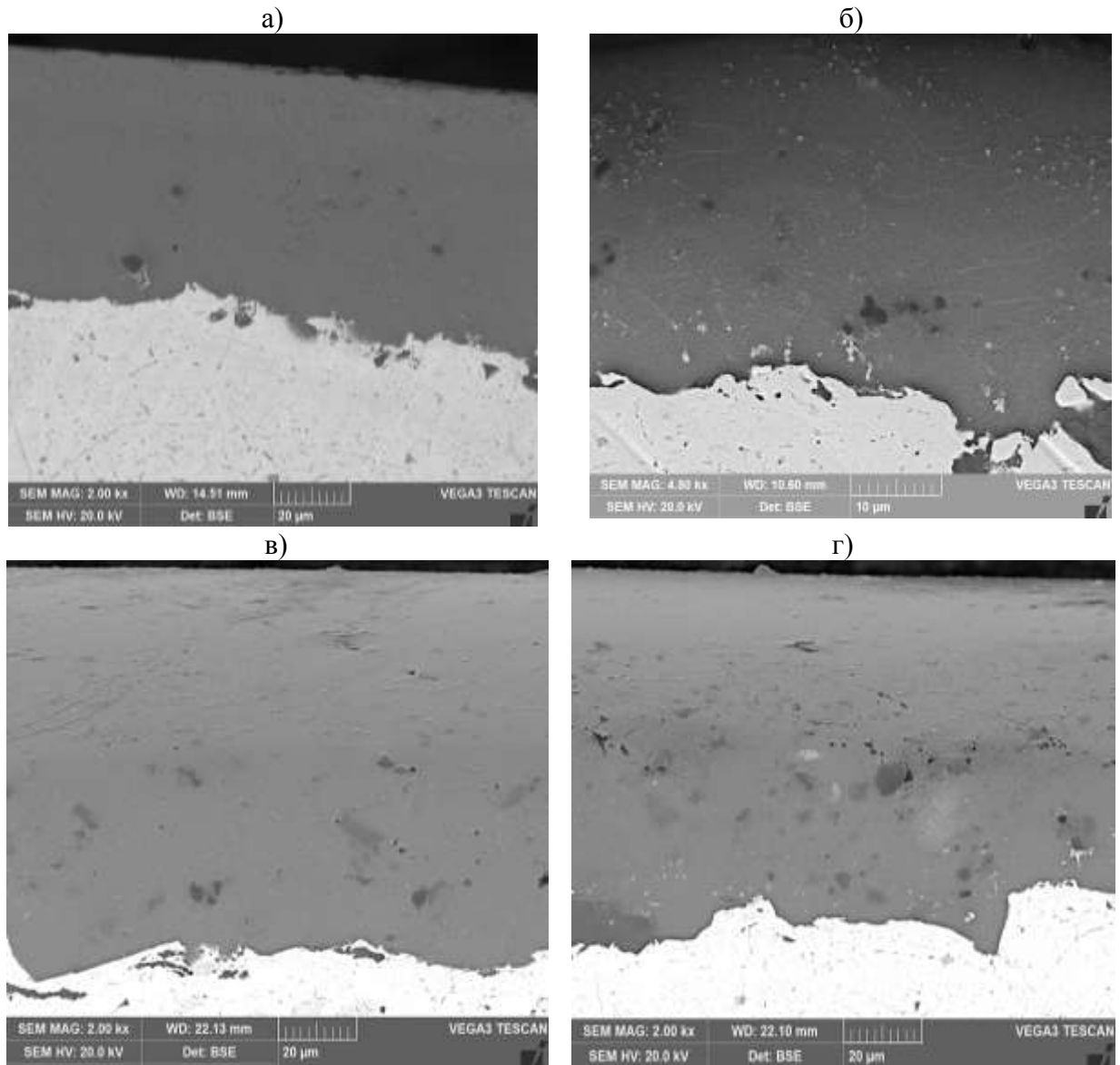


Рис. 1 – Микроструктура жаростойких покрытий в объеме:
а) 99-0-1; б) 84-15-1; в) 95-0-5; г) 80-15-5 (увеличение $\times 20000$)

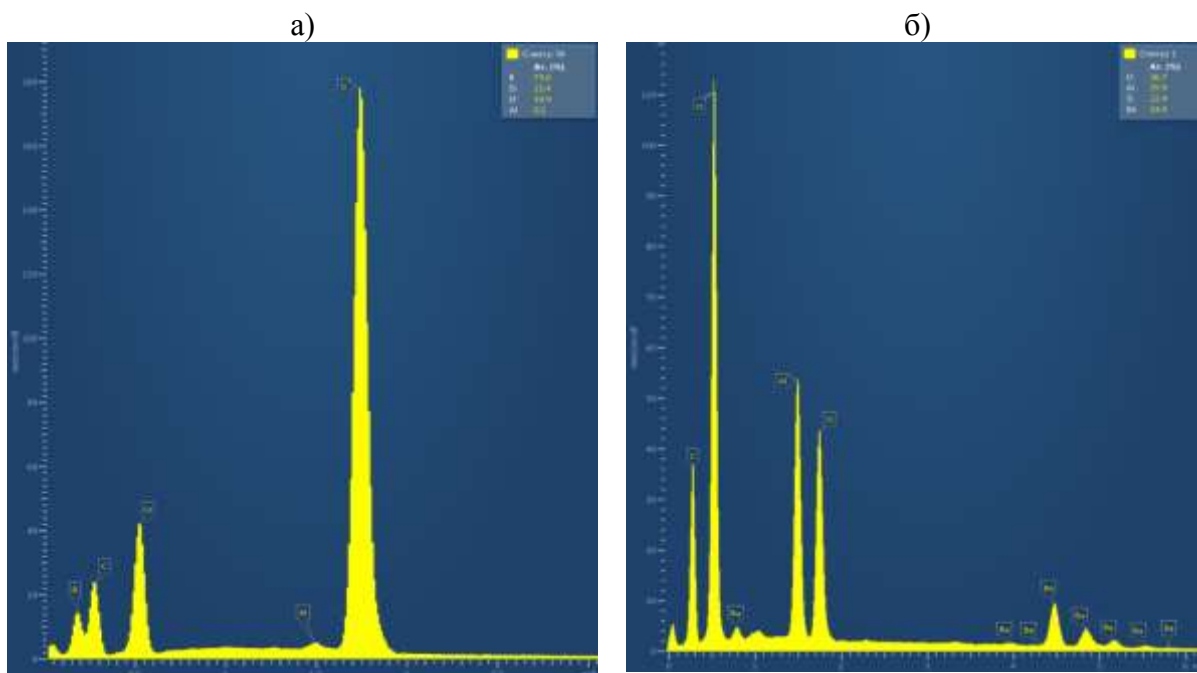


Рис. 2 – Характерные энергодисперсионные спектры частиц в жаростойких покрытиях:
а) тетраборид кремния SiB_4 ; б) стекла $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$

Распределение частиц тетраборида кремния представлено на рисунке 3. Показано, что в верхних (внешних) слоях покрытий размер частиц в среднем не превышает 8 мкм, при этом в нижних (внутренних) слоях покрытий размер частиц в среднем составляет 10 мкм и более. Количественная оценка частиц тетраборида кремния является достаточно трудоемкой задачей, и в связи с этим нецелесообразной в данном случае.

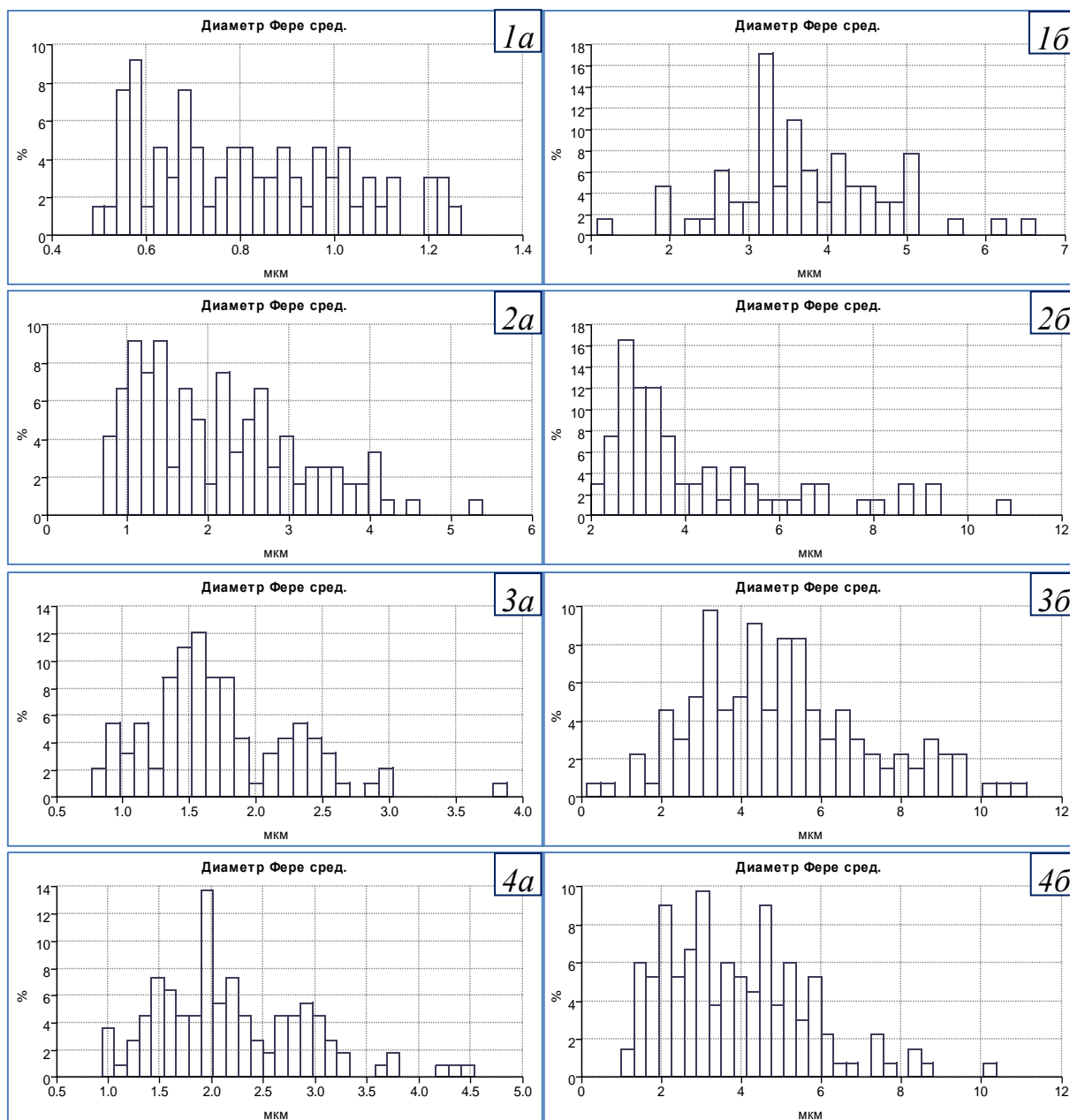


Рис. 3 – Гистограммы распределения частиц тетраборид кремния (SiB_4) по размерам (диаметр Фере ср.), а – верхний, б - нижний слой жаростойкого покрытия в объеме образца: 1 - 99-0-1; 2 - 84-15-1; 3 - 95-0-5; 4 - 80-15-5

Основной выявленной закономерностью является наличие более крупных частиц тетраборида кремния (темные участки) ближе к поверхности сплава, при этом ближе к поверхности покрытия количество и размер темных частиц уменьшается, либо они практически отсутствуют. Такая закономерность, выявленная на всех составах, может быть объяснена более активным окислением частиц тетраборида у поверхности покрытий,

расположенных ближе к окислительной среде воздуха. Вероятно, в процессе высокотемпературной выдержки в ходе окисления тетраборида кремния образуется легкоплавкий оксид бора, склонный к улетучиванию. Достигая наибольшей концентрации на поверхности, оксид бора приводит к снижению вязкости покрытий и окислению тетраборида кремния. Более вязкий слой на основе тугоплавкого матричного барийалюмосиликатного стекла, напротив, препятствует диффузии кислорода к частицам тетраборида кремния, и тем самым приводя к их ограниченному окислению.

Исследованные покрытия обладают композиционной структурой, так как в состав входят стекло и тугоплавкие керамические частицы, сочетание которых позволяет обеспечивать эффективную защиту жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖ171 от высокотемпературной газовой коррозии [9].

Выводы

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована окисляемость частиц тетраборида кремния в зависимости от положения частиц в объеме жаростойких реакционноотверждаемых покрытий на никелевом сплаве ВЖ171. Выявлено, что частицы у поверхности покрытия более склонны к окислению в связи со склонностью к улетучиванию легкоплавкого оксида бора, являющимся одним из продуктов окисления тетраборида кремния и приводящим к снижению вязкости покрытий. При этом частицы тетраборида кремния в нижних слоях защищены высоковязким матричным стеклом, исключаяющим диффузию кислорода к частицам тетраборида кремния и защищаемому сплаву ВЖ171.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта №18-33-00207 мол_а.*

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. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 03.02.2019).

3. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses: Materials science research. Volume 12. Plenum press, New York and London, 1978. P.623–634

4. Meng Wang, Xiaolei Li, Dong Su, Huiming Ji, Huijie Tang, Zhihao Zhao, Jian He. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient $\text{MoSi}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ coating for porous fibrous insulations // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 684–690.

5. Minghui Chen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556–65.

6. Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. V. 45. I. 3. P. 588-592.

7. Bhupinder Kaur, K. Singh, O.P. Pandey. Microstructural analysis of glass-steel interface // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 217. P. 156–161.

8. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий

методом сканирующей электронной микроскопии // Труды ВИАМ. 2019. №4
(76). С. 76–87. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.

9. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное
отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных
композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и
технологии, 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-
343.

УДК 669.179

Исследование зеренной структуры и текстуры сплава Ti-22Al-25Nb после высокоскоростной горячей осадки и последующего отжига

Заводов А.В.¹; Медведев П.Н.¹; Наприенко С.А.¹; Раевских А.Н.¹

zavodovad@gmail.com

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

Аннотация:

В работе был проведен анализ изменения зеренной структуры и текстурного состояния сплава ВТИ-4 в процессе динамической высокотемпературной осадки в трех фазовых областях $\beta+O$, $\beta+\alpha_2$ и $\beta/B2$. Осадка проводилась со скоростью $2,5 \text{ с}^{-1}$ до относительной деформации 70% в изотермических условиях. При всех температурах деформации формируется аксиальная неограниченная двухкомпонентная текстура $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Исследован процесс роста β зерна при отжиге после деформации. Показано, что в зависимости от зоны деформированного образца проходят различные процессы при последующем отжиге. В зоне перехода боковой части на торец происходят все стадии рекристаллизации, в то время как зона локализации деформации характеризуется отсутствием текстурных изменений. Также рассмотрены причины различного поведения материала при отжиге и его изменения со временем.

Ключевые слова:

Ti-22Al-25Nb, горячая деформация, интерметаллид титана, кристаллографическая текстура, рекристаллизация, рост зерна, ПЭМ, EBSD, ДОЭ.

Введение

Интерметаллидные титановые сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана Ti_2AlNb , открытого Banerjee три десятка лет назад [1], пользуются большим вниманием современных конструкторов авиационных двигателей. Повышенный интерес обусловлен желанием снизить общий вес и расширить температурный диапазон эксплуатации отдельных изделий [2]. Получение приемлемых свойств титановых ортосплавов достигается многоступенчатой термомеханической обработкой, осадкой, раскаткой, штамповкой и прочими способами в зависимости от изделия [3–5]. Максимальные скорости деформации, как правило, определяются возможностями технологического оборудования и чувствительностью сплава к скорости деформации [6–8]. Выбор температуры деформации сильно сказывается на процессе деформации, получаемой структуре, а также влияет на технологическую пластичность сплава [9–11], способность к разупрочнению.

При деформации основным механизмом разупрочнения служит процесс рекристаллизации. Рекристаллизация может быть как непрерывной, так и прерывистой. В первом случае механизм реализуется за счет превращения малоугловых границ внутри исходного зерна в высокоугловые [12]. Во втором случае, рекристаллизованные зерна образуются за счет выпячивания исходных границ зерен [13]. Такие зерна наблюдаются на границах исходного деформированного зерна. Но в обоих случаях, механизм рекристаллизации требует достаточного времени для его реализации, т.к. имеет диффузионную природу. Во многих работах динамическая рекристаллизация сплава $Ti-22Al-25Nb$ наблюдалась во время деформации с относительно невысокими скоростями нагружения порядка $0,01 \text{ с}^{-1}$ [7,14,15]. Однако в условиях высоких скоростей от $0,5 \text{ с}^{-1}$ и выше времени для прохождения рекристаллизации не достаточно. В работе [16] наблюдается смена механизма разупрочнения при разных скоростях деформации. При

осадке в однофазной области выше 1100 °С при малых скоростях деформации успевает проходить рекристаллизация. При скоростях выше 1 с⁻¹ основным механизмом разупрочнения служит динамический возврат.

В настоящей работе была проведена высокоскоростная горячая осадка сплава ВТИ-4 системы Ti-22Al-25Nb со скоростью ~2,5 с⁻¹ в диапазоне температур 850–1130 °С и последующий отжиг различной длительности при 1010 °С. Проведен анализ текстурного состояния после деформации и последующего отжига при 1010 °С. Основной целью работы стояло определение механизма текстурообразования, как в процессе высокоскоростной деформации, так и в процессе последующего отжига.

Материалы и методы

Исходным полуфабрикатом для образцов под осадку служила плита толщиной 20 мм, полученная трехступенчатой осадкой слитка из интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 и двухступенчатой прокаткой. Расчетный состав сплава Ti-11,5Al-40Nb-4(V-Zr-Mo-Si) в масс. %. Слиток весом 30 кг был получен путем трехкратного вакуумно-дугового переплава в печи ALD VAR L200. Цилиндрические образцы размером Ø10×15 мм были выточены таким образом, чтобы ось цилиндра совпадала с направлением прокатки. Перед осадкой образцы были выдержаны при температуре осадки в течение 2,5 часов в никелевом изотермическом контейнере.

Осадку цилиндрических образцов выполняли на ручном прессе с максимальным усилием 25 тс в изотермическом никелевом контейнере. Осадка до относительной деформации 65% осуществлялась в среднем за 1 секунду. После осадки образцы закаливались в холодную воду. Суммарное время от нагружения до закалки не превышало 15 секунд.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для определения температур фазовых переходов выполняли на установке Netzsch DSC 404F1 со скоростью нагрева 20 К/мин.

Каждый осаженный образец был разрезан в плоскости параллельной оси нагружения и плоскости прокатки исходной плиты. Образцы для оптической и растровой электронной металлографии были подготовлены путем шлифования и последующей электрохимической полировки в электролите $\text{HClO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:17$ об. % на установке LectroPol-5 при напряжении 80 В и температуре 25 °С. Травление на микроструктуру проводили в реактиве состава $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ в равных объемных долях. Съемку микроструктуры осаженных цилиндрических образцов проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с применением программного обеспечения SIAMS 700 и построением панорамных изображений.

Растровую электронную микроскопию и построение карт ДОЭ (EBSD) проводили на FEI Verios 460 XHR при ускоряющем напряжении 25 кВ. Обработку карт ДОЭ и построение полюсных фигур и диаграмм разориентации зерен проводили при помощи программного обеспечения НК Channel 5 (модули Tango и Salsa) фирмы Oxford Instruments. Результаты EBSD анализа представлены в картах распределения ориентации обратной полюсной фигуры с цветокодировкой кристаллографической ориентации на элементарном стереографическом треугольнике и на гистограммах распределения разориентации границ зерен.

Результаты

Анализ температур фазовых превращений

Выбор температур динамической осадки основывался на данных дифференциальной сканирующей калориметрии образцов исходной плиты сплава ВТИ-4. На кривой ДСК (рис. 1) наблюдается три тепловых эффекта: при 710 °С происходит выделение пластинчатой О-фазы в объеме β -зерна; при 910 °С максимальный тепловой эффект от растворения О-фазы; и при 1010 °С выделение глобулярной α_2 -фазы. По результатам ДСК были выбраны

температуры осадки в трех разных фазовых областях: 850, 910, 950, 1010 и 1130 °С.

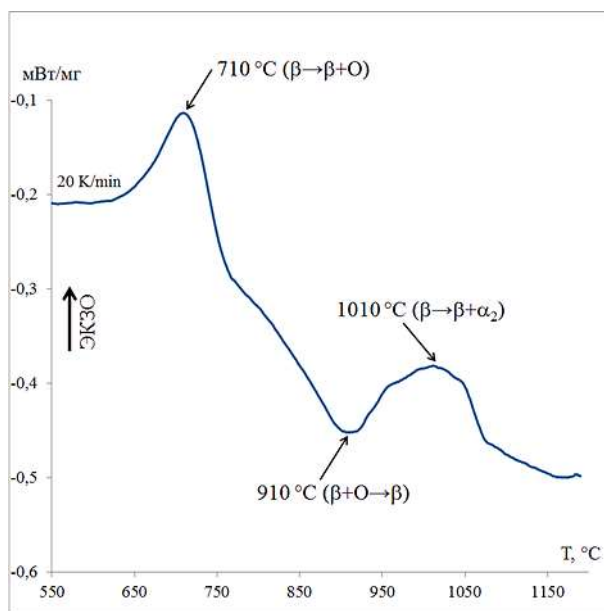


Рис. 1 – Кривая ДСК сплава ВТИ-4 в исходном состоянии

Макроструктура

В процессе высокоскоростной горячей осадки в образце формируются три макроструктурные области: 1) застойные верхние и нижние зоны (I), имеющие форму чаши; 2) зона II интенсивной деформации, имеющая форму вырожденного креста; 3) зона III, образованная вытеснением свободной боковой поверхности образца на периферию. Пример макроструктуры осажденного цилиндра приведен на рисунке 2.

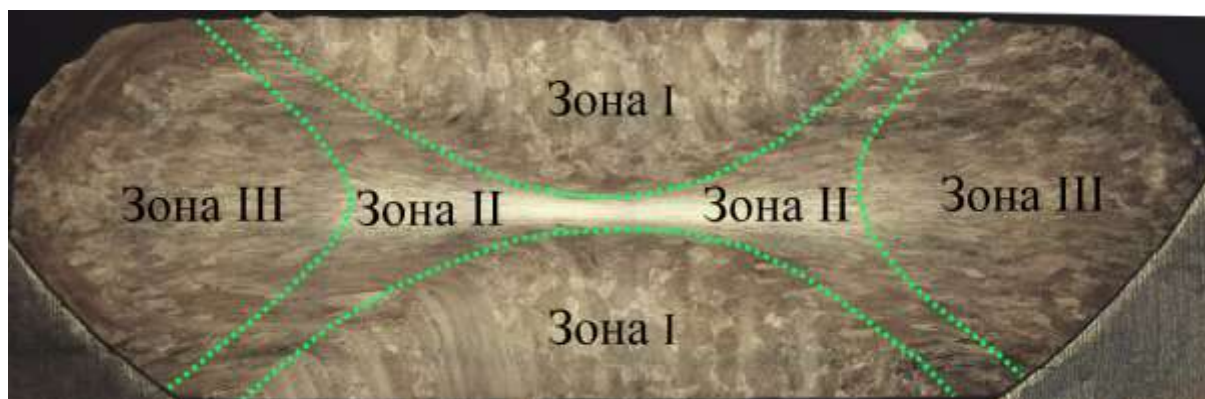


Рис. 2 – Макроструктура осажденного образца ВТИ-4 при 910 °С

Зона II интенсивной деформации

После динамической осадки при температурах 910, 950, 1020 и 1130 °С с последующей закалкой в воду в центральной части зоны II наблюдаются «языки» деформации в виде полос, вытянутых в радиальном направлении (рисунок 3). Внутреннее строение полос отличается развитой субзеренной структурой, особенно при температурах 910 °С и 950 °С. Толщина «языков» деформации при 910 °С, 950 °С и 1020 °С в среднем одинакова и составляет от 3 до 13 мкм. При температуре осадки 1130 °С толщина «языков» деформации увеличивается более чем в 3 раза до 50 мкм. В радиальном направлении осаженных цилиндров кристаллографическая ориентация «языков» деформации произвольная (вставки на рис. 3), но также единая в пределах одного «языка». С увеличением температуры деформации доля малоугловых границ уменьшается (рис. 4), что объясняется повышением диффузионной подвижности дислокационных стенок, образующих малоугловые границы, и ускорением процесса динамического возврата.

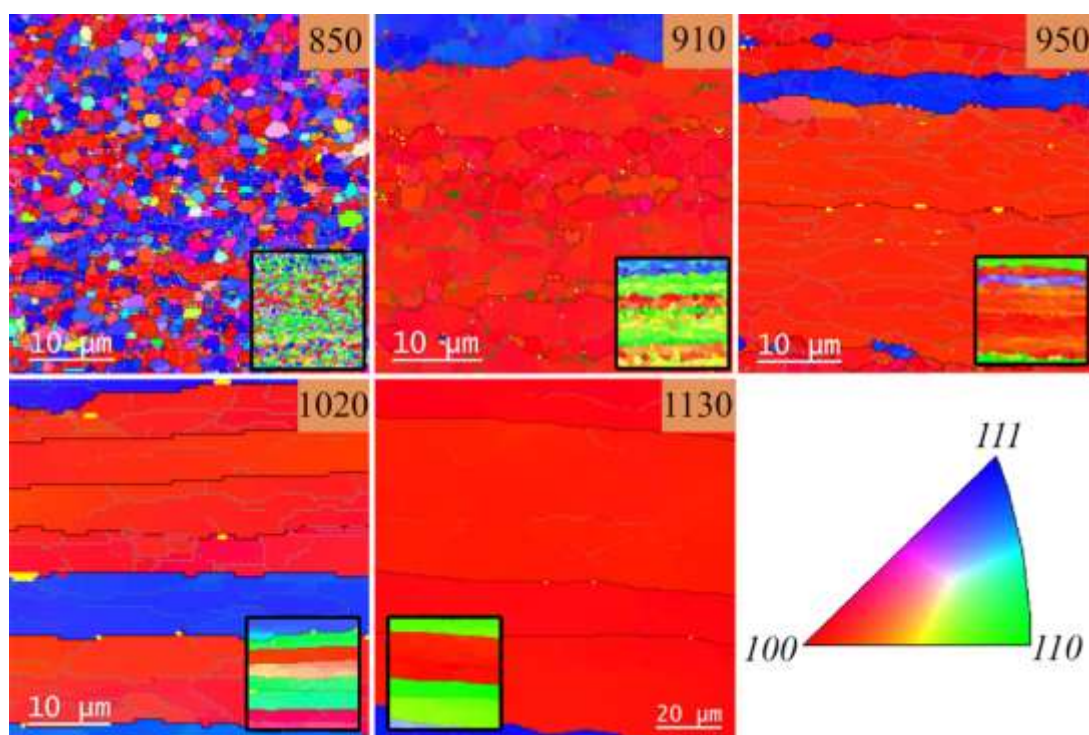


Рис. 3 – EBSD-карты в центральной части зоны II осаженных образцов при различных температурах. Ориентационный контраст в направлении оси нагружения.
Во вставках – радиальное направление

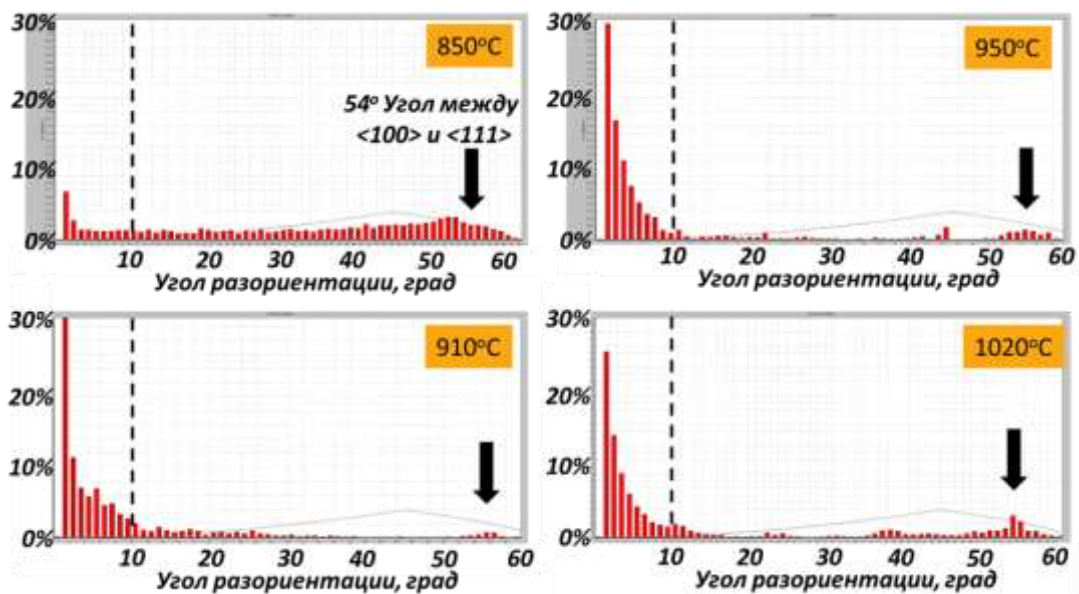


Рис. 4 – Гистограмма разориентации границ зерен в образцах деформированных до 70% разных температурах

Совершенно иной характер структуры в зоне интенсивной деформации наблюдается после осадки при 850 °С. Структура состоит из мелких зерен с высокоугловыми границами и размерами от 0,5 до 5 мкм. Подавляющее большинство зерен ориентированно направлениями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ вдоль оси нагружения. В радиальном направлении, нормальном к плоскости шлифа, кристаллографическая ориентация зерна произвольна.

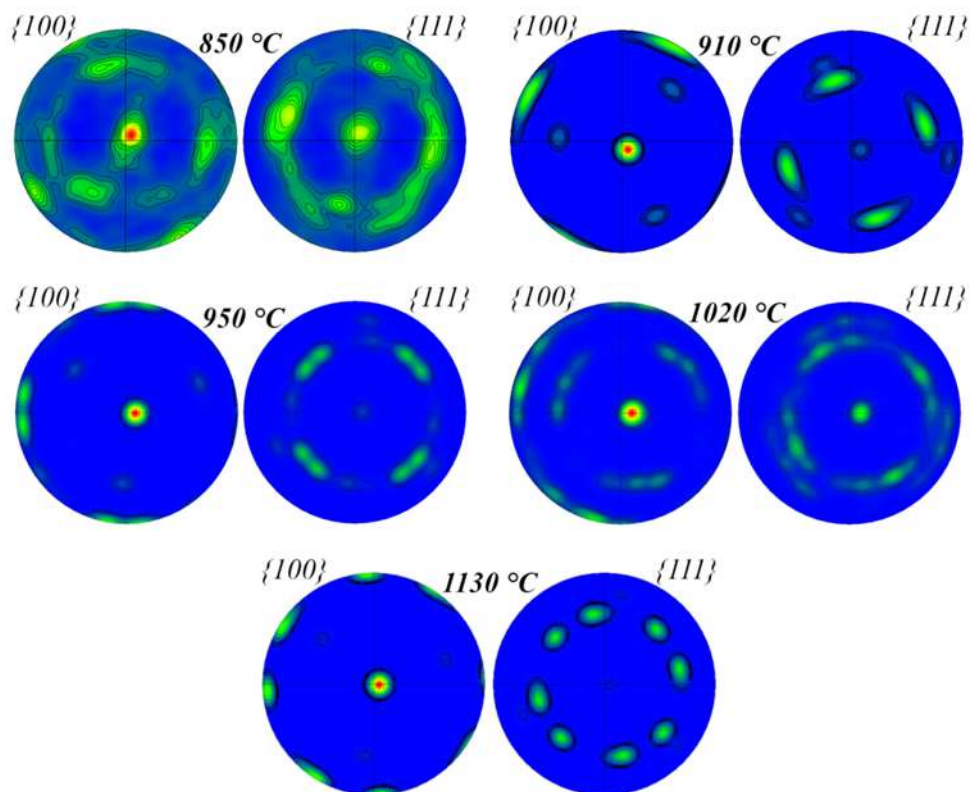


Рис. 5 – Полюсные фигуры $\{100\}$ и $\{111\}$, рассчитанные по картам EBSD с зон II при различных температурах осадки. Направление осадки перпендикулярно странице

При всех температурах осадки в центральной зоне II формируется аксиальная двухкомпонентная текстура $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (рис. 5). Разбиение колец на отдельные максимумы не является в данном случае признаком наличия радиальной составляющей текстуры. Можно заметить, что при 850 °C, где наблюдается большое количество зерен, кольца на полюсных фигурах практически непрерывны. Разбиение колец на отдельные максимумы при остальных температурах обусловлено ограниченным числом одинаково ориентированных «языков» деформации. Особенно хорошо этот эффект наблюдается на полюсной фигуре при 1130 °C. На EBSD-карте при 1130 °C наблюдается пять «языков» деформации, что и приводит к формированию неполного фрагментированного кольца.

Таким образом, в зоне II интенсивной деформации формируется действительно аксиальная неограниченная текстура с двумя компонентами $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Характер образования текстуры в макромасштабе одинаков для всех температур динамической осадки. Подобная текстура, когда в плоскость осадки выходят кристаллографические плоскости $\{100\}$ и $\{111\}$, характерна для одноосного сжатия ОЦК металлов, каким является твердый β -раствор.

Исследование структуры и текстуры после отжига

Методом дифракции обратно отраженных электронов исследованы структурных изменений в деформированных образцах титановом интерметаллидном сплаве Ti-22Al-25Nb (ВТИ-4) после термообработки. Термообработка включала в себя разную выдержку (15, 30 и 180 мин) при температуре 1010 °С с последующей закалкой в воду. Выбранная температура 1010 °С соответствует двухфазной области $\beta + \alpha_2$. В структуре при этом отсутствуют пластинчатые выделения α_2 -фазы, а также строчечные выделения α_2 -фазы по границам, сдерживающие рост зерна. Доля нерегулярно расположенной глобулярной α_2 -фазы минимальна и составляет не более 5%.

Выбраны две зоны проведения съемки – зона локализации деформации в центре образца и зона вблизи перехода с боковой на торцевую сторону. Центральная область характеризуется максимальными деформациями, но при этом минимальным наклепом, как показали предыдущие исследования. Вторая область верхней части зоны II, образовавшаяся в процессе вытеснения материала на торец и последующей деформации, соответствует максимальному наклепу. По этой причине изменения, вызванные последующим отжигом, должны иметь сильно различающийся характер в этих двух зонах.

Анализ центральной зоны (локализация деформации)

В данной зоне по мере увеличения времени выдержки при 1010 °С размер зоны с пластинчатыми зёрнами ориентацией $\{111\}$ и $\{100\}$ параллельной оси сжатия уменьшается (рис. 6). Механизмом перестройки структуры, вероятно, является собирательная рекристаллизация за счёт зоны прилегающей к застойной зоне. По мере роста выдержки растёт и размер зёрна. Вероятно, что в центральной зоне зародыши рекристаллизованных зёрен не образуются в силу отсутствия достаточной дефектности решетки.

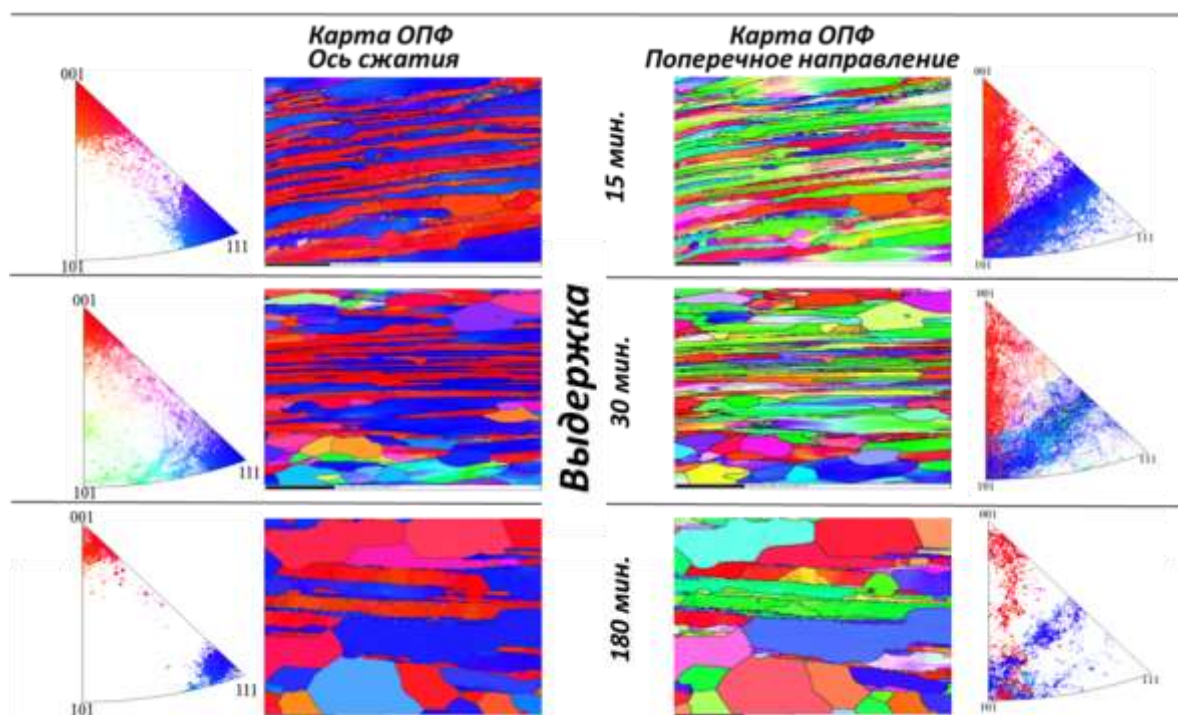


Рис. 6 – Карты обратных полюсных фигур и обратные полюсные фигуры для оси сжатия и поперечной оси для образцов после отжига при 1010 °С с выдержкой 15, 30 и 180 минут. Зона локализации деформации.

С точки зрения перестраивания текстурного состояния доля зёрен с аксиальной текстурой $\{111\}$ и $\{100\}$ параллельной оси сжатия уменьшается, и появляются зёрна произвольной ориентации. В случае 30 минут выдержки зёрен много и они рассеяны по стереографическому треугольнику. При выдержке 180 минут рекристаллизованные зёрна укрупняются и формируют

на стереографическом треугольнике локализованные участки близких ориентаций, соответствующие отдельным зернам.

По данным гистограмм распределения (рис. 7) наблюдается рост доли высокоугловых границ с углом разориентации вблизи 54 градусов с увеличением времени выдержки. Угол в 54 °С соответствует углу между плоскостями $\{111\}$ и $\{100\}$. Также наблюдается значительное уменьшение малоугловых границ.

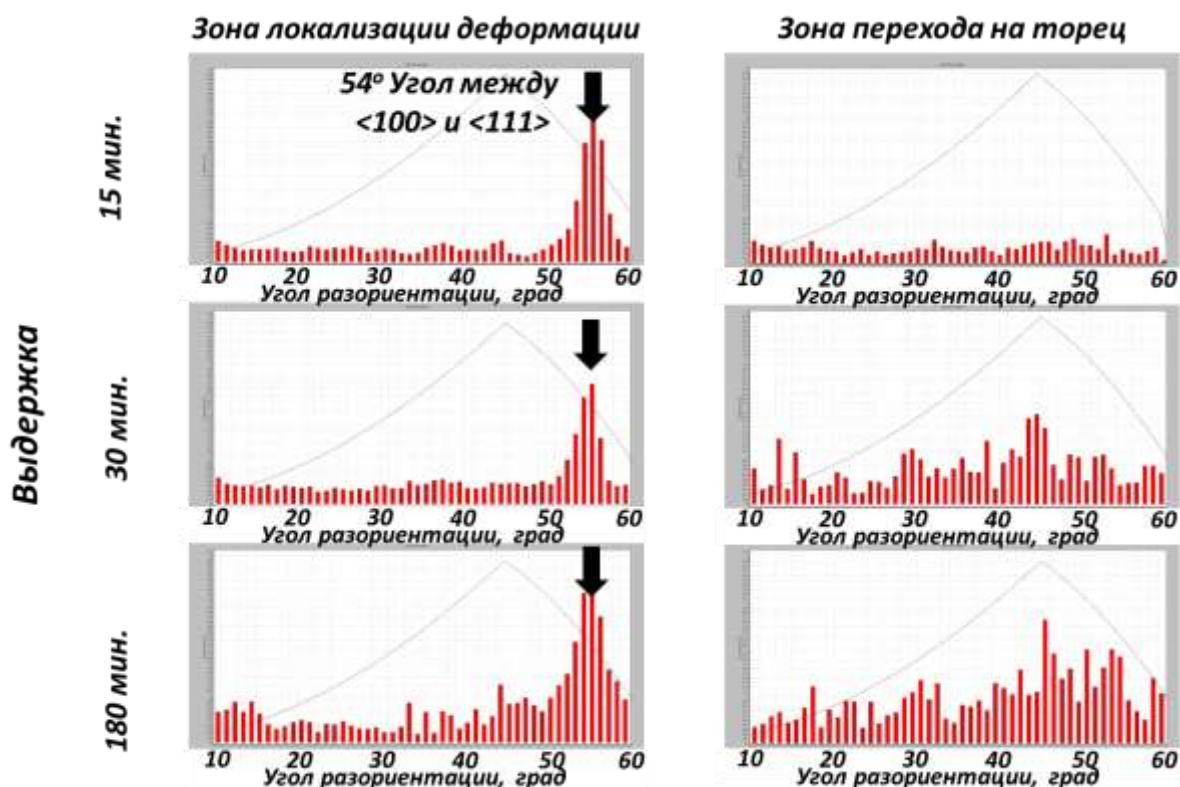


Рис. 7 – Гистограмма разориентации границ зерен образцов после отжига при 1010 °С с выдержкой 15, 30 и 180 минут. Зона локализации деформации и зона перехода с боковой стороны на торец

Данные результаты говорят о прохождении при отжиге процесса возврата в зоне II, что приводит к уменьшению доли субграниц, но не оказывает влияния на высокоугловые границы «языков» деформации. Как следствие, после отжига не наблюдается значительных текстурных изменений в центральной зоне деформации после отжига. Предыдущие исследования показали, что отсутствие движущей силы, необходимой для

рекристаллизации, вызвано крайне низкой плотностью дислокаций после деформации, несмотря на значительные перемещения материала в этой зоне во время деформации. В свою очередь отсутствие дислокаций является следствием процесса динамического возврата как непосредственно во время деформации, так и между концом деформации и закалкой.

Анализ зоны перехода с боковой стороны на торец

В данной зоне при всех выдержках наблюдаются равноосные рекристаллизованные зерна (рис. 8). По мере увеличения времени выдержки размер зерна растет. Механизмом перестройки структуры является собирательная рекристаллизация. Текстурное состояние зерен произвольной ориентации (бестектурное). При укрупнении зерна на стереографическом треугольнике формируются локализованные участки близких ориентаций, соответствующие отдельным зернам, что указывает на отсутствие субструктуры.

По данным гистограмм распределения (рис. 7) наблюдается увеличение доли высокоугловых границ с увеличением времени выдержки. Однако, в отличие от зоны интенсивной деформации, максимум на гистограмме наблюдается при 45 градусах, что соответствует полностью разориентированной структуре. Данный результат говорит о том, что в зоне перехода с боковой стороны исходного образца на торец, фиксируется высокая степень наклепа, позволяющая при последующем отжиге пройти всем стадиям рекристаллизации: полигонизации (уменьшение малоугловых границ), образование зародышей новых зерен на границах и их рост за счет процесса собирательной рекристаллизации.

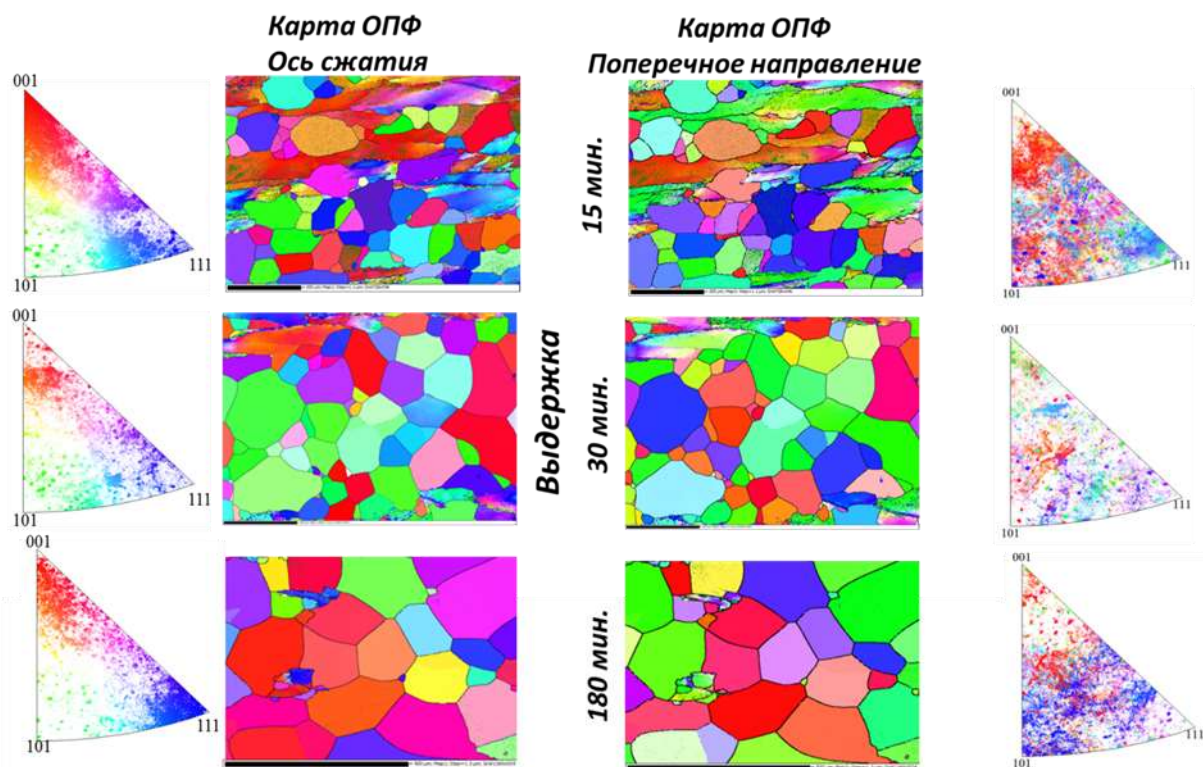


Рис. 8 – Карты обратных полюсных фигур и обратные полюсные фигуры для оси сжатия и поперечной оси для образцов после отжига при 1010 °С с выдержкой 15, 30 и 180 минут. Зона перехода с боковой стороны на торец

Выводы

В работе были исследованы изменения зеренной структуры и кристаллографической текстуры сплава ВТИ-4 в процессе высокоскоростной горячей осадки до 70%, а также в процессе последующего отжига при температуре 1010 °С. По результатам исследований были сделаны следующие заключения:

1. В процессе высокоскоростной горячей осадки при температурах от 850 до 1130 °С формируется аксиальная текстура β -зерна с двумя компонентами $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в плоскости осадки.

2. В зоне локализации деформации во время деформации происходит активный процесс разупрочнения (динамический возврат), что при дальнейшем отжиге не позволяет пройти процессу рекристаллизации. Наблюдается только снижение доли малоугловых границ. Двухкомпонентная

аксиальная текстура $\{100\}$ и $\{111\}$, сформированная в процессе деформации, после отжига остается неизменной.

3. В зоне перехода боковой поверхности образца на торец после деформации фиксируется значительный наклеп. В процессе последующего отжига материал этой зоны проходит все стадии рекристаллизации с формированием бестекстурного состояния, увеличением доли высокоугловых границ.

Работа была выполнена в рамках проекта «Исследование фазовых превращений в жаропрочном титановом интерметаллическом сплаве в условиях динамического нагружения при повышенных температурах» (№18-33-00189 «мол_а»), профинансированного Российским фондом фундаментальных исследований.

Литература

1. Banerjee D., Gogia A. K., Nandi T. K., Joshi V. A. A new ordered orthorhombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy // Acta Metallurgica. 1988. Vol. 36. No. 4. P. 871–882.
2. Каблов Е. Н., Лукин В. И. Интерметаллиды на основе титана и никеля для изделий новой техники // Автоматическая сварка. 2008. № 11. С. 76–82.
3. Каблов Е. Н., Ночовная Н. А., Панин П. В., Алексеев Е. Б., Новак А. В. Исследование структуры и свойств жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана с микродобавками гадолиния // Материаловедение, 2017. № 3. С. 3–10.
4. Lu Z. G., Wu J., Guo R. P., Xu L., Yang R. Hot deformation mechanism and ring rolling behavior of powder metallurgy Ti_2AlNb intermetallics // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2017. Vol.30. P.621–629.

5. Дзунович Д. А., Алексеев Е. Б., Панин П. В., Лукина Е. А., Новак А. В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2. С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.

6. Li A. B., Huang L. J., Meng Q. Y., Geng L., Cui X. P. Hot working of Ti–6Al–3Mo–2Zr–0.3Si alloy with lamellar $\alpha + \beta$ starting structure using processing map // *Materials and Design*. 2009. Vol. 30. P. 1625–1631.

7. Jia J., Yang Y., Xu Y., Xu B., Luo J., Zhang K. Microstructure evolution and dynamic recrystallization behavior of a powder metallurgy Ti-22Al-25Nb alloy during hot compression // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 123. P. 198–206.

8. Lin P., Hao Y., Zhang B., Zhang S., Shen J. Strain rate sensitivity of Ti-22Al-25Nb (at.%) alloy during high temperature deformation // *Materials science & Engineering A*. 2018. Vol. 710. P. 336–342.

9. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Кучеряев В. В., Розененкова В. А., Миронова Н. А., Капитаненко Д. В. Термомеханическое поведение интерметаллидных сплавов систем Ni-Al-Co и Ti-Al-Nb при изотермической деформации // *Письма о материалах*. 2016. № 6. С. 189–194.

10. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Панин П.В., Новак А.В. Технологическая пластичность, структура и фазовый состав опытного титанового орто-сплава, содержащего 13% (по массе) алюминия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. № 12. ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2019). DOI: dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-8-8.

11. Алексеев Е. Б., Ночовная Н. А., Новак А. В., Панин П. В. Деформируемый интерметаллидный титановый ортосплав, легированный иттрием. Часть 2. Исследование влияния термической обработки на микроструктуру и механические свойства катаной плиты // *Труды ВИАМ:*

электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2019). DOI: [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-12-37-45](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-12-37-45).

12. Lin Y. C., Huang J., He D. G., Zhang X. Y., Wu Q., Wang L. H., Chen C., Zhou K. C. Phase transformation and dynamic recrystallization behaviors in a Ti55511 titanium alloy during hot compression // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 795. P. 471–482.

13. Wu Y., Kou H., Wu Z., Tang B., Li J. Dynamic recrystallization and texture evolution of Ti-22Al-25Nb alloy during plane-strain compression // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 749. P. 844–852.

14. Yang J., Wang G., Jiao X., Li Y., Zhang K. Dynamic spheroidisation behavior of the lamellar Ti–22Al–25Nb alloy during hot compression // *Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34. P. 961–967.

15. Lin P., He Z., Yuan S., Shen J., Huang Y., Liang X. Instability of the O-phase in Ti–22Al–25Nb alloy during elevated-temperature deformation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 578. P. 96–102.

16. Zheng Y., Zeng W., Zhao Q., Li D., Ma X., Liang X., Zhang J. Deformation and microstructure evolution above the B2 transus of Ti-22Al-25Nb (at.%) orthorhombic alloy // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 710. P. 164–171.

УДК 543.427.34

Применение электронно-зондового микроанализа для определения локального элементного состава структурных составляющих и исследования диффузионных процессов

Мовенко Д.А., к.т.н.; Медведев П.Н., к.ф.-м.н.; Заяц В.В.

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

Аннотация:

Рассмотрено применение электронно-зондового микроанализа для определения состава кальцийсодержащих неметаллических включений, модифицированных церием; исследования диффузии никеля, алюминия и хрома в жаростойком слое теплозащитного покрытия; диффузии алюминия, ниобия и кремния на границе волокно–матрица в композиционном материале.

Ключевые слова:

электронно-зондовый микроанализ, неметаллические включения, теплозащитное покрытие, металлический композиционный материал.

Введение

Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) представляет собой метод химического анализа небольшой области твердотельного образца, в которой сфокусированным пучком электронов возбуждается рентгеновское излучение. Как дополнение к оптической микроскопии и рентгеновской дифракции ЭЗМА обеспечивает информацию об элементном составе, которая способствует идентификации материалов. С применением ЭЗМА можно определять диффузионные профили элементов [1–3]. Принцип метода ЭЗМА заключается в том, что электронный зонд диаметром ≈ 100 нм используется для получения рентгеновских лучей из определенной области полированного образца с последующим определением интенсивности характеристического рентгеновского излучения. Обычно точность анализа составляет $\pm 0,1$ %.

Для электронно-зондового микроанализа можно использовать как энергодисперсионный спектрометр (ЭДС), который сортирует фотоны по их энергии, так и спектрометр, использующий принцип разделения рентгеновского излучения по длинам волн (ВДС). ЭДС прост и удобен в использовании, позволяет быстро проводить качественный и количественный анализ состава образца, выполнять картирование одновременно всех элементов в образце, с его помощью легко автоматизировать рутинные операции микроанализа (поиск частиц, микровключений и др.).

Программное обеспечение для работы с рентгеновскими детекторами (INCA, Aztec и т.д.) позволяет проводить анализ в точке или области, а также набирать спектры по линии с заданным шагом и составлять карты распределения элементов. Пространственное распределение отдельных элементов, записанное в виде линейных профилей или двумерных карт, представляется в виде «ложной» цветовой шкалы для отображения содержания этих элементов. Картирование позволяет проводить непрерывный сбор информации по всем элементам в каждой точке заданной

области изображения. Основное преимущество такого способа анализа состоит в том, что требуется минимальное количество исходной информации о составе образца, поскольку собирается полная информация о спектрах рентгеновского излучения. Это обеспечивает высокую гибкость при последующей обработке данных. Результаты картирования можно просматривать и обрабатывать различными способами в процессе набора или после него, а именно, получить спектры отдельных точек или областей, по которым позже произвести количественные расчеты, построить карты распределения элементов по площади или по линии [4]. Карты подвержены влиянию статистических «шумов» из-за короткого отрезка времени набора на пиксель, которое получается из ограниченного общего. Но если интенсивность рентгеновской линии изобразить графически при сканировании пучка вдоль определенного отрезка (линейное сканирование), то можно получить результат с гораздо меньшим фоновым излучением за значительно более короткое время.

Таким образом, применение электронно-зондового микроанализа позволяет получать информацию об элементном составе отдельных структурных составляющих с локальностью анализа не более 2 мкм, а также изучать диффузионные процессы. Ниже рассмотрены варианты применения метода для отдельных металлургических задач: анализ состава неметаллических включений, изучение взаимной диффузии элементов в сплаве с нанесенным покрытием и на межфазной границе в композиционном материале.

Материалы и методы исследования

Для определения элементного состава кальцийсодержащих неметаллических включений, модифицированных церием, изучали экспериментальные образцы металла, полученного плавлением технически чистого железа в вакуумной печи сопротивления с последующим раскислением алюминием, кальцием и легированием церием.

Для изучения диффузии элементов в жаростойких слоях теплозащитного покрытия выбран сплав ЖС32 с нанесенным методом ионно-плазменного напыления жаростойким слоем на основе алюминия, никеля, иттрия (слой 1) и на основе никеля, хрома, алюминия, тантала, рения, иттрия, гафния (слой 2). Исследованы образцы после вакуумного отжига при 1050°C в течение 3 ч и после испытаний на изотермическую жаростойкость при 1200°C в течение 100 ч.

В металлическом композиционном материале на основе ниобия и кремния с монокристаллическими волокнами Al_2O_3 , полученном методом искрового плазменного спекания, изучали диффузию элементов на границе волокно-матрица.

Определение локального элементного состава материала выбранных для исследования образцов выполнено методом электронно-зондового микроанализа на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA10, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max. Обработка данных выполнена в программе Aztec 2.3.

Результаты и их обсуждение

Анализ кальцийсодержащих неметаллических включений, модифицированных церием.

Трубопроводы в процессе эксплуатации подвергаются различным видам коррозии [5, 6]. Известно, что коррозионная стойкость трубной стали существенно зависит от состава и количества неметаллических включений. Были обнаружены включения на основе алюминатов кальция и сульфидов кальция и/или марганца, высокое содержание которых (более 2-х шт/мм²) ускоряет локальную коррозию стали [7]. Влияние кальцийсодержащих неметаллических включений на коррозионную стойкость стали можно описать с помощью следующих трех механизмов: создание растягивающих напряжений в металле вследствие разности коэффициентов линейного теплового расширения включений и железной матрицы; гидратация

включений при взаимодействии с водной средой с последующим образованием зоны растягивающих напряжений [8]; и электрохимический механизм, где включения играют роль гетерогенных поверхностных областей, подвергающихся разрушению под воздействием активирующих ионов Cl^- , Br^- , I^- и F^- . В данном случае рассмотрен гидратационный механизм кальцийсодержащих включений и способ пассивации вызываемой ими коррозии при взаимодействии включений с водой.

Кальцийсодержащие включения образуются в стали в процессе ковшовой обработки. Раскисление стали кальцийсодержащими компонентами активно внедрялось с целью снижения содержания серы, повышения ударной вязкости и других эксплуатационных свойств металла. Микролегирование стали редкоземельными металлами (РЗМ) может быть использовано для снижения вредного влияния кальцийсодержащих неметаллических включений на качество стали [9]. Церий обладает высоким сродством к кислороду и сере, и легко образует с ними оксиды и сульфиды. Церий взаимодействует с растворенным в металле кислородом и взвешенными в металле включениями. Качество стали определяется во многом содержанием вредных примесей, в том числе кислорода и серы, поэтому эксперименты с добавками церия зачастую сводятся к связыванию его в оксиды и сульфиды. Альтернативой может быть использование церия в качестве модификатора кальцийсодержащих неметаллических включений. Для блокирования вредного воздействия таких включений на их поверхности можно создать защитную оболочку из химических соединений церия, препятствующую гидратации включений. Согласно [10] оксиды церия CeO_2 и Ce_2O_3 не образуют гидратов при взаимодействии с водой, в то время, как сульфиды церия CeS и Ce_2S_3 могут активно взаимодействовать с водой с образованием $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, для блокирования вредного воздействия кальцийсодержащих неметаллических включений вокруг них можно создать защитную оболочку из оксидов церия. Сродство церия к

кислороду больше, чем к сере. Попав в расплав, церий будет сначала связываться в оксиды, а затем в сульфиды. Состав включений церия зависит от содержания в металле кислорода и серы на момент отдачи.

Чтобы исключить дополнительные факторы, которые могут повлиять на структуру и свойства кальцийсодержащих неметаллических включений, металл для экспериментов был изготовлен в виде литой заготовки без термической обработки и обработки давлением. После плавления железа и стабилизации температуры последовательно вводили алюминий, кальций и церий. Полированные шлифы готовили в условиях, исключающих контакт поверхности образцов с водой, чтобы предотвратить преждевременную гидратацию кальцийсодержащих неметаллических включений. Для травления использовали водные растворы различного состава: NaCl (0,9%), KCl (0,3%) и деионизированную воду чистотой 99,99999%. Время травления составляло 2-5 мин. Однако исследования показывают, что кальцийсодержащие включения активируются в любой водной среде, что указывает на химический (гидратационный) характер процесса.

На рис. 1а приведено изображение неметаллических включений, состоящих из алюминатов кальция, покрытых сплошной оболочкой из оксида церия. Эта структура была достигнута путем обработки металла после раскисления алюминием и кальцием. При одновременной добавке алюминия, кальция и церия в металле образуются конгломераты, которые не имеют защитной оболочки (рис. 1б). Результаты количественного элементного анализа (табл. 1) подтверждают тот факт, что при последовательном добавлении алюминия, кальция и церия в расплав образуется непрерывная защитная оболочка оксида церия на алюминатах кальция.

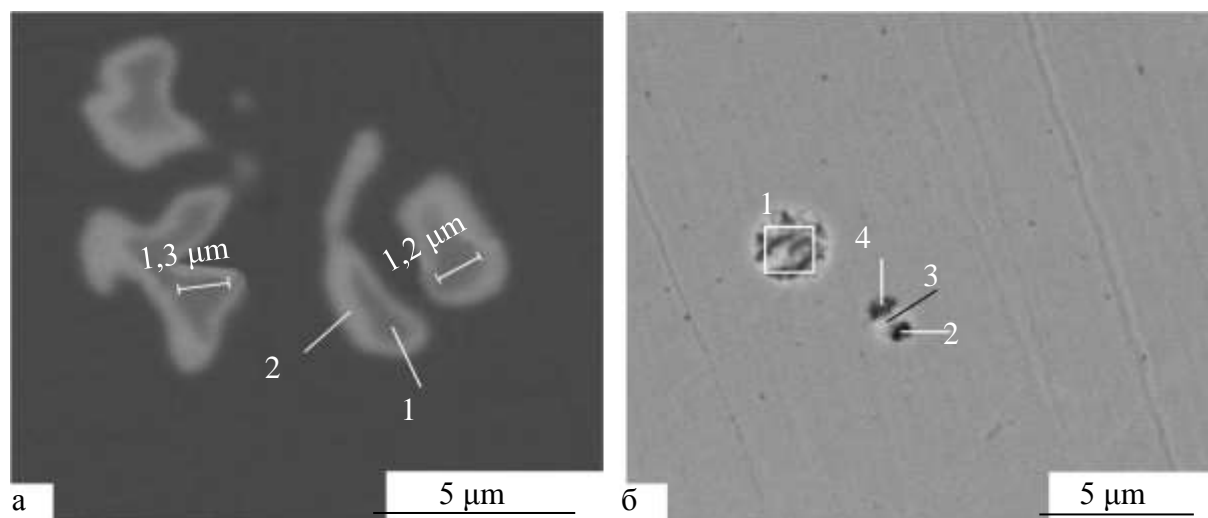


Рис. 1 – Кальцийсодержащие неметаллические включения, окруженные оболочкой из оксида церия (а); конгломераты на основе алюминия, кальция, церия

Таблица 1

Элементный состав неметаллических включений, ат. %

Место измерения	Al	Ca	O	S	Ce	Fe*
Рис. 1а						
1	31	13	40	2	5	9
2	1	1	39	1	41	17
Рис. 1б						
1	24	1	28	11	19	17
2	3	13	4	18	5	57
3	13	13	19	26	15	14
4	29	4	39	7	12	9

*присутствие железа обусловлено локальностью анализа (~1 мкм)

Диффузия в жаростойком слое ТЗП.

В настоящее время наиболее перспективная конструкция теплозащитного покрытия (ТЗП) предполагает наличие внешнего керамического слоя, обеспечивающего теплозащитный эффект, и внутреннего жаростойкого слоя, обеспечивающего сцепление внешнего слоя с подложкой и защиту поверхности сплава от высокотемпературного окисления [11, 12].

На рис. 2 показано распределение элементов в жаростойком слое образцов после отжига (рис. 2а) и после испытаний на изотермическую жаростойкость (рис. 2б), полученное в результате накопления профиля по линии, проведенной от границы с керамическим слоем до подложки ЖС32.

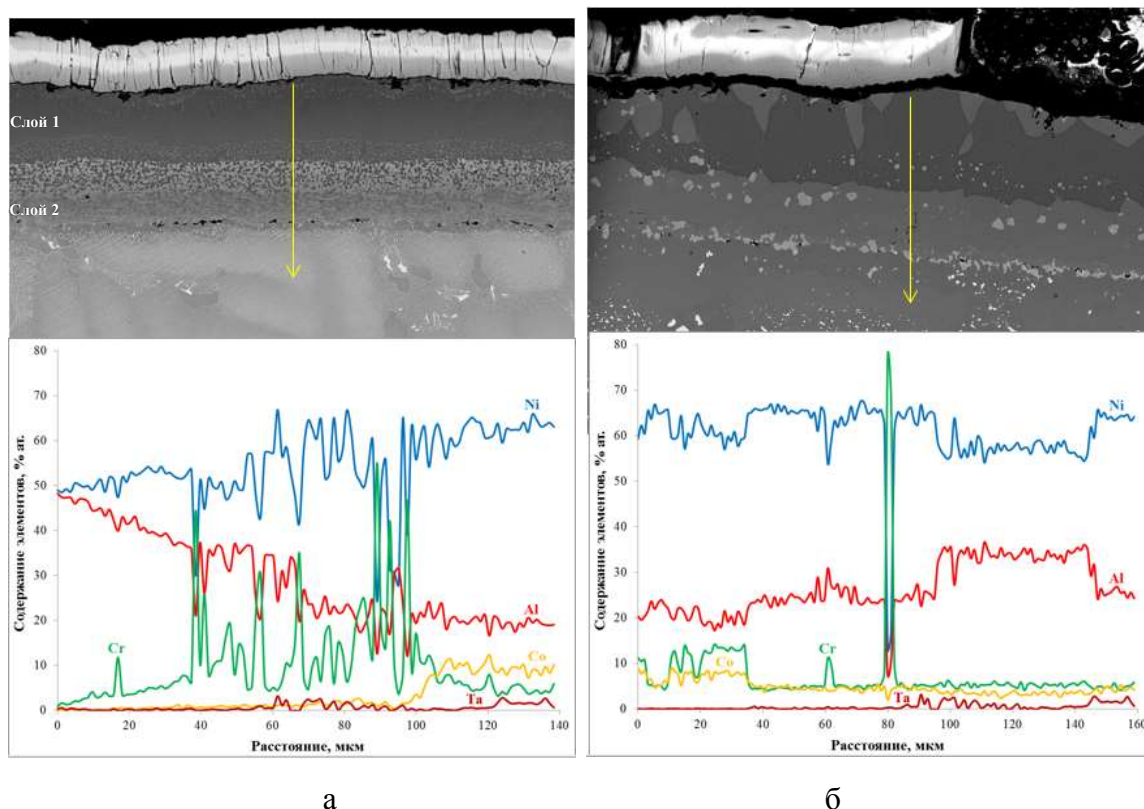


Рис. 2 – Профиль элементного состава по линии, проведенной от верхней границы жаростойкого слоя до подложки из сплава ЖС32 в образцах: после вакуумного отжига (а); после испытаний на изотермическую жаростойкость (б)

Из данных рис. 2а видно, что вследствие взаимной диффузии слоёв 1, 2 и сплава-подложки ЖС32, вызванной высокотемпературным отжигом, в жаростойком слое покрытия формируются зоны взаимодействия компонентов слоя и материала-подложки. В жаростойком слое содержание алюминия плавно снижается и выходит на плато на участке, соответствующем материалу подложки. Отмечены колебания содержания алюминия на участке, соответствующем зоне взаимодействия слоя 1 со слоем 2, вызванные присутствием там частиц на основе α -фазы, а также пик на участке, соответствующем границе слоя 2 с ЖС32, где наблюдаются скопления оксидов на основе алюминия. Содержание никеля, в свою очередь, возрастает при приближении к ЖС32. Колебания в содержании алюминия и никеля синхронны, что связано с присутствием этих элементов в фазах β и γ' соответственно. На графике изменения содержания хрома можно отметить два максимума – на участке, соответствующем зоне взаимодействия слоя 1 со слоем 2, а также на участке, соответствующем слою 2. Также наблюдаются высокие пики, отвечающие присутствию частиц на основе α -фазы. Пики на кривых изменения содержания хрома и никеля зеркально противоположны. Содержание кобальта резко возрастает в зоне взаимодействия слоя 2 с ЖС32.

После испытаний на изотермическую жаростойкость (рис. 2б) в структуре покрытия отмечено, что изменение содержания алюминия и никеля носит ступенчатый характер. В верхней части жаростойкого слоя графики изменения содержания алюминия и никеля взаимно противоположны, что объясняется присутствием этих элементов в β -зернах и γ' -матрице соответственно. Далее содержание алюминия снижается. Содержание никеля, наоборот, повышается и выходит на один уровень за исключением нижнего участка зоны взаимодействия жаростойкого слоя с ЖС32, где наблюдается небольшой провал по содержанию никеля. Содержание хрома держится на одном уровне, за исключением пиков, соответствующих присутствию частиц на основе α -фазы. И на участке

провала по содержанию никеля содержание хрома, напротив, увеличивается, что свидетельствует о повышенной его концентрации в этой области γ' -фазы.

Таким образом, операция вакуумного отжига при 1050°C в течение 3 ч. активирует процесс взаимной диффузии элементов покрытия и сплава ЖС32 и, как следствие, в структуре покрытия и материала-подложки формируются зоны взаимодействия этих компонентов. Градиенты концентраций никеля, алюминия и хрома по глубине жаростойкого слоя свидетельствуют о высокой диффузионной активности этих элементов, а также о незавершенности диффузионных процессов.

Отмечено также, что высокотемпературная выдержка в процессе испытания при 1200°C в течение 100 ч. приводит к потере жаростойким слоем пластовой структуры из-за усиления диффузионных процессов. Изменяются форма и размер структурных составляющих на основе β - и α -фазы. В жаростойком слое образуется непрерывная матрица на основе γ' -фазы, а её элементный состав непостоянен по толщине слоя. Выравнивание концентраций никеля, алюминия, хрома по глубине жаростойкого слоя свидетельствует о полном протекании диффузионных процессов.

Диффузия на границе волокно-матрица.

Система «Nb – монокристаллическое волокно α -Al₂O₃» считается перспективной при создании суперсплавов, работоспособных при высоких рабочих температурах [13–15]. Сдерживающим фактором для широкого применения материалов такой системы является их склонность к окислению как при рабочих, так и при более низких температурах. К недостаткам можно также отнести несоответствие коэффициентов линейного теплового расширения волокна и матрицы и химическое взаимодействие на границе «волокно-матрица». В качестве армирующего наполнителя выбраны монокристаллические волокна α -Al₂O₃, так как они обладают высокой окислительной стойкостью и высокой прочностью при температурах, близких к температуре плавления волокон (2053 °C).

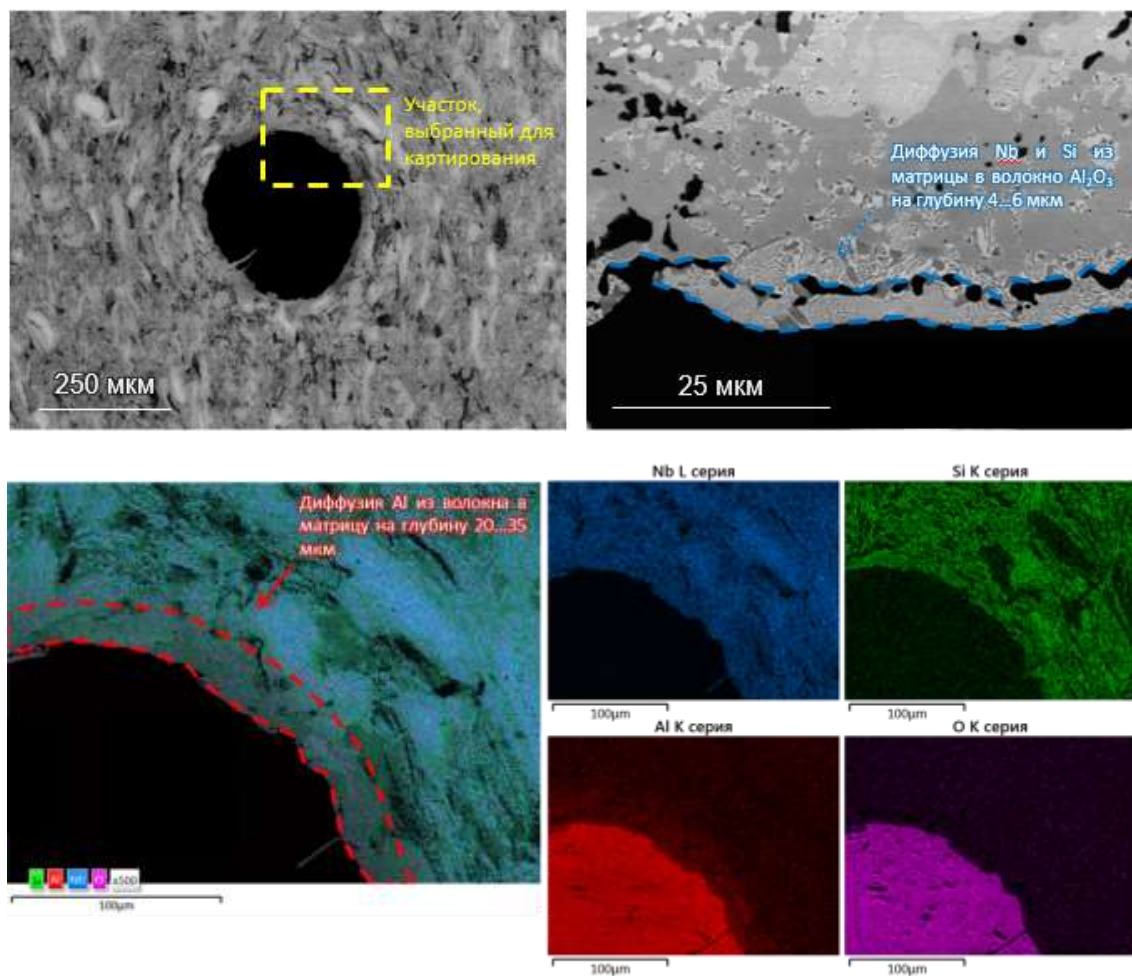


Рис. 3 – Микроструктура композита на основе Nb, армированного монокристаллическими волокнами α - Al_2O_3 . Карты распределения элементов

На рис. 3 приведены изображения участка образца с волокном и карты элементов – ниобия, кремния, алюминия и кислорода. Структура матрицы представлена твердым раствором на основе ниобия и силицидами ниобия. Видно, что в процессе спекания произошла взаимная диффузия элементов в приграничной зоне с образованием «сильной» связи между матрицей и волокном. Ширина зоны взаимодействия составляет 25...40 мкм. При этом из матрицы в волокно диффундируют ниобий и кремний на глубину 3...6 мкм, а из волокна в матрицу – алюминий на глубину 22...34 мкм. Диффузия элементов на границе «матрица-волокно» приводит к изменению структуры

и фазового состава в приграничной зоне. Таким образом, поверхность волокна деградирует под воздействием ниобия и кремния. При этом вне пределов зоны взаимодействия монокристаллическая структура осталась неизменной. Деградация упрочняющей фазы – Al_2O_3 – приводит к снижению эффекта упрочнения композиционного материала волокнами.

Заключение

1. Локальный элементный анализ неметаллических включений показал, что при последовательной добавке алюминия, кальция и церия в расплав на алюминатах кальция образуется непрерывная защитная оболочка из оксида церия, которая защищает кальцийсодержащие неметаллические включения от взаимодействия с водой и гидратации. В этом случае металл эффективно противостоит локальной коррозии.

2. Накопление профиля элементного состава по линии показало, что в результате вакуумного отжига в структуре жаростойкого слоя и материала-подложки формируются зоны взаимодействия этих компонентов вследствие взаимной диффузии никеля, алюминия и хрома. Жаростойкие испытания усиливают диффузию этих элементов. Наблюдается выравнивание концентраций никеля, алюминия, хрома по глубине жаростойкого слоя.

3. Картирование показало, что вследствие взаимной диффузии на границе «волокно Al_2O_3 – Nb-Si-Ti матрица» формируется зона их взаимодействия. Диффузия алюминия из волокна в матрицу выражена в большей степени, чем диффузия ниобия и кремния из матрицы в волокно.

Литература

1. С.Дж.Б. Рид. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии // М. Техносфера. 2008. 232 с.
2. X. Llovet. Microscopy | Electron probe microanalysis. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition) // Elsevier Ltd. 2019. P. 30-38.
3. R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. Chapter 5 - Characterization and Analysis. Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition). // Elsevier Ltd. 2014. P. 159-250.
4. К.Б. Калмыков, Н. Е. Дмитриева. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ неорганических материалов (на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP). Методическое пособие для студентов Химического ф-та МГУ. Электронная публикация. 2017. 58 с. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kalmykov-dmitrijeva-sem2017.pdf>.
5. А.М. Коган, Е.В. Николаев, А.В. Голубев, А.Б. Лаптев, Д.А. Мовенко. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде // Труды ВИАМ. 2019. № 6 (78). С. 84-94.
6. А.Б. Лаптев, Д.А. Мовенко. Исследование причин коррозионного разрушения медных трубок системы холодоснабжения // Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 3 (81). С. 29-35.
7. Р.Ж. Ахияров, А.Б. Лаптев, Д.А. Мовенко, Н.А. Белова. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки // Нефтяное хозяйство. 2016. № 1. С. 118-121.

8. Г.И. Котельников, Д.А. Мовенко, А.В. Павлов, С.А. Мотренко. Модель распределения растягивающих и сжимающих напряжений в металле вокруг кальцийсодержащих неметаллических включений в водных средах // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 3. С. 10-16.

9. Д.А. Мовенко, Г.И. Котельников, А.В. Павлов, О.А. Быщенко. Влияние режимов микролегирования стали рзм на коррозионную активность неметаллических включений // Металлы. 2015. № 6. С. 25-31.

10. Д.А. Мовенко, Г.И. Котельников, А.Е. Семин, М.С. Кузнецов, Т.В. Лешина. Совершенствование режимов обработки трубной стали церием // Электрометаллургия. 2012. № 8. С. 7-12.

11. Д.А. Мовенко, П.Н. Медведев, А.А. Смирнов. Исследование изменения структуры теплозащитного покрытия после испытаний на жаростойкость // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). С. 64-73.

12. Д.А. Мовенко, П.Н. Медведев. Изменение структуры при окислении соединительных слоев теплозащитных покрытий mcraly (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 10 (82). С. 50-60.

13. Б.В. Щетанов, И.Ю. Ефимочкин, С.В. Паэгле, Ф.Н. Карачевцев. Исследование высокотемпературной прочности in-situ-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3 (42). С. 53-59.

14. Б.В. Щетанов, И.Ю. Ефимочкин, В.В. Мурашёва, Т.М. Щеглова. Исследование NbSi-композитов, армированных монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ с барьерным покрытием и без него // Материаловедение. 2015. № 9. С. 48-53.

15. Б.В. Щетанов, И.Ю. Ефимочкин, Р.С. Купцов, Р.М. Дворецков.
Исследование межфазных границ в КМ с Nb матрицей, армированной
монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ с W защитным покрытием //
Технология машиностроения. 2017. № 4. С. 5-10.

УДК 621.74.011

Моделирование жидкотекучести при литье сплавов АК7 и МЛ5 в форму из графита

Баженов В.Е.¹, к.т.н.; Петрова А.В.¹; Рижский А.А.¹;

Целовальник Ю.В.¹; Санников А.В.¹, к.т.н.;

Белов В.Д.¹, д.т.н.

v.e.bagenov@gmail.com;
petrova_an_v@mail.ru;
andregeriko@gmail.com;
444ura444@gmail.com;
sannikov.ltm@mail.ru;
vdbelov@mail.ru

¹НИТУ «МИСИС»

Аннотация:

Для моделирования вероятности образования недоливов необходимо знать величину критической доли твёрдой фазы, при которой прекращается течение расплава в форме. Настоящая работа посвящена определению этого параметра для перспективной технологии литья в графитовые формы.

Ключевые слова:

моделирование жидкотекучести, ProCast, спиральная проба, критическая доля твердой фазы.

Введение

Литье сплавов в формы из графита, является перспективной технологией, поскольку позволяет обеспечить скорость охлаждения почти вдвое выше, чем при традиционном литье в стальные формы [1]. Отливки из сплавов на основе многих металлов могут быть изготовлены с использованием форм из графита [2–5]. Известно, что графит является твёрдой смазкой, и поэтому для литья в графитовую форму не требуются использования красок [5].

Высокая скорость охлаждения способствует повышенному риску образования недоливов. Прогнозирование образования недоливов с помощью компьютерного моделирования процесса литья является важной проблемой. Чтобы обеспечить близость между результатами реального процесса литья и результатами моделирования, необходимо знать теплофизические свойства материалов, коэффициент теплопередачи (interfacial heat transfer coefficient – ИНТС) между отливкой и формой, а также критическую долю твердой фазы, при которой течение расплава в форме прекращается [6–8]. В работе [1] была найдена температурная зависимость ИНТС между сплавом АК7 и графитовой формой, которая была использована в настоящей работе. Одним из способов определения критической доли твердой фазы является заливка спиральной пробы на жидкотекучесть [9, 10]. Для этого производят сопоставление длин залитых спиральных проб с длинами спиральных проб по результатам моделирования при различных значениях критической доли твёрдой фазы. При верном значении критической доли твёрдой фазы длина залитой спирали будет совпадать с длиной спирали по результатам моделирования. Именно этот способ был использован в настоящей работе для определения критической доли твёрдой фазы при литье сплавов АК7 и МЛ15 в графитовые формы.

Методика проведения исследования

В качестве шихтовых материалов использовали готовый сплав АК7 ГОСТ 1583-93. Для приготовления сплава МЛ5 использовали алюминий А99, магний Мг90, цинк Ц0 и лигатуру Al-12 мас. % Mn. Расплавы готовили в индукционной печи. Сплав АК7 плавил в графито-шамотном тигле, а сплав МЛ5 в стальном. Состав сплавов представлен в таблице 1. Содержание алюминия в сплаве МЛ5 немного выше, чем по ГОСТ 2856-79, но это различие незначительно.

Таблица 1

Содержание элементов в сплаве

Сплав	Основные компоненты, % мас.				
	Al	Mg	Si	Zn	Mn
АК7	Ост.	0,27	7,45	-	-
МЛ5	9,18	Ост.	-	0,76	0,46

Для определения жидкотекучести была использована спиральная проба. Форма для заливки спиральной пробы была изготовлена из графитовых блоков марки ГМЗ (ТУ 48-4802-86-97). Сечение канала спиральной пробы составляло 15x15 мм. Заливочная чаша была изготовлена из холодно-твердеющей смеси (ХТС) на фурановом связующем. Перед заливкой в чашу был установлен деревянный стопор. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Моделирование заливки спиральной пробы на жидкотекучесть проводили в программе ProCast 2018. Источники, из которых были взяты теплофизические свойства материалов и коэффициенты теплопередачи (ИНТС), использованные при моделировании, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Теплофизические свойства материалов и коэффициенты теплопередачи

Теплофизические свойства		Коэффициент теплопередачи	
Материал	Значение	Материал	Значение
Сплав АК7	*	Сплав АК7/Графит	[1]
Сплав МЛ5	*	Сплав МЛ5/Графит	[1]
Графит (МПГ-6)	[11]	Сплав АК7/ХТС	[14]
ХТС	[12]	Сплав МЛ5/ХТС	[15]
Деревянный стопор	[13]	Сплав/Деревянный стопор	500 Вт/м ² К

*Были рассчитаны с использованием термодинамической базы данных CompuTherm LLC в ProCast 2018.

Результаты и их обсуждение

Для каждого сплава жидкотекучесть была определена около десяти раз при разных температурах заливки в диапазоне от 670 до 810 °С. На основании экспериментальных данных были найдены линейные зависимости длины спиральной пробы залитой в графитовую форму от температуры заливки. Длина спирали из сплава АК7 при температуре 670 и 810 °С составила 598 и 890 мм соответственно. Несколько меньшие длины спиралей были получены для сплава МЛ5. При температуре литья 670 и 810 °С длина спирали составила 441 и 645 мм соответственно.

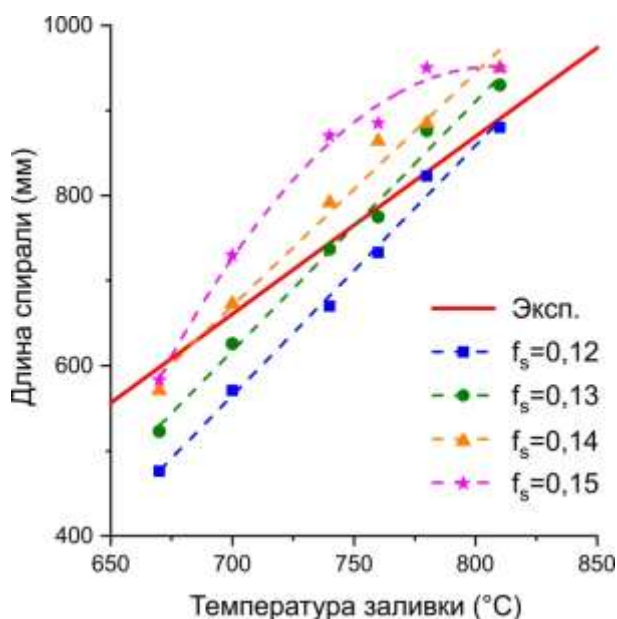


Рис. 1 – Экспериментальная и полученная по результатам моделирования длина спирали при заливке сплава АК7 в форму из графита. Результаты моделирования представлены при различных значениях критической доли твердой фазы (f_s)

На рис. 1 представлено сравнение экспериментальной длины спиралей при заливке сплава АК7 в форму из графита с результатами моделирования при критической доле твердой фазы, изменяющейся в диапазоне от 0,12 до 0,15. Для указанного интервала значений критической доли твердой фазы наблюдается наилучшее совпадение с экспериментальными длинами. Можно видеть, что при температуре заливки 670 °С наилучшее соответствие между экспериментальной и полученной по результатам моделирования длиной спирали достигается при критической доле твердой фазы = 0,15. При более высокой температуре заливки (810°С) критическая доля твердой фазы составляет = 0,12.

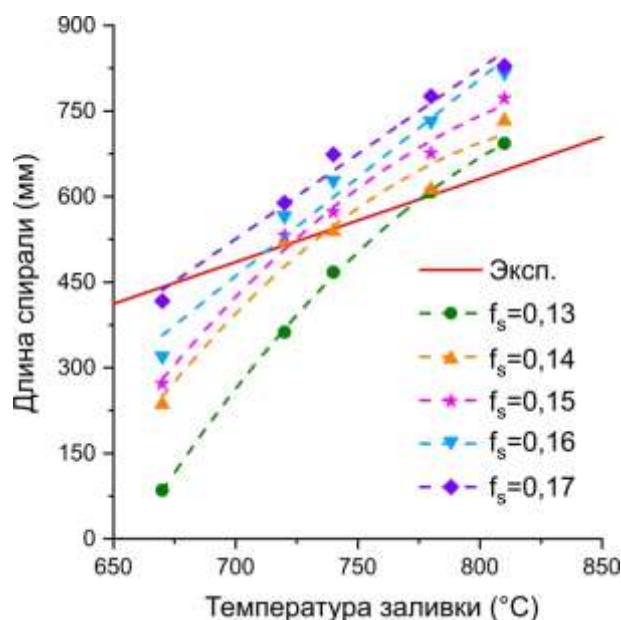


Рис. 2 – Экспериментальная и полученная по результатам моделирования длина спирали при заливке сплава МЛ5 в форму из графита. Результаты моделирования представлены при различных значениях критической доли твердой фазы (f_s)

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальной длины спирали при заливке сплава МЛ5 в графитовую форму с результатами моделирования при различных значениях критической доли твердой фазы. Критическая доля твердой фазы представлена в диапазоне от 0,13 до 0,17. Можно видеть, что при температуре заливки 670 °С наилучшее соответствие между экспериментальной и полученной по результатам моделирования длиной

спирали достигается при критической доле твердой фазы $= 0,17$. При температуре заливки $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ критическая доля твердой фазы составляет $= 0,13$.

С одной стороны, полученные результаты показывают, что критическая доля твердой фазы зависит от температуры заливки. Для сплава АК7 и магниевого сплава МЛ5 критическая доля твердой фазы больше для меньшей температуры заливки. С другой стороны полученные результаты требуют более строгой проверки в связи с тем, что при проведении экспериментов наблюдался большой разброс значений экспериментальных точек.

Выводы

Длина спирали при заливке алюминиевого сплава АК7 при температуре 670 и $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ в графитовую форму для определения жидкотекучести, составила 598 и 890 мм соответственно. Жидкотекучесть для сплава МЛ5 для аналогичных условий заливки при температуре 670 и $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила 441 и 645 мм соответственно.

При заливке сплава АК7 в графитовую форму критическая доля твердой фазы составила $0,12-0,15$. Примерно такие же значения критической доли твердой фазы были получены для сплава МЛ5 ($0,13-0,17$).

Литература

1. Баженов В.Е., Целовальник Ю.В., Колтыгин А.В., Белов В.Д. Определение коэффициента теплопередачи на границе металл-форма при литье алюминиевого сплава АК7ч в формы из стали и графита. В сб.: Сб. докладов XI международного конгресса «Цветные металлы и минералы» (16 сент.–20 сент. 2019 г.), 2019. С. 399–407.
2. O'Connor S. Titanium rammed graphite castings // Adv. Mater. Process. 2008. Vol. 16. No. 6. P. 29–31.

3. O'Connor S. Titanium rammed graphite castings for military applications // AMMTIAC Quart. 2007. Vol. 2. P. 3–7.
4. Jia L., Xu D., Li M., Guo J., Fu H. Casting defects of Ti–6Al–4V alloy in vertical centrifugal casting processes with graphite molds // Met. Mater. Int. 2012. Vol. 18. P. 55–61.
5. Chen W.C., Teng F.Y., Hung C.C. Characterization of Ni–Cr alloys using different casting techniques and molds // Mater. Sci. Eng. C. 2014. Vol. 35. P. 231–238.
6. Mbuya T.O. Element effects on the fluidity of cast Al-Si alloys // Trans. Am. Foundry Soc. 2006. Vol. 114. P. 163–238.
7. Di Sabatino M., Arnberg L. A Review on the Fluidity of Al Based Alloys // Metall. Sci. Technol. 2004. Vol. 22. P. 9–15.
8. Ravi K.R., Pillai R.M., Amaranathan K.R., Pai B.C., Chakraborty M. Fluidity of aluminum alloys and composites: A review // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 456. P. 201–210.
9. Di Sabatino M., Arnberg L., Bonollo F. Simulation of fluidity in Al-Si alloys // Metall. Sci. Technol. 2005. Vol. 23. P. 3–10.
10. Jakumeit J., Subasic E., Bünck M. Prediction of Misruns in Thin Wall Castings Using Computational Simulation. In: Tiryakioğlu M, Campbell J, Byczynski G, editors. Proceedings of the Shape Casting: 5th International Symposium (2014 Feb 16–20). San Diego, CA: John Wiley & Sons Inc., 2014. P. 253–260.
11. Zhmurikov E.I., Savchenko I.V., Stankus S.V., Yatsuk O.S., Tecchio L.B.. Measurements of the thermophysical properties of graphite composites for a neutron target converter // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2012. Vol. 674. P. 79–84.
12. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A., Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould

casting process using an optimised inverse analysis // Appl. Therm. Eng. 2015. Vol. 78. P. 682–694.

13. Goss W.P., Miller R.G. Thermal properties of wood and wood products. In: Proceedings of thermal performance of the exterior envelopes of buildings. Vol. 193–203. Atlanta: ASHRAE, 1992. P. 193–203.

14. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение величины коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава АК7ч (А356) и формой из холоднотвердеющей смеси // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2016. № 5, С. 42–51.

15. Баженов В.Е., Петрова А.В., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава МЛ5 (AZ91) и формой из холоднотвердеющей смеси // Цветные металлы. 2017. № 8, С. 89–96.

УДК 539.3

**Теоретическое и экспериментальное изучение особенностей
деформационного поведения сплавов с памятью формы
на макромеханическом уровне**

Тихомирова К.А. ¹, к.ф.-м.н.

tikhomirova.k@icmm.ru

¹*Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Аннотация:

Доклад посвящен разработке макро-феноменологической модели для сплавов с памятью формы, ее экспериментальной идентификации и верификации, а также апробации на решении ряда задач.

Ключевые слова:

сплавы с памятью формы, феноменологическая модель, эксперимент, фазовые и структурные деформации.

Введение

История изучения сплавов с памятью формы насчитывает уже более 70 лет, однако интерес к данной тематике все возрастает. Это объясняется тем, что макромеханические эффекты, проявляемые СПФ в связи с мартенситными превращениями, а также биосовместимость некоторых из этих сплавов обусловили их широкое применение в различных областях промышленности и в медицине. В последние десятилетия было создано большое число математических моделей для описания механического поведения СПФ (см., например, обзоры [1, 2]), которые условно можно разделить на микроструктурные (физические) и макро-феноменологические. Микроструктурные модели позволяют описывать деформационное поведение СПФ в различных термосиловых режимах, однако алгоритмическая сложность численной реализации таких моделей, а также большое число требующих экспериментального определения материальных функций и констант затрудняет их использование для решения прикладных задач. В настоящее время проблема разработки феноменологических моделей, пригодных для расчета напряженно-деформированного состояния конструкций из СПФ, является одной из ключевых в данной области исследования. Общим недостатком всех феноменологических моделей по сравнению с физическими является их неспособность описать сразу весь спектр макромеханических явлений, связанных с переходными процессами в СПФ (они обычно описывают только один или несколько конкретных эффектов). Помимо этого, большинство таких моделей часто не учитывает влияние предшествующей истории деформирования на последующие фазовые и структурные превращения, которое, как свидетельствуют экспериментальные данные, часто оказывается весьма значительным. Разделение деформации ориентированного мартенсита на фазовую и структурную составляющие, используемое во всех известных феноменологических моделях, ставит под вопрос корректность учета

взаимного влияния этих двух составляющих деформации. Таким образом, несмотря на множество имеющихся в литературе моделей, вопрос создания простых, но обладающих высокой описательной способностью феноменологических моделей остается актуальным. Целью настоящего исследования является создание феноменологической модели, отвечающей следующим требованиям: 1) способность описать с единых позиций основные макромеханические эффекты, обусловленные фазовыми и структурными превращениями в СПФ; 2) возможность учитывать влияние истории деформирования на процессы последующих превращений; 3) возможность осуществлять единообразный учет фазовой и структурной составляющих деформации как связанных с образованием ориентированного мартенсита; 4) простота численной реализации модели и экспериментальной идентификации ее параметров.

Для достижения поставленной цели было выполнено экспериментальное исследование взаимосвязи фазовой и структурной составляющих деформации в одномерном случае на макроуровне. С учетом полученных закономерностей сформулирована одномерная феноменологическая модель, экспериментально определены ее материальные параметры, выполнено обобщение модели на случай сложного напряженного состояния и решен ряд задач модельного и прикладного характера.

Описание одномерной феноменологической модели

Структура ориентированного мартенсита, определяющая макроскопическую деформацию в СПФ, может быть сформирована двумя способами: непосредственно из аустенитной фазы в результате прямого фазового превращения под нагрузкой, а также из хаотического мартенсита при его структурном превращении в процессе изотермического нагружения. Деформация, приобретенная первым способом, называется фазовой, вторым – структурной, однако различие в названиях отражает лишь разность механизмов их формирования, тогда как конечный продукт –

ориентированный мартенсит – одинаков для обоих типов деформации. Поэтому целесообразно при моделировании эти два типа деформации учитывать единым образом и не разделять на две составляющие, в связи с чем далее для обозначения обоих типов будет использоваться общий термин фазово-структурная деформация.

В представлении развиваемой модели [3] мартенситная фаза рассматривается как совокупность последовательно соединенных структурных элементов, каждый из которых образуется при возрастании объемной доли мартенсита на dq в результате охлаждения или приложения усилия (рис. 1). Каждый элемент обладает степенью ориентированности, определяемой внешним напряжением, и соответствующей ей деформацией, а общая фазово-структурная деформация системы равна сумме деформаций всех элементов. Возрастание нагрузки в процессе деформирования может приводить к переориентации мартенситных элементов (структурное превращение) и приросту фазово-структурной деформации, не сопровождающемуся увеличением доли мартенситной фазы. Обратный фазовый переход в результате нагрева или снижения нагрузки вызывает исчезновение элементов в порядке, обратном порядку их возникновения, и соответствующее уменьшение фазово-структурной деформации. При этом реализуются следующие гипотезы:

1. Дальнейшее поведение мартенситного элемента под влиянием внешнего термосилового воздействия однозначно определяется его текущей степенью ориентированности и не зависит от механизма ее приобретения (фазовое или структурное превращение) и предшествующей истории изменения.

2. При обратном превращении мартенситные элементы исчезают в порядке, противоположном порядку их возникновения в ходе прямого превращения.

На макромеханическом уровне подтверждением первой гипотезы может служить эффект перекрестного упрочнения, второй – эффект реверсивной памяти формы.

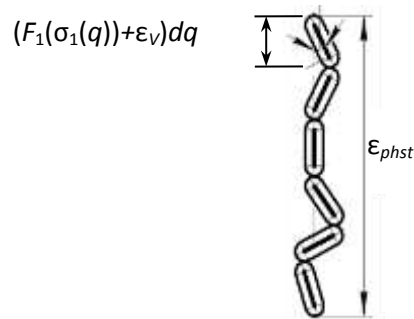


Рис. 1 – Геометрическая интерпретация модели

Модель использует три материальные функции: диаграммы прямого превращения $F_1(\sigma)$ и мартенситной неупругости $F_2(\sigma)$, а также функцию их взаимосвязи:

$$f(\sigma) = F_2^{-1}(F_1(\sigma)) \quad (1)$$

(см. [4, 5] и рис. 2). Диаграмма прямого превращения представляет собой зависимость осевой составляющей девиатора фазово-структурной деформации полного прямого превращения при охлаждении под постоянной нагрузкой от величины этой нагрузки. Диаграмма мартенситной неупругости описывает зависимость осевой составляющей девиатора фазово-структурной деформации при изотермическом деформировании хаотического мартенсита от прикладываемого напряжения. Функция взаимосвязи определяет предел структурного превращения σ_{st} – напряжение, с которого начинается переориентация мартенситного элемента. Так, для элемента, образовавшегося под напряжением σ_1 , этот предел составляет $\sigma_{st} = f(\sigma_1) = F_2^{-1}(F_1(\sigma_1))$. Модель включает также функцию управляющего напряжения $\sigma^*(q)$, значения которой определяют степень

ориентированности и соответствующую фазово-структурную деформацию каждого мартенситного элемента, равную $F_1(\sigma^*(q))dq$. В момент возникновения элемента ($dq > 0$) σ^* равняется текущему напряжению σ . Если в процессе последующего нагружения напряжением σ оказывается превышенным предел структурного превращения элемента $f(\sigma^*)$, то соответствующее напряжение σ^* увеличивается и становится равным $f^{-1}(\sigma)$. При описании обратного фазового перехода ($dq < 0$) реализуется Гипотеза 2 об обратном порядке исчезновения мартенситных элементов. Таким образом, функция управляющего напряжения $\sigma^*(q)$ формируется в процессе прямого фазового перехода, трансформируется при структурном превращении и воспроизводится в обратной последовательности при обратном фазовом переходе.

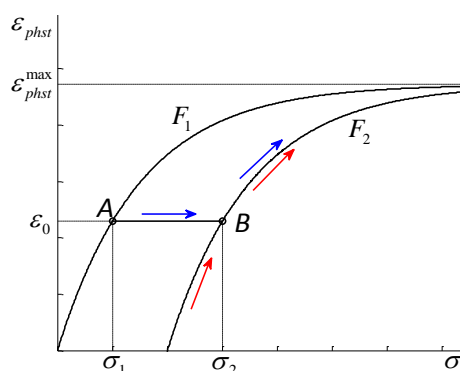


Рис. 2 – Схематические диаграммы прямого превращения и мартенситной неупругости

Полная фазово-структурная деформация системы при переходе к интегральной сумме по всем структурным элементам определяется выражением

$$\varepsilon_{phst} = \int_0^{q_0} F_1(\sigma^*(q))dq + q_0\varepsilon_V, \quad (2)$$

где q_0 – текущая доля мартенсита, ε_V – объемная составляющая фазово-структурной деформации, которая, по свидетельству экспериментальных

данных, не зависит от величины действующего напряжения и является константой материала. При этом отсчет истории деформирования в интеграле должен начинаться от полностью аустенитного состояния материала, в котором отсутствует фазово-структурная деформация, и доля мартенсита $q = 0$. Итак, использование функции $\sigma^*(q)$ позволяет выполнить два основных требования к феноменологической модели: единообразный учет фазовой и структурной составляющих деформации, а также учет истории деформирования. Кроме того, предлагаемый подход позволяет описать такие процессы деформирования, при которых мартенситные элементы имеют различные пределы структурного превращения: охлаждение под изменяющейся нагрузкой, реверсивная память формы и др.

Экспериментальное исследование

Правомерность развиваемого подхода была подтверждена экспериментально в термомеханических испытаниях на растяжение проволочных образцов из равноатомного никелида титана. Эксперименты проводились на образцах диаметром 1 мм с использованием разрывной испытательной машины, оснащенной термокамерой; для каждого типа испытаний использовалось по три образца. В результате, во-первых, были определены три используемые моделью материальные функции и показано наличие теоретически прогнозируемой взаимосвязи между ними. Из трех материальных функций F_1 , F_2 и f только две являются независимыми, поэтому для идентификации модели достаточно определить любые две. Нами, однако, были найдены все три функции и показано, что связывающее их выражение (1) выполняется с экспериментальной точностью.

Во-вторых, показана выполнимость Гипотезы 1 в условиях как последующего обратного фазового, так и структурного превращений. Для этого образцы с начальными фазовой и структурной деформациями, одинаковыми по величине, но различными по условиям формирования,

подвергались дальнейшему изотермическому деформированию и/или нагреву в свободном состоянии. Установлено, что независимо от типа начальной деформации дальнейшее макромеханическое поведение образцов в пределах экспериментальной точности может считаться одинаковым. Кроме того, в экспериментах на изотермическое растяжение образцов с начальными фазовой и структурной деформациями детально исследован эффект перекрестного упрочнения: показано, что диаграммы деформирования таких образцов совпадают в пределах экспериментальной точности в том случае, если начальные фазовая и структурная деформации сообщены образцам под действием эквивалентных напряжений σ_1 и $f(\sigma_1)$ соответственно (рис. 3). Более подробно проведенное экспериментальное исследование описано в работе [6].

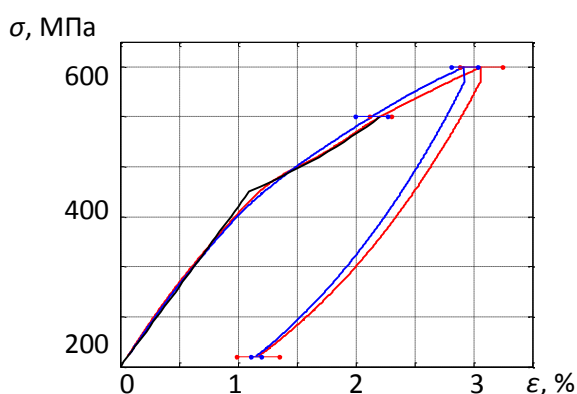


Рис. 3 – Экспериментальные диаграммы деформирования образцов с начальными фазовой (синий) и структурной (красный) деформациями. Отрезки – доверительные интервалы; черная линия – теоретическое описание

Обобщение модели на случай сложного напряженного состояния

Вариант обобщения соотношения (2) на случай сложного напряженного состояния можно предложить в виде:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{phst} = \frac{3}{2} \int_0^{q_0} \frac{F_1(\sigma_i^*)}{\sigma_i^*} \mathbf{S}^* dq + \mathbf{g}q_0 \boldsymbol{\varepsilon}_V. \quad (3)$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}_{phst}$ и \mathbf{S}^* – тензоры фазово-структурной деформации и девиатора управляющего напряжения, σ_i^* – интенсивность управляющего напряжения, \mathbf{g} – единичный тензор. Управляющее напряжение, представляющее собой тензорную функцию скалярного аргумента $\boldsymbol{\sigma}^*(q)$, формируется таким же образом, как в описанном выше случае одноосного напряженного состояния. Различие материальных функций на растяжение и сжатие можно учесть способом, изложенным в [7]: вводится параметр вида напряженного состояния $\mu_\sigma = \frac{27 I_3(\mathbf{S}^*)}{2 (\sigma_i^*)^3}$ ($I_3(\mathbf{S}^*)$ – третий инвариант девиатора тензора управляющего напряжения), принимающий значения +1 для одноосного растяжения и –1 для одноосного сжатия, а параметры функции F_1 принимаются зависящими от μ_σ .

Для учета структурной деформации в условиях сложного напряженного состояния в некоторых случаях можно ввести два упрощающих предположения: 1) диаграммы прямого превращения и мартенситной неупругости совпадают; 2) изменение главных направлений тензора напряжений в процессе деформирования незначительно и не может вызвать переориентацию мартенситных элементов, а структурное превращение может быть инициировано только возрастанием интенсивности нагрузки. Второе предположение выполняется приближенно в случае, если внешняя нагрузка не меняет направление в процессе деформирования. С учетом данных предположений условие структурного превращения можно записать следующим образом:

$$\text{если } \sigma_i^*(q) < \sigma_i, \text{ то новое значение } \boldsymbol{\sigma}^*(q) = \boldsymbol{\sigma},$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ и σ_i – тензор и интенсивность текущего напряжения.

Надо отметить, что представленные в настоящем разделе трехмерные определяющие соотношения используют ряд упрощающих гипотез. Для того,

чтобы сформулировать их в общем виде, требуется дополнительное экспериментальное исследование.

Апробация модели для решения ряда задач

Для иллюстрации описательных возможностей модели решен ряд задач с использованием как одномерных, так и трехмерных определяющих соотношений. Задачи решаются в рамках малых деформаций, поэтому используется суммирование упругой и фазово-структурной составляющих деформации. При этом упругая составляющая определяется законом Гука, а модуль Юнга вычисляется по правилу смеси для аустенитной и мартенситной фаз. Зависимость объемной доли мартенсита от температуры аппроксимируется тригонометрическим соотношением, представленным в [8]. Используются материальные характеристики для равноатомного никелида титана [9].

Для случая одноосного растяжения/сжатия с помощью предложенной модели описаны и сопоставлены с экспериментальными данными диаграммы деформирования, характеризующие следующие эффекты: монотонная и реверсивная память формы, прямое превращение под действием немонотонно изменяющейся нагрузки и последующее обратное превращение, диаграммы изотермического деформирования при разных температурах (в том числе мартенситная неупругость и сверхупругость).

Решена прикладная задача о деформировании кольца из СПФ, используемого в качестве силового элемента в малогабаритных прессах [10]; расчетная схема представлена на рис. 4. В верхней и нижней точках к кольцу присоединены подвижный и неподвижный захваты. На начальном этапе к подвижному захвату прикладывается сила P , под которой проводится охлаждение из аустенитного состояния либо изотермическое деформирование в мартенситном состоянии. В результате в кольце накапливается фазовая или структурная деформация, и оно принимает форму эллипса с вертикальным диаметром d_1 (после упругой разгрузки d_2). Последующий нагрев приводит к восстановлению формы кольца в процессе

обратного фазового перехода, в результате чего происходит сжатие прессуемого материала, расположенного между двумя захватами.

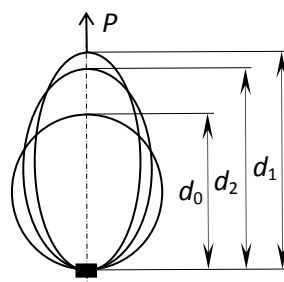


Рис. 4 – Расчетная схема кольцевого силового элемента

Задача решалась в плоской постановке методом конечных элементов, реализующим определяющие соотношения (3). На рис. 5 приведена зависимость изменения вертикального диаметра кольца (а) и усилия сжатия (б) от температуры при нагреве.

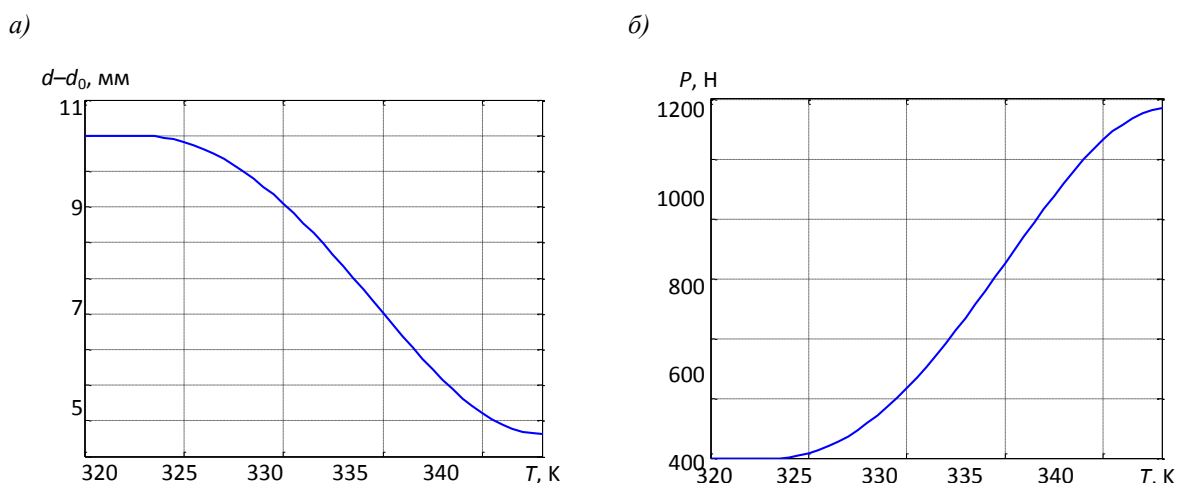


Рис. 5 – Зависимость изменения вертикального диаметра кольца (а) и усилия сжатия (б) от температуры при нагреве

Заключение

В работе предложена феноменологическая модель деформационного поведения сплавов с памятью формы, позволяющая с единых позиций описать основные макромеханические эффекты, характерные для СПФ. Выполнена экспериментальная идентификация модели для случая одноосного растяжения, в результате чего подтверждена гипотеза об

эквивалентности фазовых и структурных деформаций в СПФ на макроуровне, а также определены три материальные функции, входящие в модель. Описательная способность модели продемонстрирована на решении ряда задач в одномерной и в плоской постановке; решена прикладная задача о деформировании кольцевого силового элемента из СПФ, используемого в малогабаритном прессе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и правительства Пермского края (проект №19-41-590008 p_a).

Литература

1. Беляев С.П., Волков А.Е., Ермолаев В.А., Каменцева З.П., Кузьмин С.Л., Лихачев В.А., Мозгунов В.Ф., Разов А.И., Хайров Р.Ю. Материалы с эффектом памяти формы: Справочное издание / Под ред. В.А. Лихачева. – Т. 4. – СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998. – 268 с.
2. Cisse C., Zaki W., Zineb T.B. A review of constitutive models and modeling techniques for shape memory alloys// International Journal of Plasticity. 2016. Vol. 76. P. 244–284.
3. Тихомирова К.А. Феноменологическое моделирование фазовых и структурных деформаций в сплавах с памятью формы. Одномерный случай// Вычислительная механика сплошных сред. 2018. Т. 11, №1. С. 36–50.
4. Мишустин И.В., Мовчан А.А. Моделирование фазовых и структурных превращений в сплавах с памятью формы, происходящих под действием немонотонно меняющихся напряжений// Известия РАН. МТТ. 2014. №1. С. 37–53.
5. Мовчан А.А., Сильченко А.Л., Казарина С.А. Экспериментальное исследование и теоретическое моделирование эффекта перекрестного упрочнения сплавов с памятью формы// Деформация и разрушение материалов. 2017. № 3. С. 20–27.

6. Тихомирова К.А. Экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи фазовой и структурной деформаций в сплавах с памятью формы// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2018. №1. С. 40–57.

7. Bouvet C., Calloch S., Lexcellent C. Mechanical behavior of a Cu-Al-Be shape memory alloy under multiaxial proportional and nonproportional loadings// Journal of Engineering Materials and Technology. 2002. – Vol. 124. No. 2. P. 112–124.

8. Мовчан А.А., Чжо Т.Я. Решение связной термоэлектромеханической задачи для стержня из сплава с памятью формы в рамках теории нелинейного деформирования этих материалов// Механика композиционных материалов и конструкций. 2008. Т. 14. №3. С. 443–460.

9. Андронов И.Н., Богданов Н.П., Северова Н.А., Тарсин А.В. Метод количественного описания зависимости модуля Юнга никелида титана от температуры// Известия Коми научного центра УрО РАН. 2013. №3. С. 87–90.

10. Вьюненко Ю.Н. Исследование механических характеристик силовых элементов из материалов с ЭПФ// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. №4-2. С. 2023–2024.

УДК 621.74.04

**Разработка технологии литья по выжигаемым моделям, получаемым
средствами аддитивного производства моделированием
методом послойного наплавления**

Тукабайов Б.Н.; Никитин К.В., д.т.н.

tubot@mail.ru;
kvn-6411@mail.ru

¹*Самарский государственный технический университет*

Аннотация:

В работе разработаны технологические подходы получения литых изделий машиностроительного назначения способом литья по выжигаемым моделям, изготовленным средствами аддитивного производства моделированием методом послойного наплавления.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, литейное производство, литье по выжигаемым моделям, моделирование методом послойного наплавления, огнеупорная керамическая оболочка.

Современные требования производства таковы, что необходимо изготавливать детали более сложной геометрии в минимальные сроки. При этом важным этапом при создании нового изделия является изготовление опытных образцов и проведение испытаний. Современным машиностроительным производствам важно получить рабочий образец, соответствующий всем требованиям чертежа, быстро и по приемлемой стоимости. Иногда требуется испытать несколько конфигураций одной детали, чтобы выбрать оптимальную. Для изготовления металлических отливок в единичных и мелкосерийных экземплярах требуется провести весь спектр литейных работ, от проектирования и изготовления литейной оснастки до заливки и финишной обработки отливок.

Именно в этих случаях аддитивные технологии открывают широкие возможности в быстром решении поставленных задач с соблюдением всех технологических требований, предъявляемым к конечному изделию.

Однако, за последние 8 лет в области аддитивных технологий сформировалась тенденция к разработке и созданию доступных машин аддитивного производства полупрофессионального класса. Наравне с этим, были представлены новые доступные материалы, обладающие необходимыми физико-механическими свойствами [2].

Это открывает новые возможности применения аддитивных технологий в литейном производстве. В частности для изготовления отливок машиностроительного назначения.

Работы выполнялись в центре литейных технологий Самарского государственного технического университета. Для создания моделей использовались 3D-принтеры по технологии моделирования методом послойно наплавления. Отливки получали из бронзы марки БрА9ЖЗЛ. Химический состав сплава по ГОСТ 493-79.

Технология создания керамического покрытия для огнеупорной керамической формы не отличается от стандартного процесса литья по

выплавляемым моделям. Выжигание моделей и прокалку огнеупорных керамических форм осуществляли в прокалочной печи сопротивления.

Первоначальной задачей при изготовлении изделия на аддитивной установке является построение трехмерной геометрической модели изделия. Созданная модель используется для дальнейшего решения задач проектирования технологической оснастки, разработки управляющих программ для станков с ЧПУ, формирования чертежно-конструкторской документации. Кроме того, эта модель используется в системах инженерного анализ и используется там для проведения расчетов. 3D-модель может быть не только построена средствами данной САД-системы, но и принята из другой САД-системы через один из согласованных интерфейсов, или сформирована по результатам обмера физического объекта с помощью 3D-сканера. После создания необходимых трехмерных моделей, они передаются на следующий этап, для построения стратегии обработки (создание управляющей программы, генерация машинного кода) для 3D-принтера [1].

Основную роль в изготовлении изделий на аддитивных установках играет именно стратегия построения. То, с какими параметрами, и в какой последовательности печатающая головка будет наносить материал, будет зависеть качество поверхности изделия, скорость построения, и расход материала [1].

Основопологающим является тот факт, что в аддитивных технологиях стратегия построения изделия напрямую влияет на его физические свойства: массу, прочность, упругость, усадку и так далее. Программы для генерации машинного кода для 3D-принтера получили название слайсеры (англ. slice – нарезать). Современное программное обеспечение открывает широкие возможности для специалистов, занимающихся подготовкой управляющих программ для 3D-принтеров. Таким образом, необходимо исследовать влияние параметров 3D-печати на характеристики изделия. Это исследование

позволит оптимизировать параметры создаваемых изделий под конкретные задачи литейного производства [1].

Структура 3D-печатной модели по технологии FDM-представляет из себя сплошную внешнюю оболочку, сплошные дно и крышку модели и внутренне заполнение. Так же иногда требуются вспомогательные структуры, основные из которых это поддержки – для печати нависающих элементов, кайма или подложка для улучшения устойчивости и адгезии детали к платформе [1].

Высота слоя варьируется в интервале от 20 до 70% от диаметра сопла. Чем тоньше слой – тем ниже шероховатость поверхности и более высокая детализация модели. Но при этом время печати увеличивается кратно. Чем толще слой – тем быстрее идет печать. Толщина дна и крышки кратны высоте слоя.

Заполнение – обычно представляется как основной параметр, влияющий на прочность детали. Но основная задача заполнения – это поддержка верхней крышки модели, где это необходимо. Если модель позволяет заполнение вовсе может отсутствовать. В некоторых случаях модели, состоящие только из оболочки, дна и крышки уже обладают достаточной прочностью. Поэтому в основном заполнение модели необходимо активировать, причем с большой плотностью, чтобы обеспечить качественную крышку модели. Помимо плотности заполнения, на прочность и количество расходуемого пластика влияет тип структуры заполнения.

При изготовлении выжигаемых моделей, нужно руководствоваться следующими критериями:

- обеспечение необходимого качества поверхности;
- минимизация массы модели;
- обеспечение необходимой прочности;
- сокращение времени печати.

Из всех настроек FDM-печати, наибольшее влияние на эти критерии оказывают тип и плотность заполнения. Оптимальная настройка заполнения, во-первых, снижает общую массу модели, а, следовательно, меньше модельного материала нужно выжигать при подготовке формы. Во-вторых, в процессе выжигания любой модельный материал расширяется и оказывает давление на стенки формы. Оптимальная структура заполнения позволяет модели при расширении «складываться» внутрь, не создавая напряжений и не разрушая стенки формы.

Очень важным является факт, что при одном и том же проценте заполнения структура заполнения влияет на расход материала и времени печати. В таблице 1 представлены значения зависимости используемой структуры заполнения на расход материала и время печати. Данные получены на основе моделирования процесса печати тестовой модели.

Таблица 1

Влияние структуры заполнения на параметры печати

№ п/п	Тип заполнения	Расход материала, г	Скорость печати, мин
1	Концентрическое	25	77
2	Крестовое 3Д	26	85
3	Зигзаг	27	81
4	Гироид	27	81
5	Крестовое	27	84
6	Линии	27	92
7	Сетка	31	92
8	Восьмигранник	32	92
9	Четверть куба	32	93
10	Динамический куб	34	119
11	Шестигранник из треугольников	36	103
12	Куб	36	104
13	Треугольник	36	105

Полученные данные указывают на то, что концентрическая структура заполнения требует минимальных затрат материала и при этом обеспечивает

максимальную скорость печати. Но, на практике для реальных изделий, данная структура оказывается неподходящей, так как не обеспечивает необходимого качества поверхности печатной модели. А самыми оптимальными являются структуры заполнения «зигзаг» и «гирийд».

На основании проведенного анализа разработана технологическая схема изготовления FDM-модельных блоков:

1. Моделирование 3D-модели отливки.
2. Моделирование литниково-питающей системы.
3. Компьютерное моделирование процесса заливки.
4. Оптимизация литниково-питающей системы.
5. Печать FDM-модельного блока.
6. Постобработка 3D-печатного модельного блока.

По описанной выше технологии были изготовлены модельные блоки для получения отливок «Патрубок-1» и «Патрубок-2». Характеристики отливок представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики отливок

Наименование	Габаритные размеры, (Д × Ш × В), мм	Требуемое количество, шт.
Патрубок-1	100 × 70 × 35	2
Патрубок-2	240 × 65 × 40	2

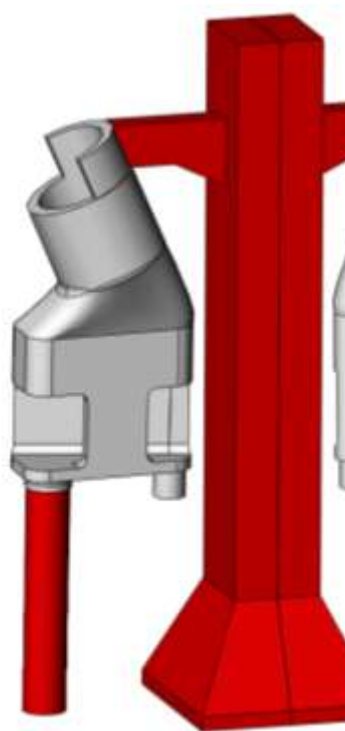
Трехмерные модели модельных блоков представлены на рисунке 1.

На основе анализа геометрии отливок и технических требований к качеству поверхности изделий были выбрано оборудование, программное обеспечение и подобраны оптимальные параметры печати.

Для отливок «Патрубок-1» и «Патрубок-2» ставились высокие требования к качеству поверхности и размерной точности. Поэтому было решено изготовить FDM-модельные блоки на 3D-принтере PICASO Designer X PRO, в связи с этим использовался фирменный слайсер Polygon. Толщина

слоя – 0,2 мм. Так как отливки тонкостенные и не имеет больших горизонтальных поверхностей, задали небольшой процент заполнения равный 5, тип заполнения «зигзаг». Так как габариты модельных блоков, превышали область печати 3D-принтера, они были разделены на составные части и печатались по отдельности.

а



б

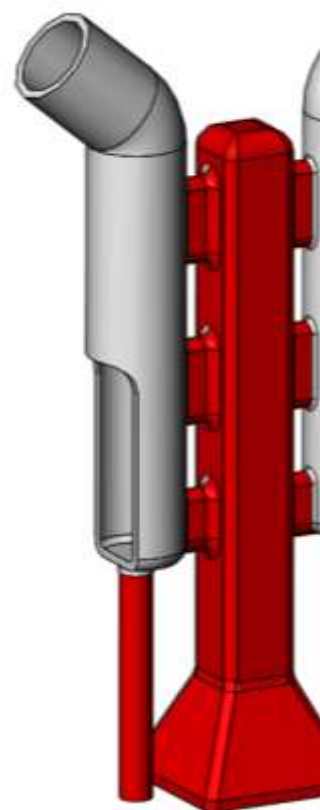


Рис. 1 – Трехмерные модели модельных блоков:
а – на две отливки «Патрубок-1»; б – на две отливки «Патрубок-2»

После печати составных частей модельных блоков, они собирались в единое целое путем склеивания. Фотографии готовых модельных блоков представлены на рисунке 2.

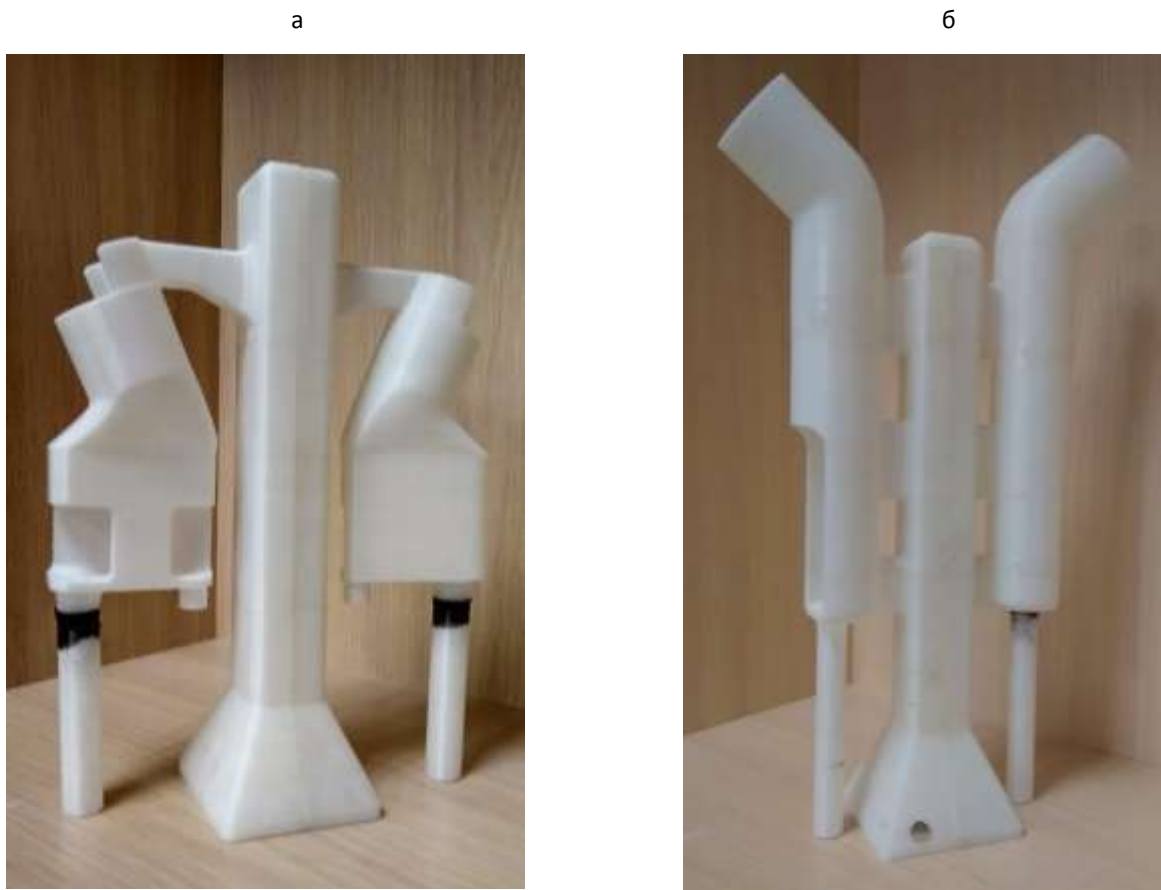


Рис. 2 – Готовые модельные блоки на 2 отливки:
а – Патрубок-1; б – Патрубок-2

Далее была разработана технология получения отливок по модельным блокам, напечатанным на 3D-принтере. Технологии литья по выплавляемым и выжигаемым моделям принципиально не отличаются, поскольку используются одинаковые формовочные материалы, литейное и вспомогательное оборудование.

1. Технологическая схема получения отливок следующая:
2. Формирование огнеупорной керамической формы.
3. Подготовка огнеупорной керамической формы к удалению модельного блока.
4. Очистка торца чаши от огнеупорного материала.
5. Выжигание FDM-модельного блока.
6. Прочистка огнеупорной керамической формы.

7. Прокалка формы.
8. Заливка.
9. Выбивка отливок.
10. Обрезка и зачистка отливок.

Очистка торца чаши блока от огнеупорного материала, необходимо для беспрепятственного выхода продуктов горения модельного блока из формы. Так же необходимо предусмотреть промывные отверстия в форме, для облегчения удаления полимера из труднодоступных мест.

Для данной технологии был подобран оптимальный режим выжигания, который представлен на рисунке 3.

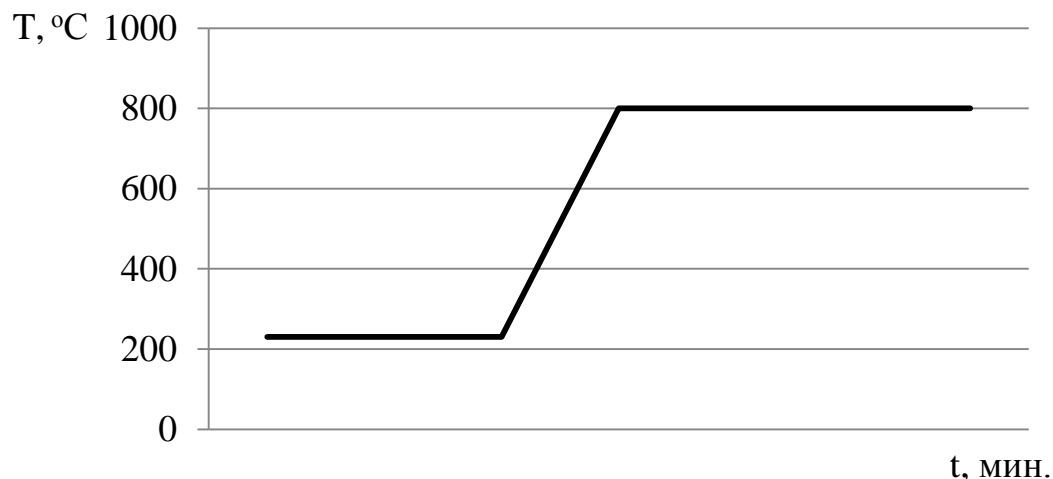


Рис. 1 – Режим выжигания FDM-модельного блока

Огнеупорная керамическая форма ставится в печь при температуре примерно 230 °C, и при данной температуре выдерживается определенное время. Это необходимо, чтобы пластик расплавился и через промывные отверстия вытек из формы. Далее происходит нагрев печи до 800 °C, и далее происходит непосредственно выжигание остатков пластика. Процесс продолжается до полного выгорания полимера. Время отдельных этапов выжигания подбирается исходя из массы полимерного материала модельного блока.

После этого формы промываются от остатков продуктов горения в воде, сушатся и подвергаются визуальному контролю на предмет отсутствия повреждений. Формы, требующие ремонта, ремонтируются. Прошедшие контроль формы готовы к проведению операций по прокатке и заливке.

По предложенной методике были получены огнеупорные керамические формы и отливки «Партубок-1» и «Партубок-2». Фотографии готовых отливок представлены на рисунке 4.



Рис. 2 – Отливки:
а – Партубок-1; б – Партубок-2

Проведенная научно-исследовательская работа показала высокую применимость аддитивных технологий в литейном производстве. Для достижения поставленной цели исследования были:

- отработаны режимы FDM-печати моделей для литья по выжигаемым моделям;
- выполнен сравнительный анализ различных структур заполнения FDM-моделей;
- изучен механизм взаимодействия модельных блоков и огнеупорных керамических форм;
- отработаны режимы удаления модельного блока из керамической формы.

Разработанные подходы к изготовлению литых изделий машиностроительного назначения, способом литья по выжигаемым моделям

с применением аддитивных установок по технологии моделирования методом послойного наплавления позволяют обеспечить:

- высокую скорость получения изделий, независимо от сложности их формы;
- низкую стоимость изделий по сравнению с традиционными технологиями литья по выплавляемым моделям;
- сокращение ручного труда при производстве отливок.

Высокая практическая значимость выполненной работы состоит в том, что литые изделия, полученные в рамках работы, были переданы Заказчику и прошли успешные испытания. Результаты испытаний подтвердили адекватность выполненных исследований. Дальнейшее развитие работы заключается в апробации и внедрении технологии на заводах, имеющих литейное производство, Самарской и соседних областей.

Литература

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров / М.А. Зленко, М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш, М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 с.
2. Баринов А.Ю. [и др.]. Применение аддитивных технологий для получения литых изделий технического назначения // Литейщик России. 2018. № 8. С. 15–21.

УДК 533.951, 536.37, 533.95, 537.84, 538.911, 54.063

Математическое моделирование динамики и фазовых переходов в порошковых материалах в процессе аддитивного производства

Цивильский И.В.¹, к.т.н.; Гильмутдинов А.Х.¹, д.ф.-м.н.,

Хамидуллин Б.А.¹; Никифоров С.А.¹; Рубля Р.С.¹

ivtsivilskiy@kai.ru,
albert.gilmutdinov@kai.ru,
bakor23@gmail.com,
sergiys210395@gmail.com,
ratmir.rublya@yandex.ru

¹*Казанский национальный исследовательский технический университет им.
А.Н. Туполева – КАИ*

Аннотация:

Разработана математическая модель, описывающая газодинамические и теплофизические процессы, а также фазовые переходы, сопровождающие процесс изготовления изделия аддитивными методами. В частности, модель применена для селективного спекания и наплавки с использованием 4-струйного сопла. В результате расчетов определены диапазоны объемного расхода защитного газа, расстояния от края сопла до подложки, а также массового расхода частиц порошка, при которых достигается наилучшая однородность покрытия и снижаются потери материала. Моделирование выполнено в ANSYS Fluent.

Ключевые слова:

селективное лазерное спекание, лазерная наплавка, математическое моделирование.

Введение

В настоящее время трудно переоценить значение развития лазерных аддитивных технологий для отечественного машиностроения. Однако качество изделий, изготавливаемых аддитивно, далеко не всегда соответствует уровню, приемлемому для сертификации на промышленных предприятиях, что не даёт им полноценно конкурировать с технологиями традиционного производства. Экспериментальная отладка весьма затруднительна и не представляется возможной без предварительного математического моделирования всего комплекса сопровождающих конкретную технологию процессов на всех стадиях технологического цикла изготовления изделий. В связи с этим ставятся следующие исследовательские задачи: разработка, математическое моделирование, всестороннее экспериментальное исследование и практическая апробация инновационных технологий аддитивного производства – лазерной наплавки и спекания.

1. Методы и подходы

Рассматривается течение вязкого сжимаемого газа с учетом теплопроводности. Решается полная система уравнений Навье-Стокса методом конечных элементов в программном комплексе ANSYS FLUENT. Используется неструктурированная трехмерная расчетная сетка со следующими типами элементов: тетраэдры, призмы, пирамиды, шестигранники с четырехугольными гранями. Задача дополнена учетом турбулентности в виде стандартной k - ε -модели, учитывающей массовую плотность турбулентной энергии, а также ее скорость диссипации в виде нелинейных уравнений диффузии. Это модель первого уровня замыкания. Учитывается гравитационная и сдвиговая турбулентность. Для описания поведения инжектированных в газовый поток частиц используется т.н. траекторный подход, в котором уравнения движения в лагранжевой формулировке интегрируются вдоль линий потока газа, которые были получены на первом этапе, как результат решения уравнений Навье-Стокса.

По рассчитанному полю скоростей газа решается уравнение движения для отдельно взятой частицы. Плавление описывается в рамках термодинамического подхода на основе решения уравнения баланса энтальпии и уравнения теплопроводности с граничными условиями второго рода на поверхности раздела «газ-твердое тело». Граничные условия учитывают лучистый теплообмен и конвекцию. Для описания динамики свободной поверхности применялся метод объема жидкости (Volume of Fluid). Модель динамики газопорошковых течений преимущественно базируется на ранних разработках [1, 2].

2. Дефекты разравнивания порошка и их влияние на пористость при селективном лазерном спекании

В селективном лазерном спекании на поверхность подложки наносится слой порошка и равномерно распределяется с помощью устройства выравнивания. Для моделирования разравнивания при селективном лазерном спекании использовались частицы стали средним диаметром 40 мкм сферической формы. Материал подложки – сталь. Температура азота в рабочей камере, а также порошка составляет 300 К.

Общее число моделируемых частиц – 100 000. Размеры моделируемого участка подложки: 10 x 10 мм. Порошок подается сверху из движущегося со скоростью 5 мм/с источника, массовый расход частиц составляет 20 мг/с. Результаты моделирования динамики осаждения и разравнивания слоя порошка представлены на Рис. 1. Видно, что взаимная адгезия гранул порошка в процессе осаждения на подложку приводит к их группировке (см. Рис. 1-а, неоднородности заметны еще до касания подложки, пока частицы взвешены в газе) и, в итоге, неоднородностям плотности на подложке, которую трудно устранить даже после разравнивания.

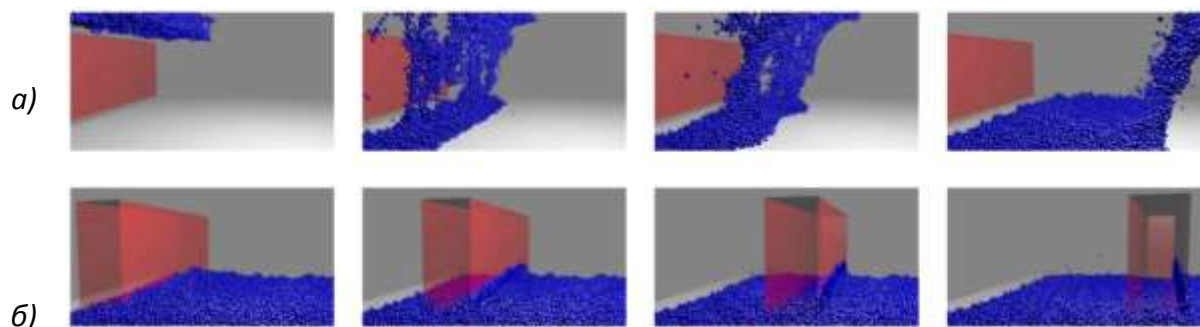


Рис. 1 – Результаты моделирования: а) насыпания стальных частиц на подложку; б) разравнивания слоя порошка (разравниватель указан красным)

Пространственная неоднородность частиц увеличивается с добавлением новых слоев порошка – сравнивая Рис. 2-а и Рис. 2-б можно заметить, что дефекты после разравнивания первого слоя менее существенны (относительная площадь покрытия 98,5%), чем с двумя слоями (площадь покрытия 82%). Полупрозрачная красная плоскость соответствует средней высоте подложки (а) и первого слоя (б). В ходе моделирования был обнаружен интересный эффект сгущения частиц за разравнивателем (Рис. 2-в, слева, а сам параллелепипед разравнивателя показан изнутри) – это объясняется тем, что частицы перекатываются в ложбинки предыдущего слоя. Сказывается и взаимная адгезия частиц, проявляющаяся тем сильнее, чем плотнее они упакованы друг с другом.

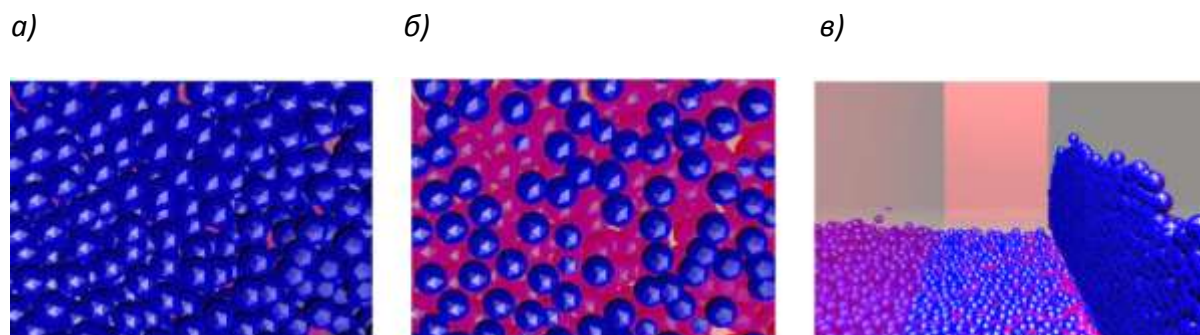


Рис. 2 – Вид сверху на 2 слоя частиц порошка после разравнивания: а) Красные области – средний уровень исходной подложки; б) Красные области – средний уровень первого слоя частиц; в) Вид сбоку изнутри разравнивателя

Однако если же частица находится в отдалении от основной массы гранул порошка, такие отдельные частицы в большей мере проявляют упругие свойства при столкновении с подложкой, чем группы частиц.

Для лазерного спекания моделируется порошок Sulzer Metco AlSi10Mg. Далее, проанализировав распределение частиц по размерам, виртуально составляются несколько смесей из частиц разных фракций с целью исследовать влияние дефектов для каждой фракции. Размер моделируемой рабочей области $400 \times 400 \times 200$ мкм. Начальная температура 500 К. Вещество и энергия могут проникать через границы области, за исключением ее нижней части. Движение лазера моделируется линиями нагрева 300 мкм длиной каждая. Расстояние между линиями 50 мкм. Скорость движения лазера 0,5 м/с, его мощность 100 Вт, длина волны 1064 нм, а диаметр пучка в зоне перетяжки составляет 10 мкм. Средняя толщина монослоя частиц порошка 30 мкм. Лазерный луч моделируется гауссовым распределением интенсивности с фокусом в верхней части слоя порошка. Поглощение излучения зависит от длины волны, угла и поляризации, согласно формулам Френеля [7] и закону Ламберта.

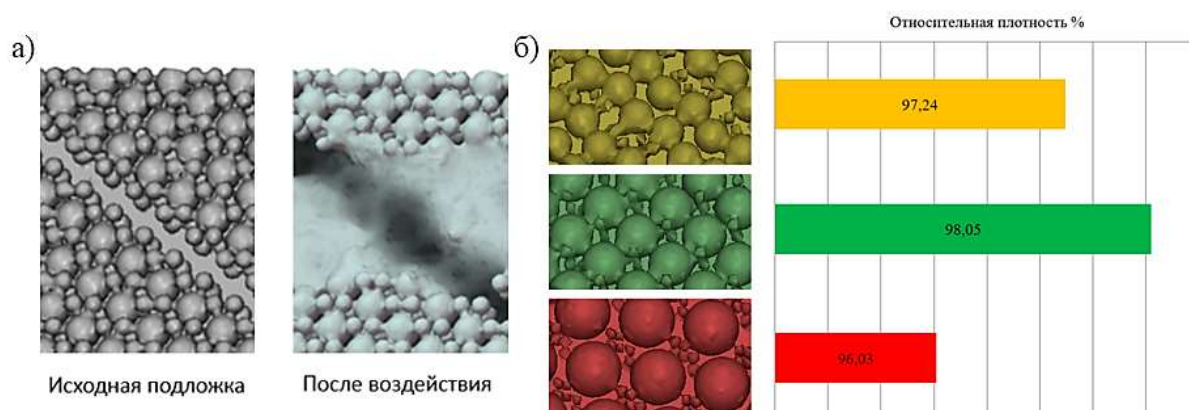


Рис. 3 – а) Исходная подложка с линейным дефектом до и после лазерного спекания. Модель. б) Относительная плотность (пористость) покрытия после лазерного спекания. Модель

«Дефект» исходного покрытия моделируется, как отсутствие самых крупных частиц порошка по диагонали расчетной области. Результаты

моделирования подложек для порошков различных фракций показаны на Рис. 3-а, а результат моделирования лазерного спекания – на Рис. 3-б. Анализ расчетов показал, что наименее восприимчивы к дефектам подложки порошки, состоящие из частиц среднего размера с большим количеством маленьких частиц в зазорах между ними. Для порошков такого фракционного состава плотность покрытия как до, так и после спекания будет максимальной (Рис. 3-б).

3. Динамика газо-порошковой смеси и формирования валика при лазерной наплавке

Объектом исследования является четырехструйное сопло Precitec UC52 для лазерной наплавки [3]. Результаты расчетов с фиксированным расходом защитного газа, подаваемого по центральному каналу (3 л/мин) представлены на Рис. 4. Вблизи подложки формируется куполообразная область с пониженной скоростью течения газа. По мере удаления от подложки, эта область уменьшается: уже при расстоянии от сопла до подложки 2 см, скорость вблизи подложки возрастает с 0,1 м/с до 0,7 м/с, что должно увеличивать эффективность доставки частиц порошка.

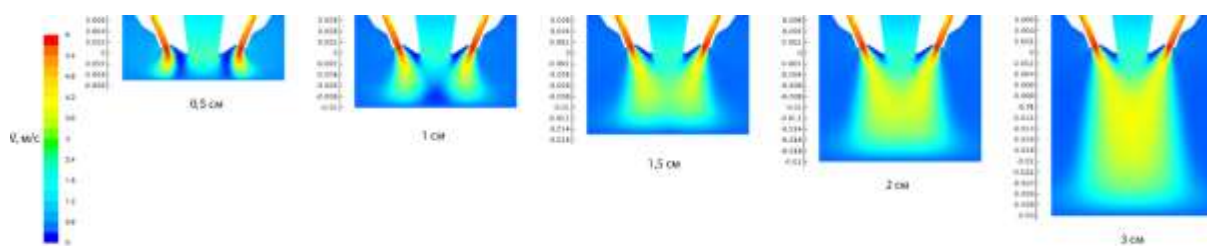


Рис. 4 – Скорость аргона в сечении расчетной области. Под кадрами указаны расстояния до подложки. Расход защитного газа 3 л/мин

Затем выполнено моделирование течения аргона с взвешенными в нем частицами медного порошка диаметром 30 мкм при расстоянии от края сопла до подложки 1,2 см. Начальная объемная фракция частиц меди: $\varphi = 0,6$; расходы несущего и защитного газов составляют [1 – 3] л/мин и 3 л/мин.

Течение газа преимущественно направлено вниз при расходах защитного газа до 1,5 л/мин, но при повышении объемного расхода защитного газа (2,5 л/мин и более) возникают выраженные реверсивные восходящие течения газа, возмущающие четыре несущие струи газа и препятствующие доставке порошка к поверхности подложки. В данных условиях некое среднее значение объемного расхода несущего газа, равное 1,2 л/мин, будет оптимальным, поскольку при нем одновременно и отсутствуют реверсивные течения, и скорость доставки порошка к поверхности металла достаточная для компенсации самодиффузии потока частиц. Если вертикальная скорость частиц недостаточна для подавления диффузии частиц, струя порошка уширяется и становится менее стабильной, что негативно сказывается не только на эффективности доставки порошкового материала к поверхности, но и на точности изготовления детали при наплавке. Для подтверждения этого предположения, проведена серия расчетов при постоянном расходе порошка и при варьировании объемного расхода несущего частицы газа от 0,5 л/мин до 3 л/мин с шагом 0,1 л/мин. Ключевые результаты расчетов представлены на Рис. 5. Хотя максимальная скорость частиц и возрастает от 1,9 м/с до 6,8 м/с с ростом расхода несущего газа от 0,5 л/мин до 3 л/мин (Рис. 5 а-в), средняя по объему скорость частиц остается приблизительно постоянной и составляет около 2 м/с – это хорошо заметно по числу частиц определенного цвета на рисунках.

При небольших объемных расходах несущего газа (0,7 л/мин на Рис. 5-а) газодинамическое отталкивание мало, поэтому частицы с большими скоростями группируются практически равномерным слоем вблизи подложки (красные сферы). Скорость их диффузии велика по отношению к скорости движения к подложке – что приводит к расталкиванию частиц и дефокусировке струи порошка. В итоге, в ванну расплава, находящуюся на оси сопла, долетает не более 22% исходного количества частиц!

Напротив, при слишком высоком расходе защитного газа (2,5 л/мин на Рис. 5-в) диффузия частиц хотя и невелика, но сказывается негативное влияние реверсивных восходящих потоков газа и частиц, отраженных от подложки. Поэтому эффективность доставки частиц в ванну расплава также снижается – и составляет до 15%. Для промежуточных «средних» значений объемного расхода несущего газа (1 – 1,5 л/мин на Рис. 5-б) не удается полностью избавиться от восходящих реверсивных потоков газа от подложки (куполообразная область из сфер зелено-голубого цвета), но скорость частиц такова, что реверсивные течения компенсируются набегающим потоком газопорошковой смеси, четыре струи частиц «пробивают» отталкивающийся от подложки газ и фокусируются точно в ванне расплава. При этом, около 78% исходного порошка доставляется в зону термического влияния лазерного излучения.

Таким образом при фиксированном расходе защитного газа и варьировании расхода несущего газа через четыре трубки, по которым подается порошок, эффективность доставки частиц в ванну расплава имеет максимум в диапазоне расходов защитного газа 1 л/мин – 1,5 л/мин. Это объясняется вкладом трех эффектов: диффузия частиц порошка; реверсивные восходящие потоки газа, отраженные от подложки; импульс порошковой струи. Для эффективной наплавки необходимо добиться преобладания импульса струй порошка и защитного газа над диффузией порошка, при одновременном компенсировании реверсивных потоков газа, отраженных от подложки.

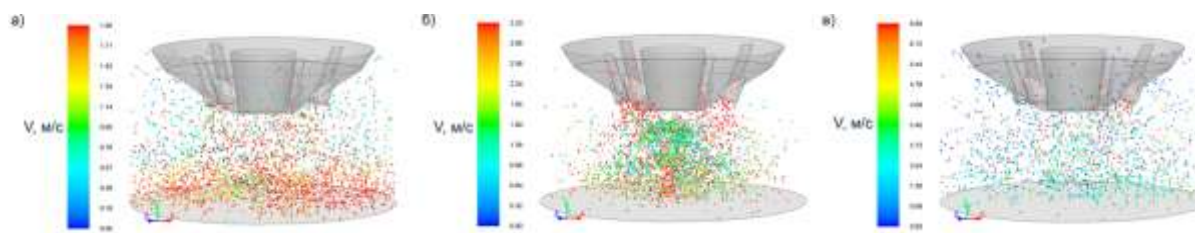


Рис. 5 – Распределения частиц меди в пространстве и их скорости в момент времени 3 с после впрыска. Расход защитного газа 3 л/мин. Для наглядности, размеры гранул при визуализации увеличены. Показано 30% всех частиц (во избежание нагромождения сфер). Объемные расходы несущего газа: а) 0,7 л/мин; б) 1,2 л/мин; в) 2,5 л/мин

При расстоянии до 1 см над подложкой наблюдается «мостик» из отраженных от подложки частиц порошка, увлекаемых также отраженными от подложки потоками газа, которые также заметны на Рис. 4 и на Рис. 5-б. С увеличением расстояния до подложки «мостик» исчезает (при $d > 1$ см), но практически при любых d заметно, что в области ванны расплава наблюдается небольшой провал объемной фракции порошка по сравнению с ее средним значением на подложке. Минимум в виде синего пятнышка на подложке на оси симметрии системы объясняется газодинамическими эффектами: на Рис. 6-а заметна тонкая струя достаточно высокой скорости, идущая по оси сопла – это смесь потоков защитного и транспортного газов – она и приводит к возникновению реверсивных течений газа и частиц от подложки. Следовательно, несмотря на сохранение общей картины течений при расстоянии $d > 2$ см (согласно Рис. 5-б), увеличение объемного расхода защитного газа может приводить к потерям частиц порошка. Это влияние будет далее описано количественно.

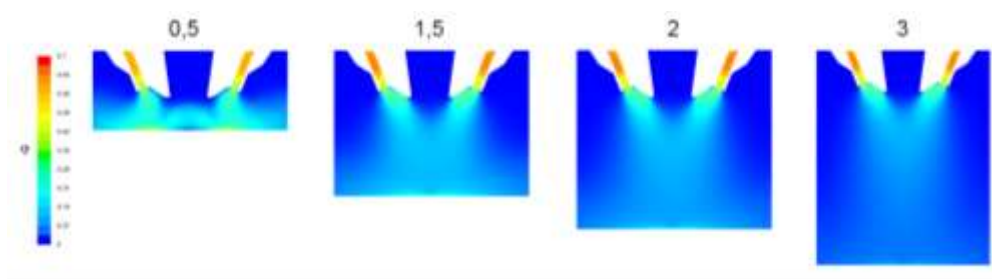


Рис. 6 – Объемная фракция частиц медного порошка в процессе наплавки на медную основу. Объемная фракция меди на входе в сопло = 0,5. Расход защитного газа 3 л/мин. Расстояние от сопла до подложки варьируется и указано рядом с кадрами: 0,5 – 3 см

Интересным представляется также проведение серии вычислительных экспериментов при фиксированном расстоянии до подложки $d = 2$ см и переменной начальной объемной фракции частиц порошка на входе в транспортные трубки сопла: от 0,1 до 0,7. Соответствующие объемные фракции частиц показаны на Рис. 7, а расход защитного газа оставался 3 л/мин. Когда начальная объемная фракция порошка менее 0,1, поток частиц имеет малую инерцию, и гранулы начинают диффундировать в отверстие подачи защитного газа, что проявляется в виде грибообразного облака по центру сопла (Рис. 7). Такая мелкодисперсная взвесь частиц в аргоне на пути защитного газа будет поглощать излучение, препятствуя эффективному нагреву нижних слоев частиц, доставленных к поверхности подложки. При увеличении начальной объемной фракции частиц меди в смеси с аргоном, грибообразное облако исчезает. При этом, в диапазоне начальных объемных фракций $\varphi = 0,3-0,5$, на подложке у ванны расплава наблюдается минимум объемной фракции частиц (заметен на Рис. 7-б в виде синего пятнышка на подложке), но при $\varphi > 0,6$ он исчезает и сменяется на выраженный максимум (Рис. 7-б, последний кадр). Следовательно, поток частиц преодолевает газодинамическое отталкивание струй от поверхности подложки – и это происходит именно при увеличении инерции потока частиц, их массы, а, следовательно, и начальной объемной фракции частиц меди в смеси с аргоном.

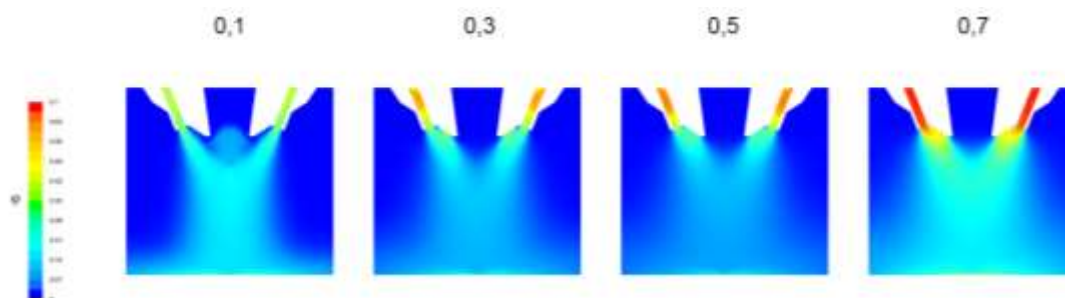


Рис. 7 – Объемная фракция частиц медного порошка в процессе наплавки на медную основу. Расстояние от сопла до подложки постоянно и равно 2 см. Расход защитного газа 3 л/мин. Объемная фракция порошка на входе в сопло варьируется и указана рядом с кадрами: 0,3 – 0,7

При повышении расхода защитного газа, газодинамическое отталкивание становится существеннее, и его влияние на результирующую траекторию частиц также становится заметнее – в результате, частицы, падающие на подложку, тормозятся восходящими потоками газа, отраженными от нее, что приводит не только к дестабилизации, расфокусировке и разрушению нисходящей струи частиц, но и повышает вероятность потерь порошкового материала, когда частицы уносятся прочь от подложки боковыми вихрями газа.

Средние значения объемной фракции частиц порошка вблизи ванны расплава (Рис. 8) только подтверждают эту гипотезу: при расходе защитного газа 3 л/мин удалось достичь максимальной объемной фракции частиц порошка у ванны расплава 0,5 (Рис. 8-а, красная область вверху), тогда как при тех же условиях, но расходе газа 7 л/мин, к ванне расплава доставляется только объемная фракция 0,32 (Рис. 8-б, желтая область вверху). Это означает, что потери порошка при расходе защитного газа 3 л/мин составляют до $(0,7 - 0,5)/0,7 \cdot 100 = 28\%$, тогда как для расхода защитного газа 7 л/мин потери порошка уже значительно выше и достигают $(0,7 - 0,32)/0,7 \cdot 100 = 54\%$! При этом, независимо от расхода защитного газа, максимальные (для данных условий) значения объемной фракции порошка в ванне расплава достигаются при следующих диапазонах расстояний до

подложки и начальной объемной фракции частиц меди: $d = 0,75\text{--}1,9$ см, $\varphi = 0,55\text{--}0,7$.

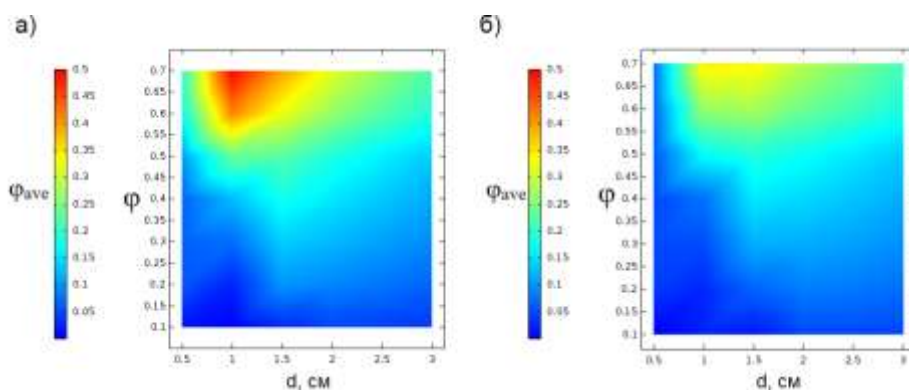


Рис. 8 – Объемная фракция частиц медного порошка, усредненная в шарообразной области диаметром 1 мм на подложке. Показана зависимость от начальной объемной фракции порошка φ и расстояния от сопла до подложки d .

а) Расход защитного газа 3 л/мин; б) Расход защитного газа 7 л/мин

Зная оптимальные расходы порошка, газа и расстояние до подложки, можно приступить к исследованию формирования наплавочного валика.

Для исследования результирующей формы наплавочного валика, а также его фракционного состава, в представленной модели лазерное излучение выключалось через 4.9 секунды после нагрева и подачи порошка, чтобы дать валику возможность остыть и затвердеть. Динамика нагрева металла, формирования ванны расплава и валика представлена на Рис. 9. Размер области, показанной на Рис. 9 – 7×5 мм, но диаметр пучка лазера – 1 мм, поэтому рост ванны расплава, наблюдаемый на Рис. 9-б в моменты времени 2,5–4 с, вызван эффектами теплопроводности, особенно существенными для медной подложки. Этим же объясняется и высокая скорость остывания расплава до температуры кристаллизации (менее 0,2 с) после выключения лазера (моменты времени 5 и 5,1 с на Рис. 9). Количественные оценки [4] влияния относительной плотности порошка на результат лазерной оболочки могут быть выражены следующими параметрами: ширина и высота зоны теплового воздействия (l , h), ширина и

высоту (L , H), ширину и высоту тонкого слоя непроплавленных частиц, покрывающих наплавочный слой (L_p , H_p) после выключения лазера.

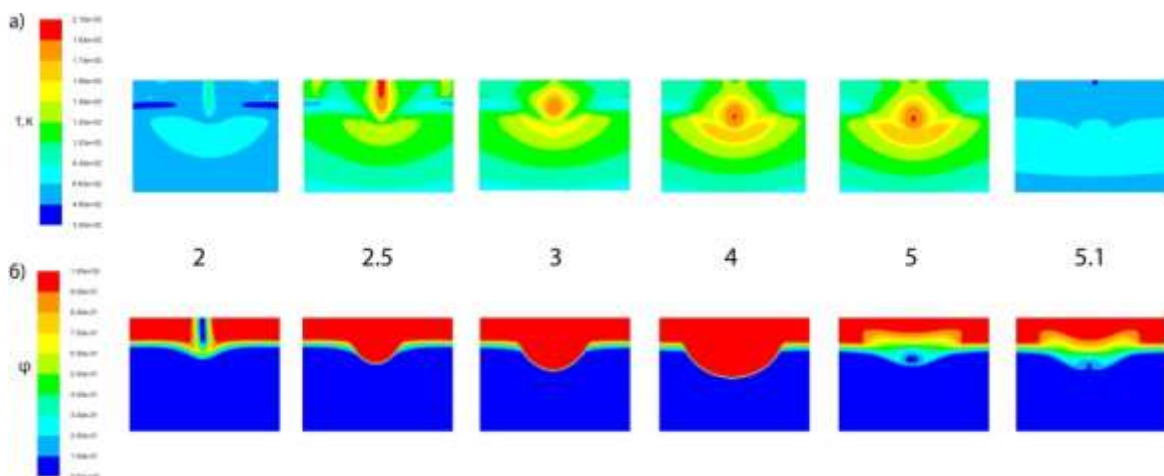


Рис. 9 – а) Температура металла подложки и валика в процессе наплавки меди и стали.

Показана область пространства вблизи зоны воздействия лазерного излучения на подложку. б) Объемная фракция жидкой фазы в процессе наплавки смеси порошков меди и стали (в равных долях). Между кадрами указано время в секундах

Пространственные размеры зоны термического воздействия, наплавочный слой и не проплавленный порошковый слой для разных значений средних концентраций порошка, собраны в таблице 1:

Таблица 1

Размеры наплавочного слоя для трех различных средних концентраций порошка (в массовых долях) в смеси с транспортным газом

φ	0.309	0.4	0.515
H_p , мм	0.531	0.486	0.796
L_p , мм	4.602	4.624	5.132
H , мм	0.221	0.309	0.376
L , мм	2.721	3.561	3.849
h , мм	0.376	0.265	0.287
l , мм	4.491	4.491	4.756

Результаты и выводы

Селективное спекание

Дефекты после разравнивания первого слоя менее существенны, чем с двумя слоями (относительная площадь покрытия уменьшается на 16%). Обнаружен эффект сгущения частиц за разравнивателем, объясняющийся их

взаимной адгезией. Моделирование плавления слоев порошка показало линейное уменьшение пористости с ростом мощности лазера.

Газовая динамика при наплавке

При малых расстояниях от сопла до подложки (до 1,5 см), средняя скорость газа у подложки сильно зависит от расхода защитного газа и меняет свой знак при расстоянии до 1 см. Это объясняется газодинамическим отталкиванием от твердой поверхности металла подложки. С увеличением этого расстояния (2 см и более) зависимость скорости газа у подложки от расхода защитного газа проявляется слабо, меняясь от 0,7 м/с до 1 м/с при изменении расхода газа в диапазоне 1 л/мин – 7 л/мин. Таким образом, расстояние от 2 см – 3 см наиболее оптимально для повышения эффективности доставки частиц порошка и улучшения воспроизводимости результатов наплавки.

Динамика дискретной фазы (частицы порошка) при наплавке

Проведено моделирование движения смеси аргона и частиц меди внутри и снаружи 4-струйного сопла. Максимальные (для данного расхода защитного газа) значения объемной фракции порошка в ванне расплава достигаются при следующих диапазонах расстояний до подложки: $d = 0,75 - 1,9$ см и начальной объемной фракции частиц меди: $\varphi = 0,55 - 0,7$.

Наплавочный валик

Проведено моделирование формирования наплавочного валика при нанесении частиц меди средним диаметром 30 мкм на медную подложку. С ростом начальной объемной фракции порошка увеличиваются все перечисленные 6 геометрических размеров ванны расплава и валика (l, h, L, H, L_p, H_p). L растет линейно, а остальные размеры остаются практически неизменными в диапазоне $\varphi = 0,3 - 0,45$, и монотонно возрастают при $\varphi > 0,45$. Начальная относительная объемная плотность (φ) порошкового материала оказывает наибольшее влияние на ширину валика (L).

Работа выполнена в рамках Государственного контракта с Министерством образования и науки Российской Федерации (договор №14.Z50.31.0023) и Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации №9.3236.2019/ПЧ.

Литература

1. D.Sh. Akhmetshin, K.Yu. Nagulin, I.V. Tsivilskiy, A.Kh. Gilmutdinov Numerical simulation of gas dynamics in the supersonic laser cladding / Лучевые технологии и применения лазеров (BTLA-2015): сб. трудов 8-й международной конференции. – С.-Пб: Изд-во института лазерных и сварочных технологий, 2015. – р. 226–233
2. А.Х. Гильмутдинов, Р.А.Ибрагимов, Р.И.Назмиев, И.В. Цивильский, К.Ю.Нагулин, А.В.Волошин Экспериментальные исследования и компьютерное моделирование динамики газовых потоков в спектроаналитической индуктивно-связанной плазме / Труды Оптического общества им. Д.С.Рожественского. В сборнике статей международной конференции "Прикладная Оптика-2010" -С.Петербург -2010.- С. 234–238.
3. D.Sh. Akhmetshin, K.Yu. Nagulin, I.V.Tsivilskiy, A.Kh. Gilmutdinov A CFD model of gas flow in a coaxial head for laser cladding / Лучевые технологии и применения лазеров (BTLA-2015): сб. трудов 8-й международной конференции. – С.-Пб: Изд-во института лазерных и сварочных технологий, 2015. – р. 233–240.
4. В.А. Khamidullin, I.V. Tsivilskiy, A.I. Gorunov, A.Kh. Gilmutdinov, Modeling of the effect of powder parameters on laser cladding using coaxial nozzle, Surface and Coatings Technology, Volume 364, 2019, Pages 430–443.

УДК 678.01; 678.016; 678.019.391

Теплофизические свойства композиционного материала ТАМ-ИГИ-2 после проведения ускоренных испытаний

Борисов В.Н.¹, д.т.н.; Седов Е.В.¹; Ведерникова С.А.¹; Андреева И.Ю.¹;
Толмачева И.Г.¹; Белоброва И.А.¹; Ключникова М.А.¹

bvn@ted.ch70.chel.su

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»

Аннотация:

Приведены методики и результаты исследований теплофизических свойств композиционного материала ТАМ-ИГИ-2 в исходном состоянии и после проведения ускоренных испытаний. Данный материал характеризуется высокой теплоаккумулирующей способностью и регламентированной температурой проявления эндотермического эффекта. Результаты работы могут быть использованы при оценке возможности применения материала в различных изделиях.

Ключевые слова:

теплоаккумулирующий материал, теплофизические свойства, ускоренные испытания.

Введение

Во многих образцах техники востребованы качественные материалы с заданными свойствами [1], в том числе, энергосберегающие материалы со скрытой формой аккумуляции энергии. Одним из таких материалов является материал марки ТАМ-ИГИ, который представляет собой резиноподобную композицию, состоящую из матрицы (связующее в виде пористой резины) и наполнителя (насыщенные высокомолекулярные кислоты или их производные – спирты), занимающего от 65 до 75% от объема материала и изменяющего агрегатное состояние в процессе нагрева. Наполнитель характеризуется высокой теплоаккумулирующей способностью и регламентированной температурой проявления эндотермического эффекта [2].

Для определения возможности применения термоаккумулирующих материалов в составе различных образцов техники необходимо знать реальные сроки их надежной эксплуатации и хранения. Проведение ускоренных испытаний (УИ) позволяет быстро оценить влияние климатических факторов на стабильность (сохраняемость) свойств применяемых материалов.

В настоящей работе объектом исследования являлся теплоаккумулирующий материал ТАМ-ИГИ-2 ТУ 752.013-2018, изготовленный ООО НПФ «ТЕХПОЛИКОМ» (г. Москва). Образцы ТАМ-ИГИ-2 были исследованы в исходном состоянии и после проведения УИ, имитирующих различные сроки хранения материала в транспортировочной пленке и без нее.

Расчет продолжительности ускоренных испытаний

Расчет продолжительности ускоренных испытаний, имитирующих 1, 3, 6, 9 и 12 месяцев складского хранения, проводили по формуле, основанной на уравнении Аррениуса [3]:

$$\tau_y = \tau_{xp} \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_3} \right) \right], \quad (1)$$

где τ_y, T_y – соответственно продолжительность и температура испытаний, ч, К; τ_{xp} – заданная продолжительность хранения, ч; E – коэффициент (энергия активации процесса старения), Дж/моль; T_3 – эквивалентная температура хранения, К; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Для расчета продолжительности УИ использовали наименьшее значение энергии активации одного из компонентов композиционного материала ТАМ-ИГИ-2, а именно, бутилкаучука ($E=16,9$ ккал/моль= $70,6$ кДж/моль). Эквивалентную температуру T_3 определяли по номограмме, приведенной в [3], которая в условиях складского хранения составляет $16\text{ }^\circ\text{C} = 289\text{ K}$. Ускоренные испытания проводили при температуре $T_y = 30\text{ }^\circ\text{C} = 303\text{ K}$, при которой в исследуемом материале не происходят физические и (или) химические превращения.

Исследование фазовых переходов материала ТАМ-ИГИ-2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Динамические измерения теплового потока от образцов материала ТАМ-ИГИ-2 выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре (пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$). Исследования проводили в интервале температур от 25 до $90\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ в воздушной среде.

В результате исследования были получены зависимости мощности теплового потока, нормализованного по массе, от температуры и времени (далее по тексту – ДСК-кривые). По ДСК-кривым в соответствии с [4, 5] определяли характеристические параметры фазовых переходов, происходящих в образцах исследуемого материала:

– температурный интервал перехода материала в ротационно-кристаллическое состояние $(T_n - T_k)^{T-T}$;

- тепловой эффект перехода в ротационно-кристаллическое состояние ΔH^{T-T} ;
- температурный интервал процесса плавления $(T_n - T_k)^{T-Ж}$;
- температуру максимума теплового эффекта процесса плавления $T_{max}^{T-Ж}$ (далее по тексту - температура максимума процесса плавления);
- тепловой эффект процесса плавления $\Delta H^{T-Ж}$.

На рисунке 1 приведен типичный вид ДСК-кривых, которые были получены при исследованиях образцов материала ТАМ-ИГИ-2.

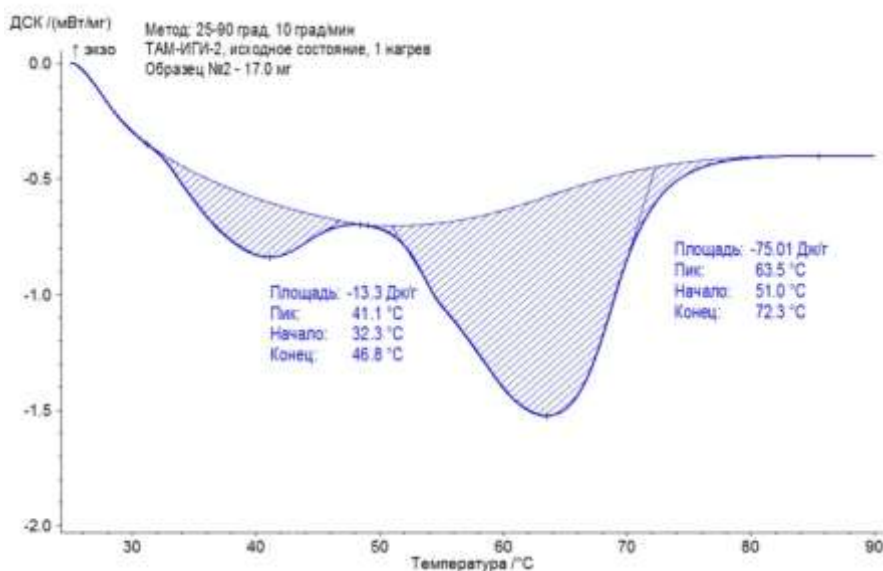


Рис. 1 – Типичный вид ДСК-кривой материала ТАМ-ИГИ-2

Результаты ДСК-исследования образцов ТАМ-ИГИ-2 в исходном состоянии и после проведения УИ приведены в таблице 1.

Анализируя полученные результаты исследования фазовых переходов в материале ТАМ-ИГИ-2 методом ДСК, можно отметить следующее:

- температурный интервал перехода в ротационно-кристаллическое состояние остался неизменным, независимо от продолжительности и условий хранения (в пленке или без нее);
- значение теплового эффекта перехода в ротационно-кристаллическое состояние при хранении материала ТАМ-ИГИ-2 без пленки изменялось в

переделах от 8,4 до 10,8 Дж/г, при хранении материала ТАМ-ИГИ-2 в пленке – от 7,6 до 9,3 Дж/г;

– температура максимума процесса плавления снизилась в среднем на $\approx 4,0$ °С после имитации 6 месяцев хранения, после имитации 9 и 12 месяцев хранения осталась на том же уровне;

– значение теплового эффекта плавления уменьшилось в среднем на $\approx 12,0$ Дж/г после имитации 6 месяцев хранения, независимо от условий хранения (в пленке или без нее), после имитации 9 и 12 месяцев хранения осталось на том же уровне.

Таблица 1

Характеристические параметры фазовых переходов образцов ТАМ-ИГИ-2
в исходном состоянии и после УИ

Этап исследования	Обозначение параметра, единица измерения				
	$(T_n - T_k)^{T-T}$, °С	ΔH^{T-T} , Дж/г	$(T_n - T_k)^{T-J}$, °С	T_{max}^{T-J} , °С	ΔH^{T-J} , Дж/г
Исходное состояние	32,5-47,5	11,0	51,8-73,8	64,6	75,5
После имитации 1 месяца хранения: - без пленки	33,2-48,0	8,4	52,8-74,5	65,2	76,8
После имитации 3 месяцев хранения: - без пленки	32,8-47,0	10,1	51,6-73,9	64,6	77,5
После имитации 6 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	32,0-46,6	9,4	47,2-75,4	60,8	66,0
	31,5-45,4	7,6	47,3-72,5	60,5	65,9
После имитации 9 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	31,5-46,7	10,7	47,6-74,8	61,3	66,2
	31,7-46,8	9,3	48,3-74,4	61,6	64,0
После имитации 12 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	31,2-47,1	10,8	47,4-73,3	60,9	65,2
	31,6-46,5	8,6	46,9-73,5	60,9	67,9

Таким образом, значения параметров фазовых переходов материала ТАМ-ИГИ-2 уменьшились относительно исходного состояния после имитации 6 месяцев хранения и остались на том же уровне после имитации 9 и 12 месяцев хранения, независимо от условий (в пленке или без нее).

**Исследование теплофизических свойств материала
ТАМ-ИГИ-2 методом лазерной вспышки**

Определение теплофизических характеристик материала проводили методом лазерной вспышки (пределы допускаемой относительной погрешности измерений температуропроводности прибора $\pm 8 \%$).

Образцы для исследования ТФХ представляли собой диски диаметром $\approx 12,7$ мм и толщиной ≈ 2 мм. Исследования проводили при следующих параметрах: напряжение лампы 270 В; оптический фильтр 50 %; количество вспышек – 7; выдержка между вспышками 60 с; температуры исследования 25 и 80 °С.

Определение температуропроводности $a(T)$, мм²/с, проводили по модели теплообмена, выбранной по критерию наилучшей корреляции между моделью и экспериментальными данными.

Расчет удельной теплоемкости $c_p(T)$, Дж/(г·К) выполняли, сравнивая сигналы детектора от образца и эталона. Эталон был исследован при тех же параметрах измерения (температура, напряжение лампы, тип импульса, оптический фильтр), что и образцы исследуемого материала.

Теплопроводность $\lambda(T)$, Вт/(м·К), при температуре исследования T , К, рассчитывали по формуле

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T), \quad (2)$$

где $a(T)$ – температуропроводность при температуре исследования T , м²/с;
 $\rho(T)$ – объемная плотность при температуре исследования T , г/м³;
 $c_p(T)$ – удельная теплоемкость при температуре исследования T , Дж/(г·К).

Для расчета $\lambda(T)$ образцов материала ТАМ-ИГИ-2 при температуре исследования 25 °С значение $\rho(T)$ принимали равным значению плотности, определенной методом гидростатического взвешивания.

Объемную плотность материала $\rho(T)$, г/м³, при температуре 80 °С рассчитывали с учетом значения относительного теплового расширения образцов по формуле

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{(1+\Delta l(T)/l_0)^3}, \quad (3)$$

где ρ_0 – объемная плотность при температуре 25 °С, г/м³;
 $\Delta l(T)$ – удлинение образца при температуре исследования T , мм;
 l_0 – начальная длина образца при температуре 25 °С, мм;
 $\Delta l(T)/l_0$ – относительное тепловое расширение при температуре исследования T , равное 0,0508 (определяли методом термомеханического анализа).

Значения теплофизических характеристик материала ТАМ-ИГИ-2 в исходном состоянии и после УИ, имитирующих различные сроки хранения в пленке и без нее, приведены в таблице 2.

Анализируя результаты исследования теплофизических свойств образцов материала ТАМ-ИГИ-2 в исходном состоянии и после УИ, имитирующих различные этапы хранения, можно отметить:

- продолжительность хранения не оказала значительного влияния на теплофизические характеристики материала;
- независимо от продолжительности УИ и температуры исследования значение теплоемкости осталось на уровне от 2,138 до 2,608 Дж/(г·К);
- при увеличении температуры исследования с 25 до 80 °С значение температуропроводности уменьшилось на ≈ 18 –28 %, теплопроводности – на 29–38 %, что характерно для наполнителя и матрицы материала ТАМ-ИГИ-2 [6– 8].

Значения теплофизических характеристик материала
ТАМ-ИГИ-2 в исходном состоянии и после УИ

Этап исследования	Значение параметров при температуре исследования, °С							
	25				80			
	ρ , г/см ³	a , мм ² /с	c_p , Дж/(г·К)	λ , Вт/(м·К)	ρ , г/см ³	a , мм ² /с	c_p , Дж/(г·К)	λ , Вт/(м·К)
Исходное состояние	0,865	0,097	2,371	0,199	0,746	0,080	2,380	0,141
После имитации 1 месяца хранения: - без пленки	0,890	0,105	2,341	0,219	0,767	0,079	2,393	0,145
После имитации 3 месяцев хранения: - без пленки	0,900	0,105	2,370	0,225	0,776	0,078	2,383	0,144
После имитации 6 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	0,890	0,098	2,347	0,204	0,767	0,072	2,608	0,145
	0,890	0,100	2,411	0,216	0,804	0,072	2,370	0,137
После имитации 9 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	0,890	0,094	2,376	0,197	0,767	0,071	2,537	0,134
	0,890	0,099	2,433	0,215	0,768	0,075	2,426	0,140
После имитации 12 месяцев хранения: - без пленки; - в пленке	0,910	0,096	2,215	0,193	0,784	0,074	2,390	0,140
	0,910	0,099	2,254	0,203	0,784	0,075	2,138	0,126

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

– значения параметров фазовых переходов теплоаккумулирующего материала ТАМ-ИГИ-2 уменьшились относительно исходного состояния после имитации 6 месяцев хранения и остались на том же уровне после имитации 9 и 12 месяцев хранения, независимо от условий (в транспортировочной пленке или без нее);

– значение теплоемкости теплоаккумулирующего материала ТАМ-ИГИ-2 осталось на одном уровне (от $\approx 2,1$ до $\approx 2,6$ Дж/(г·К)), независимо от продолжительности ускоренных испытаний;

– при увеличении температуры исследования с 25 до 80 °С значение температуропроводности уменьшилось на $\approx 18\text{--}28\%$, теплопроводности – на $\approx 29\text{--}38\%$.

Таким образом, продолжительность и условия хранения теплоаккумулирующего материала ТАМ-ИГИ-2 не повлияли на его теплофизические свойства, параметры фазовых переходов стабилизировались на одном уровне после имитации 6 месяцев складского хранения, как в транспортировочной пленке, так и без нее.

Литература

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.

2. Исаев А.Ю. Материалы, применяемые в качестве теплозащитных и теплоизоляционных // ж. Все материалы. Энциклопедический справочник. № 4, 2013. – С. 10–15.

3. ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 79 с.

4. ГОСТ Р 56724-2015 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации. – М.: Стандартиформ, 2016.

5. ГОСТ Р 56755-2015 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. – М.: Стандартиформ, 2016.

6. Котельникова Е.Н. Кристаллохимия парафинов. Методы исследования, результаты, поведение в природе / Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов. – СПб.: Журнал Нева, 2002. – 343 с.

7. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. –
М.: Химия, 1976. – 216 с.

8. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров.
– Минск, Наука и техника, 1971. – 120 с.

УДК 669-1

**Алюмоматричный композиционный материал, модифицированный
углеродными наноструктурами, для машиностроительной
и авиакосмической отрасли**

Евдокимов И.А.¹, к.т.н.; Хайруллин Р.Р.¹; Баграмов Р.Х.¹, к.т.н.;
Аксененков В.В.¹; Перфилов С.А.¹, к.т.н.; Поздняков А.А.¹, к.т.н.;
Кириченко А.Н.¹, к.ф.-м.н.

info@tisnum.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
(ФГБНУ ТИСНУМ)*

Аннотация:

Получены и исследованы наноструктурные алюмоматричные композиционные материалы, модифицированные углеродными нанокластерами. Композиты получены методом совместной механоактивации исходных материалов, с последующей горячей экструзией порошковых смесей. Для полученных композитов исследованы структурно-фазовый состав и физико-механические свойства в зависимости от концентрации углеродных наноструктур, параметров механоактивации и экструзии. Полученные композиты демонстрируют увеличение прочностных характеристик и стабильность структурно-фазового состава в широком интервале температур.

Ключевые слова:

алюминий, фуллерен, экструзия, механоактивация, наноструктура, углеродные наноструктуры, прочность.

Введение

Разработка новых материалов конструкционного и функционального назначения с улучшенными физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами является одной из основных задач современного материаловедения. В этом ключе, наиболее обширным классом исследуемых материалов являются металлы, сплавы и композиты на их основе. Особый интерес представляют высокопрочные алюмоматричные сплавы и композиты [1].

Современные тенденции развития машиностроительной и авиакосмической отрасли направлены на максимальное увеличение энергоэффективности узлов и агрегатов, за счет применения прочных материалов с высокой удельной прочностью [1, 2].

Сплавы и композиты на основе алюминия зарекомендовали себя как материалы, обладающие высокими механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами, в частности широким интервалом рабочих температур, сопротивлением усталостным нагрузкам, способностью работать в широком диапазоне температур – от криогенных ($-70 \div -196$ °С) до высоких (кратковременно до $300\text{--}350$ °С, длительно до $200\text{--}250$ °С), высоким вибродемпфированием, тепловым и шумовым экранированием и т. д [3].

Как известно, уровень физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств сплава или композита зависит, от особенностей его структурно-фазового состава [3]. В последнее десятилетие актуальным направлением повышения свойств сплавов и композитов на основе алюминия является наноструктурирование и модифицирование различными ультрадисперсными высокомолекулярными частицами, волокнами или усами [4], в частности различными углеродными наноструктурами (фуллеренами, нанотрубками, наноалмазами, графеноподобными структурами и т. д.).

Такие наноструктурные алюмоматричные композиционные материалы, модифицированные углеродными нанокластерами (НКМ) демонстрируют экстремально высокий уровень свойств и характеристик, значительно превосходящий традиционные алюминиевые сплавы и композиты [4, 5]. Всестороннее изучение влияния структурно-фазового состава на конечные физико-механические свойства таких НКМ является актуальным и перспективным для современной науки и техники.

Целью настоящей работы является подробное изучение влияния условий получения и конечного структурно-фазового состава на свойства объемных НКМ.

Материалы и методика проведения экспериментов

В качестве исходных материалов для получения НКМ применялся сплав АМг6 (ГОСТ 4784-97) и фуллерит C_{60} (99,9%). Для получения порошка НКМ применялся метод совместной механоактивации исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Для предотвращения окисления и протекания других не желательных реакций, все манипуляции с исходными материалами и полученными порошками проводили в заполненном аргоном перчаточном боксе MBroun Unilab поддерживающем в динамическом режиме чистоту атмосферы по кислороду и парам воды не хуже 0,1 ppm. Для получения объемных образцов НКМ механоактивированные порошковые смеси подвергались прямой горячей экструзии с коэффициентом деформации 6,2 через фильеру круглого сечения. Экструдированные образцы механически обрабатывали для дальнейших исследований и испытаний.

Образцы для структурных исследований методами оптической (Olimpus BX51), сканирующей (JSM-7600F) и просвечивающей (JEM-2010) электронной микроскопии подвергали механической полировке и химическому травлению. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре PANalytical Empyrean в $Cu\ K\alpha$ -излучении. На

основании полученных дифрактограмм с помощью программы MAUD методом функциональных параметров определяли средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводили с помощью установки на базе спектрометра TRAIХ 552 и детектора CCD Spec-10, 2KBUV 2048x512. В качестве возбуждающего излучения применялись лазер BeamLok 2065-7S (Spectra-Physics) с длиной волны 512 нм и лазер WaveTrain с длиной волны 257 нм. Исследование термической стабильности полученных НКМ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Perkin Elmer DSC8000.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г и времени нагружения 12 секунд. Испытания прочности образцов при растяжении, сжатии и изгибе проводили на универсальной разрывной машине Instron 5982.

Результаты исследований и их обсуждение

Выбор матричного алюминиевого сплава обусловлен условиями получения НКМ и спецификой возможных областей эксплуатации. В виду потенциального применения разрабатываемых НКМ в авиакосмической промышленности и машиностроении, важным требованием является обеспечение высокой удельной прочности в совокупности с коррозионной стойкостью, хорошей обрабатываемостью резанием, тепло- и электропроводностью и т.д.

В связи с тем, что температура рекристаллизации наноструктурного алюминия составляет всего 300–350 °С [5, 6], применение термически-упрочняемых алюминиевых сплавов не позволит в полной мере использовать их прочностной потенциал. Исходя из этого, более предпочтительным является применение алюминиевых сплавов с деформационным типом упрочнения. Сплав АМг6 обладает привлекательным комплексом физико-

механических, технологических и эксплуатационных свойств, удовлетворяющих особенностям технологического процесса получения НКМ и требованиям при эксплуатации.

В процессе размола средний размер кристаллитов алюминия уменьшается от исходного размера 200–250 мкм до 40–50 нм. На рисунке 1 представлена кинетика измельчения кристаллитов алюминия в зависимости от времени обработки.

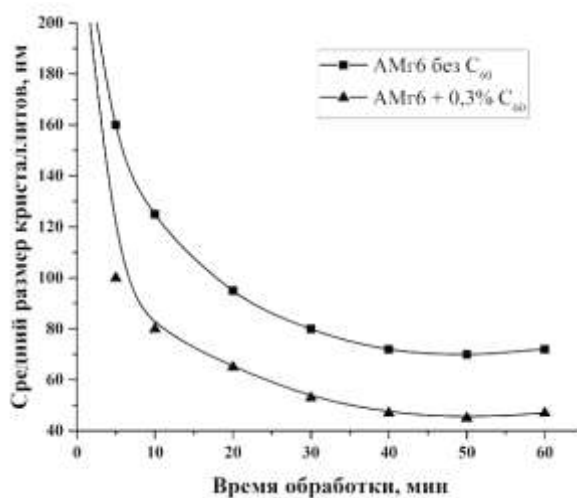


Рис. 1 – Зависимость среднего размера кристаллитов алюминия от времени размола и концентрации фуллерена C_{60}

Из представленных данных видно, что средний размер кристаллитов алюминия стремительно уменьшается за первые 10–15 минут обработки до 70–105 нм, в зависимости от содержания фуллерена C_{60} . В процессе последующего размола наблюдается дальнейшее уменьшение размера кристаллитов до 45–70 нм, однако скорость измельчения значительно ниже. Было установлено, что увеличение времени обработки свыше 60 минут не оказывает значительного влияния на средний размер кристаллитов алюминия. В некоторых случаях наблюдается обратный процесс увеличения кристаллитов, что может быть объяснено протеканием процессов динамической рекристаллизации наноразмерных частиц алюминия в условиях размола в планетарной шаровой мельнице. Введение в состав НКМ

0,3 вес.% фуллерена C_{60} значительно повышает кинетику измельчения кристаллитов алюминия и позволяет достичь размера зерна 45–50 нм, за 30 минут обработки, что обусловлено замедлением процессов рекристаллизации и сваривания частиц за счет распределения C_{60} по границами кристаллитов [5, 7].

Средний размер кристаллитов алюминия был измерен по данным РФА с помощью программного пакета MAUD методом функциональных параметров. Для подтверждения полученных данных были проведены исследования структуры полученных в результате размола порошков со средним размером кристаллитов 40–45 нм, методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии (рис. 2).

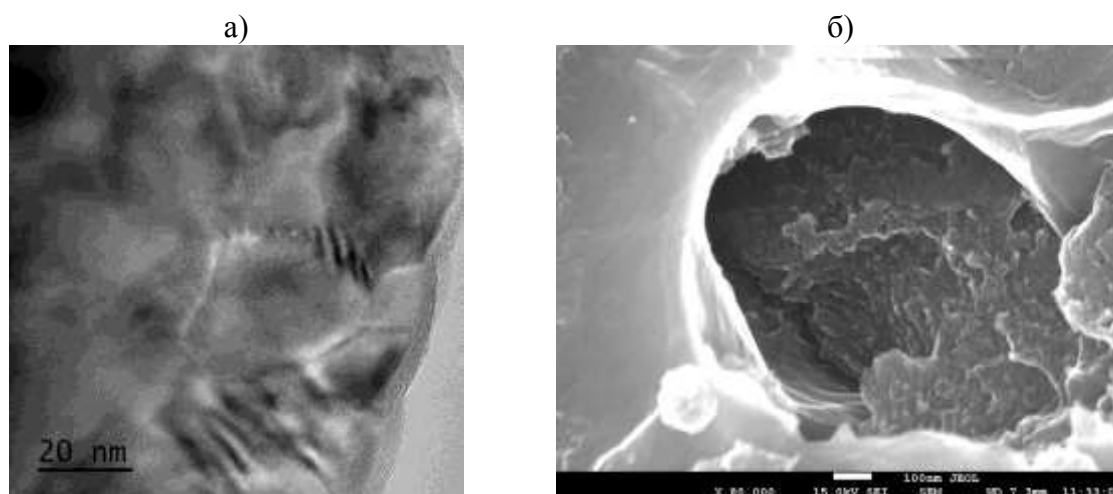


Рис. 2 – Исследование структуры НКМ АМг6 + 0,3% C_{60} после 50 минут размола, с помощью: а) ПЭМ; б) СЭМ

На представленных снимках видно, что результаты определения среднего размера кристаллитов алюминия по данным РФА, совпадают с результатами прямых исследований методами электронной микроскопии.

Фазовый состав полученных порошков был исследован методами РФА и КРС. Результаты исследований представлены на рисунке 3.

Как видно из представленных на рисунке 3а данных, фазовый состав порошков после размола не отличается от исходного матричного сплава. Единственным отличием между рентгенограммами является уширение

основных линий алюминия и их смещение в область меньших углов. Эти эффекты вызваны уменьшением среднего размера кристаллитов и увеличением параметра решетки из-за увеличения концентрации твердого раствора магния в решетке алюминия [6].

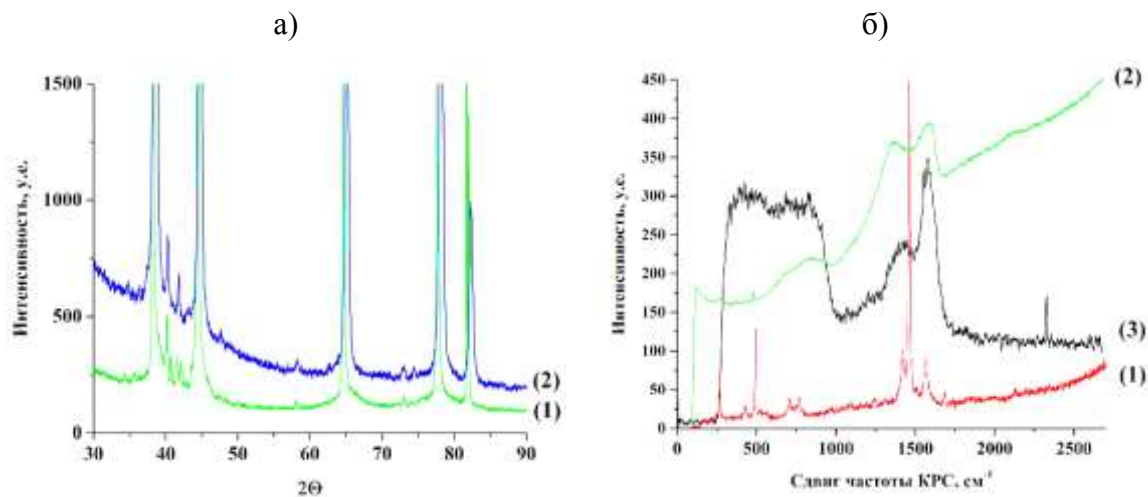


Рис. 3 – Исследование фазового состава методом:

- а) РФА (1) – исходный сплав АМг6, (2) – НКМ АМг6 + 0,3 вес.% С₆₀ после 50 минут МА;
б) КРС (1) – фуллерит С₆₀ (514 нм); (2) – НКМ АМг6 + 0,3 вес.% С₆₀ после 50 минут МА (514 нм); (3) – НКМ АМг6 + 0,3 вес.% С₆₀ после 50 минут МА (257 нм).

Анализ спектров КРС полученных при исследовании НКМ (рис. 3б) показывает, что применение в качестве возбуждающего излучения зеленого лазера с длиной волны 514 нм вызывает сильную люминесценцию, что затрудняет анализ спектров (рис. 3б-2). Согласно [5, 7] именно в этой области находятся характерные пики соединений алюминия с углеродом. Для снижения люминесценции, в качестве возбуждающего излучения применялся УФ лазер с длиной волны 257 нм (рис. 3б-3).

Согласно [5–7] широкое гало в области 700 см^{-1} , а также пики в области 1430 см^{-1} и 1580 см^{-1} , могут относиться к соединениям фуллерена С₆₀ с алюминием. Наложение пиков в области 700 см^{-1} , характеризует алюминий-углеродную фазу, которая представляет собой комплексное химическое соединение фуллерена С₆₀ с алюминием. Согласно [5, 8] образование таких соединений в условиях размолла в планетарной шаровой мельнице и

интенсивной пластической деформации возможно и энергетически выгодно. Квантово-химические расчеты проведенные в [5, 8] показали, что прочность ковалентных связей между алюминием и фуллереном в таких соединениях может составлять 0,5–2,1 эВ. Образование таких соединений алюминия с фуллереном C_{60} может обеспечить дополнительную сшивку кристаллитов алюминия и оказать положительное влияние на прочностные свойства материала.

Стоит отметить, что на спектрах КРС порошков НКМ после размола, пиков характерных для карбида алюминия Al_4C_3 (492 и 857 см^{-1}) не наблюдается.

Наноструктурные материалы, как правило, находятся в метастабильном состоянии, и при приложении к ним внешнего воздействия (нагрев, давление, облучение и т.д.) переходят в более энергетически выгодное состояние. В случае наноструктурных металлических материалов такие процессы, как правило, проявляются в виде рекристаллизации и других структурно-фазовых превращениях. Для исследования термической стабильности полученных порошков НКМ и установления критических параметров дальнейшей обработки, были проведены исследования с помощью ДСК (рис. 4).

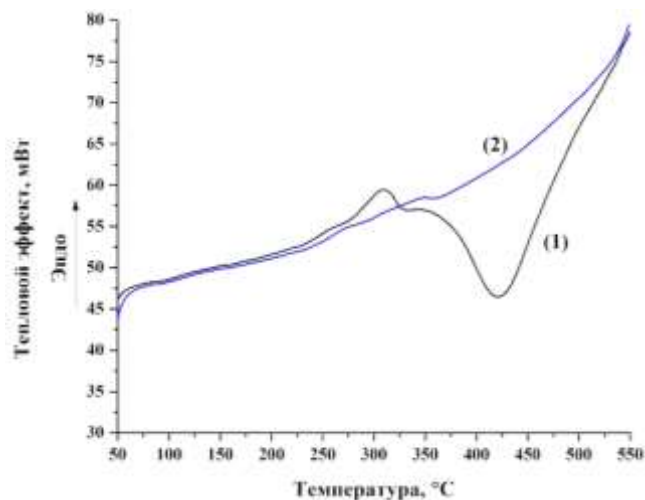


Рис. 4 –ДСК кривые испытаний порошков НКМ AMг6 + 0,3% C_{60} после 50 минут размола: (1) – первый нагрев; (2) – второй нагрев

Как видно из представленных на рисунке 4 данных, в области температур 290–500 °С наблюдается протекание необратимых превращений в НКМ сопровождающихся эндо- и экзотермическими реакциями. Методом КРС и РФА было установлено, что наблюдаемые тепловые эффекты связаны с рекристаллизацией матричного сплава, разрушением алюминий-фуллереновых комплексов и образованием карбида алюминия Al_4C_3 (рис. 5).

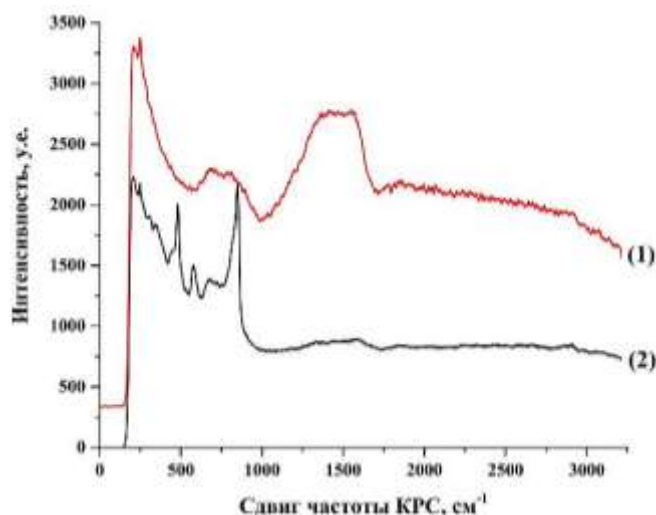


Рис. 5 – Исследование фазового состава НКМ АМГ6 + 0,3% C_{60} после отжига, методом КРС (458 нм): (1) – НКМ АМГ6 + 0,3% C_{60} после 50 минут размола; (2) – НКМ АМГ6 + 0,3% C_{60} после отжига при 400 °С

Образование карбида алюминия Al_4C_3 является нежелательным, поскольку его наличие может снизить физико-механические и эксплуатационные свойства полученного материала. Присутствие на границах кристаллитов или агломератов поверхностного слоя из карбида может затруднить образование металлоуглеродных комплексов и ухудшить спекаемость порошков НКМ. Кроме того, при эксплуатации материала возможен гидролиз Al_4C_3 , который будет сопровождаться коррозией по границам зерен алюминия, что приведет к возникновению пор и потере прочности [5, 9].

Таким образом, на основании анализа полученных данных было установлено, что температура консолидации порошков наноструктурных

алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} , не должна превышать 290–300 °С. Это позволит сохранить наноразмерную структуру материала, а также предотвратит протекание нежелательных фазовых превращений.

На основании проведенных исследований структурно-фазового состава порошков НКМ и их термической стабильности были выбраны режимы консолидации порошковых смесей и проведена прямая горячая экструзия. Общий вид экструдированных заготовок и приготовленных из них образцов представлен на рисунке 6.

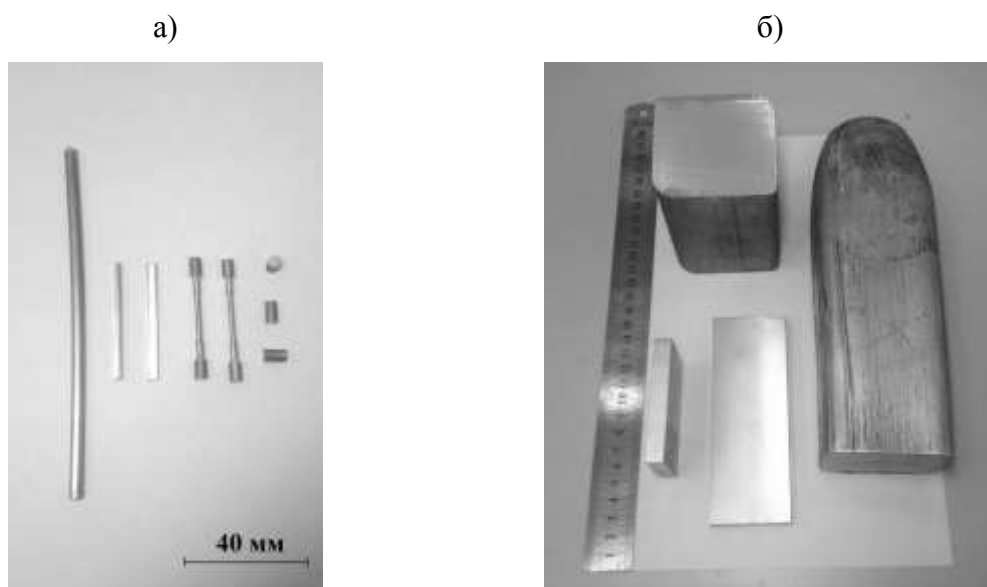


Рис. 6 – Общий вид экструдированных заготовок и изготовленных из них образцов
а) малогабаритные образцы диаметром 4 мм; б) крупногабаритные образцы сечением 70×70 мм

Экструдированные образцы отжигали при температуре 200 °С в течение 120 часов для снятия внутренних напряжений, после чего подвергали механической обработке для проведения дальнейших испытаний и исследований.

Длительные (до пяти суток) отжиги экструдированных образцов наноструктурных НКМ при температуре 190–200 °С, не оказывали негативного влияния на конечные механические свойства, а наоборот

приводили к повышению прочностных характеристик на 5–7%. Такой прирост механических свойств объясняется снятием внутренних напряжений и стабилизацией твердых растворов.

Согласно данным РФА, после экструзии структурно-фазовый состав НКМ остался без изменений, что говорит о термической стабильности полученных материалов в выбранном температурном диапазоне. Представленная на рисунке 7а микроструктура НКМ характерна для экструдированных материалов. Структура НКМ состоит из вытянутых вдоль оси экструзии зерен со средним размером 70–150 мкм. Стоит отметить, что размер зерен в спеченном материале соответствует размеру частиц порошка после размола (рис. 7б). Такое наследование структуры открывает широкие возможности управления конечными физико-механическими свойствами НКМ на разных этапах его получения.

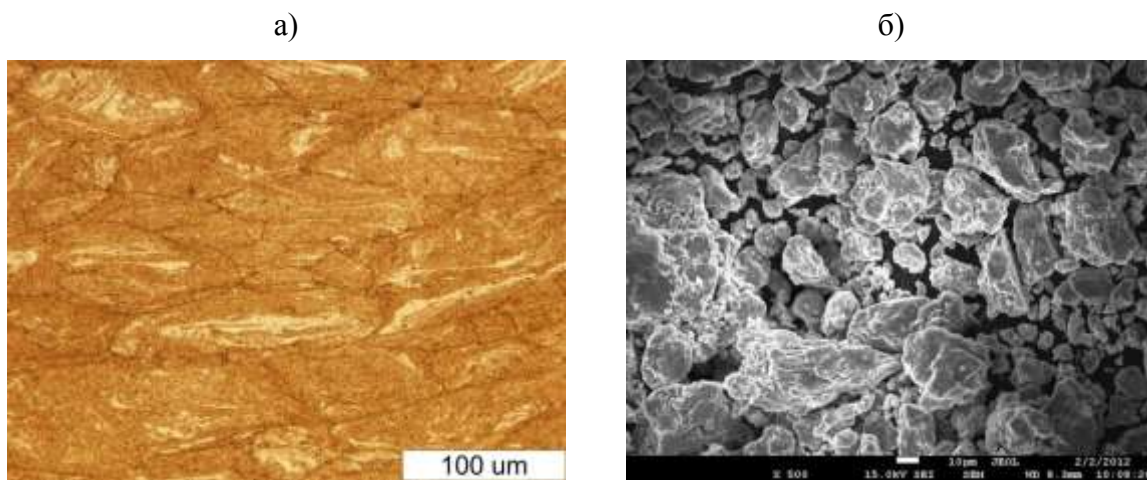


Рис. 7 – Исследование структуры НКМ AMg6 + 0,3% C₆₀:

а) после экструзии методом оптической микроскопии; б) после МА методом СЭМ

В исследуемых образцах не обнаружены крупные несплошности, микроразрывы, трещины и другие дефекты характерные для экструдированных материалов [7, 9]. Плотность образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составляет $2,61 \pm 0,01$ г/см³, что соответствует относительной плотности 99,8–99,9% от теоретической. В

таблице 1 представлены некоторые физико-механические свойства исследуемы КМ.

Таблица 1

Физико-механические свойства наноструктурных КМ,
модифицированных фуллеренами C₆₀

Материал	Температура экструзии, °С	Предел прочности при растяжении, ГПа	Предел прочности при сжатие, ГПа	Предел прочности при изгибе, ГПа	Микротвердость, ГПа	Удельная прочность, кМ
Исх. сплав АМг6	-	0,34	0,36	0,34	0,2	13
АМг6 без C ₆₀	290-300	0,55	0,56	0,88	1,7	21
АМг6 + 0,3% C ₆₀	290-300	0,82	0,85	1,11	2,1	31,3
АМг6 + 0,3% C ₆₀	450-470	0,54	0,57	0,80	0,55	20,6
АМг6 + 0,3% C ₆₀ пром. получение	290-300	0,78	0,83	0,97	0,2	29,8

Из представленных в таблице 1 данных видно, что наноструктурирование матрицы совместно с модифицированием фуллереном C₆₀, позволяет увеличить прочность НКМ до 2,5 раз, при сохранении низкой плотности алюминиевого сплава. Высокие значения удельной прочности сопоставимые с показателями титановых сплавов [8], делают разработанные НКМ привлекательными для применения в авиакосмической, машиностроительной и других областях науки и техники, где соотношение прочности материала к его весу является ключевым.

Экструзия порошков КМ при температуре выше 300 °С ведет к резкому снижению механических свойств и увеличению пластичности до показателей исходного матричного сплава. Это связано с рекристаллизацией алюминиевых зерен, разрушением алюминий-фуллереновых соединений и образованием карбида алюминия Al₄C₃.

Таким образом, полученные НКМ могут конкурировать по прочностным свойствам с углеродистыми и легированными сталями, а по значениям удельной прочности не уступают некоторым титановым сплавам и стеклопластикам. Обладая комплексом высоких механических свойств и стабильным структурно-фазовым составом, исследуемые материалы представляют значительный интерес с точки зрения их применения в авиакосмической, машиностроительной и других областях науки и техники где соотношения прочности изделия к его весу является ключевым.

Выводы

1. Показано, что наноструктурирование алюминиевой матрицы в совокупности с модифицированием фуллереном C_{60} является эффективным способом повышения физико-механических свойств алюмоматричных композиционных материалов. Высокие прочностные характеристики таких НКМ делают их применение перспективным в современной науке и технике.

2. Увеличение прочностных характеристик НКМ связано с уменьшением среднего размера кристаллитов алюминия (закон Холла-Петча), твердорастворным и дислакационным механизмами упрочнения, а также с образованием ковалентных металло-углеродных комплексов.

3. Снижение транспортных свойств НКМ (температуропроводность) вызвано подавлением фононной составляющей за счет увеличения границ кристаллитов (уменьшение свободного пробега фононов) и их сильной дефектности. При этом анизотропия транспортных свойств вдоль и поперек оси экструзии почти отсутствует.

4. Диапазон температурной стабильности НКМ ограничен $290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Превышение данной температуры ведет к росту среднего размера ОКР, распаду металло-углеродных комплексов и образованию карбида алюминия Al_4C_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 14.06.2019 г. № 075-15-2019-1307 (№14.574.21.0162). Идентификатор соглашения: RFMEFI57417X0162.

Литература

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
2. Корнышева И.С., Мухина И.Ю., Гончаренко Е.С. и др. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–22.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review Riccardo Casati and Maurizio Vedani Metals 2014, 4, 65–83.
5. Структура и свойства наноструктурных композиционных материалов системы алюминий-ононы Конструкции из композиционных материалов 1, 2013 Евдокимов И.А., Ваганов В.Е., Решетняк В.В., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И., Перфилов С.А., Кириченко А.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Татьянин Е.В., Иванов Л.А.
6. Murashkin M.Yu., Kil'mametov A.R., Valiev R.Z. Structure and mechanical properties of an aluminum alloy 1570 subjected to severe plastic deformation by high-pressure Torsion // The physics of metals and metallography, 2008. V. 106. №.1. P. 90–96.
7. Евдокимов И.А., Пивоваров Г.И., Бланк В.Д., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Ваганов В.Е. Металлоуглеродный композиционный

материал на основе алюминия // Химия и химическая технология, 2011. Т.54.
№.7. С. 58–62.

8. Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tatiyanin E., Aksenonkov V., Perfilov S., Lomakin R., Diyakov E., Zaitsev V. Fulleride of aluminum nanoclusters // Journal Applied Physics, 2010, V. 108. №9. P.094317.

9. Electrical conductivity of nanostructured and C60-modified aluminum A. Zameshin, M. Popov, V. Medvedev, S. Perfilov, R. Lomakin, S. Buga, V. Denisov, A. Kirichenko, E. Skryleva, E. Tatiyanin, V. Aksenonkov Applied Physics A Materials Science & Processing ISSN 0947-8396 Volume 107 Number 4 2012.

УДК 691.327:666

Структурообразование и свойства геополимерных строительных материалов

Ерофеев В.Т. ¹, д.т.н.; Богатов А.Д. ¹, к.т.н.; Богатова С.Н. ¹, к.т.н.;

Казначеев С.В. ¹, к.т.н.; Родин А.И. ¹, к.т.н.;

yerofeevvt@mail.ru;
bogatovad@list.ru;
bogatovasn@mail.ru;
kaznacheevsv@mail.ru;
al_rodin@mail.ru

¹ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

Аннотация:

Аннотация: в данной работе была предпринята попытка получения геополимерных строительных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе отходов стекла для создания альтернативы портландцементу. Исследованы технологические особенности получения геополимеров и их свойства.

Ключевые слова:

геополимерные материалы, воздействие биологически активных сред.

В настоящее время проблеме утилизации побочных продуктов промышленных производств в нашей стране не уделяется достаточного внимания. Ежегодно предприятия сбрасывают в отвалы сотни тонн отходов, загрязняющих окружающую среду и негативно влияющих на экологическую обстановку. Учитывая тот факт, что отношение к этому процессу не имеет тенденции к изменению в лучшую сторону, можно предположить, что данная проблема со временем будет приобретать все большую актуальность. Поэтому уже сейчас необходимо обратить на это пристальное внимание и постараться привлечь к решению столь важной задачи максимальное количество отраслей народного хозяйства.

Одним из основных препятствий на пути к решению вышеобозначенной проблемы является отсутствие достаточного количества реальных проектов, заключающихся в разработке технологических решений, позволяющих обеспечить повторное использование промышленных отходов при получении продукции различного назначения.

О возможности утилизации отходов стекла за счет индустрии строительных материалов ученые вели разговоры еще с 70-х годов, однако практические исследования в этой области не проводились. В настоящее время целый ряд отечественных и зарубежных вузов и НИИ заняты разработкой строительных композитов с его использованием. Например, специалисты инженерного факультета и прикладных наук Колумбийского университета (штат Нью-Йорк) работают над проблемой замены каменного заполнителя в бетоне боем стекла. Решением подобных задач занимаются и отечественные ученые. Определенные успехи достигнуты усилиями специалистов Мордовского государственного университета [1, 4].

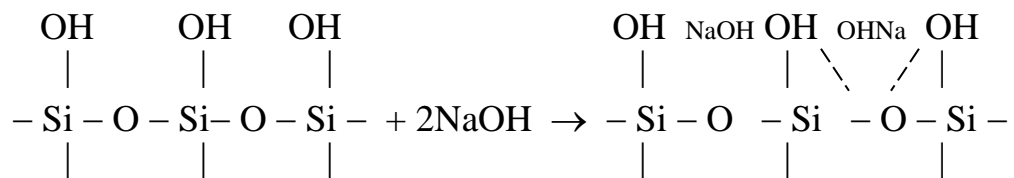
Основной задачей наших исследований являлась разработка эффективных технологий, позволяющих использовать бой стекла не только в виде заполнителя, но и в качестве основного компонента связующего. Подобные работы проводились и проводятся профессорами А.П. Меркиным,

Ю.П. Горловым и их учениками. Ими были разработаны составы бесцементных связующих на основе природных и искусственных стекол, способные отверждаться в условиях гидротермальной обработки [2, 3]. Учитывая высокую энергоемкость, а соответственно и стоимость подобных технологических операций, наиболее перспективным способом утилизации боя стекла за счет индустрии строительных материалов представляется получение связующего и бетонов на его основе, твердеющих при температуре изотермического цикла, не превышающей 90 °С. В настоящей работе приводятся результаты исследования подобных композитов.

Превращение тонкодисперсного порошка связующего на основе боя стекла в камневидное тело происходит в результате взаимодействия компонентов, входящих в его состав, с водными растворами щелочей [2]. Для уточнения механизма твердения подобного связующего рассмотрим процесс взаимодействия водных растворов, имеющих повышенный уровень водородного показателя, с кремнеземом (основным компонентом вяжущего). Данный процесс представляет собой гетерогенную реакцию и состоит из ряда стадий, главными из которых являются, диффузия компонентов жидкой среды к поверхности раздела фаз, процесс адсорбции гидратированных катионов щелочных металлов на активных участках поверхности кремнезема (сорбция в общем случае сопровождается изменением состояния кремнекислородных тетраэдров, что влечет за собой деполимеризацию кремнекислоты за счет разрыва кремнекислотных связей), последующий акт химического взаимодействия и, наконец, отвод продуктов реакции в межзерновой объем.

Процесс деполимеризации кремнезема связан с явлением адсорбции и объясняется привлечением представления о координационной ненасыщенности атомов кремния. Молекулы NaOH подходят к поверхности кремнезема таким образом, что группы OH образуют с атомом кремния координационную связь. Механизм, согласно которому происходит

взаимодействие NaOH с SiO₂ на стадии деполимеризации кремнезема, можно представить следующим образом:



Моменту адсорбции двух гидроксид ионов на силановом участке поверхности атома кремния, который находится в тетраэдрическом окружении, соответствует увеличение координационного числа кремния до 6. С достижением последнего происходит перераспределение энергии связей. Образование такого переходного комплекса приводит к ослаблению ≡ Si – O – Si ≡ связей. Частица, соответствующая мономеру, в таком переходном состоянии удерживается менее прочно своими соседями, и, таким образом, создаются условия для перехода ее в раствор. С увеличением температуры возрастает подвижность элементов кремнекислородного скелета, уменьшается жесткость связей, и, следовательно, требуется меньшая энергия для отрыва тетраэдра.

С учетом описанных выше процессов, происходящих при взаимодействии водных растворов щелочей с кремнеземом, механизм твердения связующего на основе боя стекла представляется следующим образом. Первоначально под воздействием щелочи и повышенной температуры с поверхности частиц стекла растворяется тонкодисперсный аморфный кремнезем, в результате чего повышается его концентрация в растворе, конденсируется пар, что приводит к понижению рН среды и вызывает реакцию поликонденсации с образованием геля поликремниевой кислоты, который склеивает не полностью растворившиеся частицы стекла и зерна наполнителя. Дальнейшее воздействие температуры в процессе

термовлажностной обработки приводит к кристаллизации геля кислоты с образованием труднорастворимых гидроалюмосиликатных соединений.

С целью экспериментального подтверждения данного теоретического предположения нами были проведены исследования процессов структурообразования композитов на уровнях микро- и макроструктуры с использованием метода рентгеноструктурного анализа.

Результаты исследования сырьевых материалов показали, что на дифрактограмме боя стекла в интервале углов 2θ 8-40° наблюдается аморфное гало, характерное для неупорядоченных структур, обладающих лишь ближним порядком в расположении частиц. Кроме стеклофазы в образце присутствует небольшое количество кристаллических фаз, о чем свидетельствует неполный набор дифракционных рефлексов слабой интенсивности ($d = 0,424; 0,334; 0,228$ нм), соответствующий кристаллической фазе SiO_2 в форме кварца и полевого шпата ($d = 0,322$ нм).

На рентгенограмме, отражающей фазовый состав минеральной добавки, входящей в состав связующего, наблюдается ряд дифракционных отражений, относящихся к кристаллическим фазам кварца ($d = 0,424; 0,228$ нм), полевого шпата ($d = 0,652; 0,424; 0,356; 0,346; 0,326; 0,322; 0,299$ нм) и монтмориллонита ($d = 0,242; 0,168; 0,150$ нм). На дифрактограммах отвержденных образцов связующего фиксируются линии кристаллических новообразований с d , равным $0,707; 0,404; 0,318; 0,268$ нм, соответствующие цеолиту $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}\times 9\text{H}_2\text{O}$ и щелочным алюмосиликатам типа альбита – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($d = 0,374; 0,321; 0,292$ нм), а также ряд дифракционных отражений, относящихся к кристаллическим фазам SiO_2 в форме низкотемпературных модификаций кварца ($d = 0,424; 0,334; 0,228$ нм).

Как известно, физико-механические свойства бетона во многом определяются структурой контакта между матричным материалом и заполнителем. Под влиянием процессов, протекающих на границе контакта

связующего с поверхностью заполняющей части, происходит формирование структуры окаймляющих и омоноличивающих слоев вокруг зернистого заполнителя. Характер и полнота этих процессов зависят от многих факторов: природы минерального вяжущего и наполнителя, дисперсности наполнителя, кристаллохимических свойств и структуры минералов, содержания жидкой среды в смеси, присутствия в системе поверхностно активных и других добавок, температуры отверждения, степени уплотнения и т. д.

Фазовый состав новообразований в зоне контакта стеклощелочного связующего с заполнителями в настоящее время малоизучен. Отличительной особенностью подобных систем является повышенный уровень водородного показателя матричной составляющей. Едкие щелочи, участвующие в процессе гидратации вяжущего, активно взаимодействуют с минералами глин и другими силикатными веществами, что позволяет использовать в качестве заполнителей широкий спектр естественных и искусственных заполнителей, включая отходы производств.

В наших исследованиях в качестве заполнителей рассматривались гранитный и известняковый щебень, керамзитовый гравий, бой глиняного кирпича и стекла ламп накаливания. Учитывая тот факт, что в начальный период гидратации и структурообразования влияние заполнителя на состав образующихся фаз контакта незначительное, исследования проводились после шести месяцев выдерживания бетонов на основе стеклощелочного связующего при нормальных условиях. В ходе эксперимента установлено, что на рентгенограмме, отражающей фазовый состав зоны контакта гранитного щебня со связующим наблюдается ряд дифракционных отражений, относящихся к кристаллическим фазам гидросиликата кальция C_2SH_2 ($d = 0,303$ нм) и щелочного алюмосиликата типа анальцима $NaAlSi_2O_6 \times H_2O$ ($d = 0,343; 0,174$ нм). При использовании в качестве

заполнителя керамзитового гравия и боя глиняного кирпича в зоне контакта присутствуют новообразования дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($d = 0,263$ нм); цеолитового соединения $\text{Na}_2\text{Al}_2 \times \text{SiO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,300; 0,271; 0,245$ нм), гидрата нефелина ($d = 0,274; 0,224; 0,191; 0,187$ нм). Зона контакта связующего со стеклянным заполнителем представлена закристаллизованным силикатом натрия Na_2SiO_3 ($d = 0,530; 0,355; 0,304$ нм), гидросиликатом кальция тоберморитовой группы C_2SH_2 ($d = 0,303$ нм) и анальцимом. Новообразования в зоне контакта известнякового заполнителя и вяжущего представлены карбосиликатом кальция $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$ ($d = 0,307; 0,301; 0,297; 0,280; 0,210$ нм), карбонатом кальция в форме кальцита ($d = 0,303; 0,250; 0,228; 0,208$ нм), гидросиликатом кальция тоберморитовой группы и гидроалюмосиликатным соединением типа анальцима.

Таким образом, с учетом полученных результатов можно сделать вывод, что на поздней стадии твердения композиционных материалов на основе стеклощелочного связующего заполнители способствуют образованию весьма плотной и однородной структуры контактной зоны из соединений сложного щелочного и щелочно-щелочноземельного гидроалюмосиликатного состава.

В последнее время все большее внимание уделяется исследованию эксплуатационной надежности строительных материалов и в частности их устойчивости в условиях воздействия биологически активных сред. К подобным средам относятся бактерии, грибы, актиномицеты.

Как показывает статистика, из различных видов микроорганизмов наибольшее повреждающее воздействие на промышленные, и строительные материалы оказывают мицелиальные грибы [5, 6]. Их высокая деструктивная активность обусловлена способностью адаптироваться к материалам различной химической природы, что связано, прежде всего, с наличием у них хорошо развитого, мощного и мобильного ферментного комплекса. Метаболические особенности грибов, вызывающих повреждения,

закljučаются в том, что они обладают системами высокоактивных окислительных, гликолитических и других более или менее специфических ферментов, осуществляющих разнообразные химические превращения сложных субстратов. Расщепление таких субстратов может происходить путем окисления, гидроксирования, разрыва кольца и двойных связей в циклических соединениях, трансформации молекул и соединений, биохимического синтеза и другими путями.

Нами проведены исследования стойкости композитов на основе различных видов вяжущих в условиях воздействия мицелиальных грибов. Испытания материалов проводились в соответствии с ГОСТ 9.049-91 по двум методам: 1 (без дополнительных источников питания) и 3 (с применением твердой питательной среды Чапека-Докса).

В табл. 1 приведены результаты исследований, показывающие кинетику изменения биологической стойкости композитов на основе различных видов вяжущих после выдерживания в воздушно-сухих условиях в течение трех и двенадцати месяцев, а также количественные показатели их биостойкости после длительного срока выдерживания в условиях испытаний при наличии постоянной действующей питательной среды во время испытаний.

Таблица 1

Результаты исследования биостойкости вяжущих

Наименование материала	Метод 1	Метод 3	Результат
<i>после набора марочной прочности</i>			
Стеклощелочное вяжущее	0	0 ($R^* = 45$ мм)	фунгициден
Портландцементный камень	0	3	грибостоек
Гипсовый камень	4	5	негрибостоек
Отвержденная эпоксидная смола	2	5	грибостоек
<i>после выдерживания в течение 3 месяцев в воздушно-сухих условиях</i>			
Стеклощелочное вяжущее	0	0 ($R=15$ мм)	фунгициден
Портландцементный камень	0	3	грибостоек
Гипсовый камень	4	5	негрибостоек
Отвержденная эпоксидная смола	2	5	грибостоек
<i>после выдерживания в течение 12 месяцев в воздушно-сухих условиях</i>			

Стеклощелочное вяжущее	0	2	грибостоек
Портландцементный камень	0	4	грибостоек
Гипсовый камень	4	5	негрибостоек
Отвержденная эпоксидная смола	4	5	негрибостоек
<i>после выдерживания в течение 3 месяцев в питательной среде Чапека–Докса</i>			
Стеклощелочное вяжущее	–	1	фунгициден
Портландцементный камень	–	5	нефунгициден
Гипсовый камень	–	5	нефунгициден
Отвержденная эпоксидная смола	–	5	нефунгициден

*R – радиус зоны ингибирования роста грибов.

Результаты, приведенные в табл. 1 свидетельствуют о том, что после набора марочной прочности только образцы стеклощелочного вяжущего обладают фунгицидными свойствами. Высокая биостойкость вяжущего на основе боя стекла объясняется повышенным уровнем основности системы. Старение материалов уменьшает их биостойкость, так, например, у образцов стеклощелочного вяжущего радиус зоны ингибирования роста грибов снижается, а отвержденная эпоксидная смола становится негрибостойкой. Выдерживание материалов в условиях воздействия биосреды при наличии питательной среды для мицелиальных грибов способствует росту биообрастания материалов.

С целью выявления потенциальных биодеструкторов вяжущих после выдерживания в воздушно-сухих условиях были проведены исследования по определению видового состава микроорганизмов, заселяющих их. Задачей исследований являлось установление количества родов грибов из присутствующих в воздухе помещения, способных использовать вяжущие вещества в качестве источника питания, а также определение конкретных видов – представителей данного рода. Видовой состав грибов приведен в табл. 2.

Видовой состав колоний грибов, заселяющих вяжущие

Наименование материала	Виды грибов	Общее количество видов грибов / количество родов
1	2	3
<i>после выдерживания в течение 3 месяцев в воздушно-сухих условиях</i>		
Стеклощелочное вяжущее	Грибов нет	0
Портландцементный камень	<i>Aspergillus ustus</i>	1/1
Гипсовый камень	<i>Aspergillus ustus, Penicillium nigricans, Mucor corticola, Chaetomium globosum, Verticillium nigrescens</i>	5/5
Отвержденная эпоксидная смола	<i>Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Penicillium nigricans, Mucor corticola</i>	4/3
<i>после выдерживания в течение 12 месяцев в воздушно-сухих условиях</i>		
Стеклощелочное вяжущее	<i>Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Penicillium notatum, Penicillium claviforme, Penicillium cyclopium, Penicillium ochrochloron, Penicillium nigricans, Fusarium moniliforme, Cladosporium elatum</i>	9/4
Портландцементный камень	<i>Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Alternaria brassicae, Cladosporium elatum</i>	4/3
1	2	3
Гипсовый камень	<i>Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Aspergillus fumigatus, Aspergillus clavatus, Aspergillus oryzae, Penicillium notatum, Cladosporium elatum, Fusarium sambucinum, Chaetomium dolichotrichum, Mucor corticola, Mucor circinelloides, Alternaria brassicae</i>	12/7
Отвержденная эпоксидная смола	<i>Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Aspergillus fumigatus, Aspergillus ruber, Penicillium notatum, Alternaria brassicae, Alternaria pluriseptata, Fusarium moniliforme, Cladosporium elatum</i>	9/5

После выдерживания в течение 3 месяцев образцов на портландцементе обнаружен 1 род гриба – *Aspergillus ustus*, гипсового камня – 5 родов грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Chaetomium*, *Verticillium*), отвержденной эпоксидной смолы – 3 рода грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*). Увеличение срока выдерживания образцов способствовало расширению видового состава грибов. Количество грибов, которые были обнаружены на поверхностях исследуемых составов после выдерживания в воздушно-сухих условиях в течение 12 месяцев, резко увеличилось. На стеклощелочном вяжущем при выдерживании в нормальных условиях в течение 3 месяцев колонии грибов не обнаружены, а после 12 месяцев колонии грибов хотя и обнаружены на образцах, но развиваются медленно и находятся в угнетенном состоянии.

В этой связи применение стеклощелочных композитов в зданиях с биологически активными средами является наиболее предпочтительным, т. к. в этом случае наряду с повышением долговечности конструкций и изделий улучшается экологическая ситуация в зданиях и сооружениях. Поселяясь на поверхности строительных материалов и конструкций, микроорганизмы приводят к возникновению запаха плесени в помещениях и выделяют токсичные продукты, аллергены. Развиваясь на материалах, грибы выделяют массу спор и различных продуктов жизнедеятельности, которые способны вызывать ряд серьезных заболеваний человека.

С целью выявления потенциальных биодеструкторов вяжущих, эксплуатирующихся в свиноводческих и птицеводческих зданиях, в картофелехранилище и солодовенном цехе пивного производства, были проведены исследования по определению видового состава микроорганизмов, заселяющих их. Эксперимент проводился в натуральных условиях в течение 6 месяцев. В качестве объектов на которых производилась экспозиция материалов рассматривались: свиноводческое

помещение, птицеводческое помещение, помещение для хранения картофеля, солодовенный цех.

К родам грибов, обнаруженных на исследуемых материалах при их эксплуатации во всех вышеназванных условиях, относятся *Aspergillus*, *Penicillium* и *Mucor*. При этом преобладают в значительной степени рода *Aspergillus* и *Penicillium*. Многолетние исследования в области биологической стойкости композиционных строительных материалов свидетельствуют о том, что из большого многообразия микроскопических организмов наибольший вред промышленным и строительным материалам, изделиям и конструкциям приносят грибы видов – *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* [5, 7]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что только на образцах стеклощелочного вяжущего ни в одном из случаев не были обнаружены данные виды мицелиальных грибов. На поверхности гипсового камня при эксплуатации в свиноводческих и птицеводческих зданиях, в картофелехранилище обнаружен лишь *Aspergillus niger*. На поверхностях портландцементного камня и отвержденной эпоксидной смолы при эксплуатации в птицеводческом здании выявлены оба вида данных вредоносных грибов, а при выдерживании в солодовенном цехе пивного производства – *Aspergillus niger*.

Экспериментальные исследования поведения композиционных строительных материалов (КСМ) в условиях воздействия микроскопических организмов показали снижение прочностных показателей и изменение массосодержания композитов на цементных, стеклощелочных и полимерных связующих. Из результатов изменения массосодержания следует, что взаимодействие материалов с микроорганизмами и продуктами их метаболизма протекает по различным механизмам. Так, композиты на цементных и гипсовых связующих характеризуются уменьшением, а материалы на полимерных связующих увеличением массосодержания. Эти данные подтверждают, что при биодegradации интенсивность коррозионных

разрушений протекает аналогично деградации от химически агрессивных сред и определяется скоростью химических реакций на поверхности материала, внутренней диффузией микроорганизмов и продуктов их метаболизма в структуру материала и прохождением при этом химических реакций. Только в этом случае следует дополнительно учитывать характер взаимодействия микроорганизмов с компонентами материала.

Результаты проведенных экспериментов позволили выделить основные биодеструкторы строительных материалов и подтвердили, что даже содержащиеся в воздухе помещений административных и гражданских зданий споры микроскопических грибов могут заселяться на их поверхностях и развиваться, используя имеющиеся на них загрязнения, в качестве питательного субстрата. При наличии в зданиях и сооружениях биотехнологических производственных процессов, развитие микроскопических организмов активизируется, а количество их родов и видов увеличивается. Это еще раз подтверждает необходимость избирательного подхода при выборе строительных материалов и защитных покрытий в зависимости от конкретных условий эксплуатации и проведения профилактических мероприятий, предотвращающих или сводящих к минимуму вероятность заселения на них микроскопических организмов.

Выводы

1. Показана возможность использования боя стекла для получения безавтоклавных строительных композитов.
2. Исследованы процессы структурообразования строительных материалов на основе стеклощелочного связующего.
3. Исследована биологическая стойкость разработанных материалов.
4. Выявлены потенциальные биодеструкторы материалов, эксплуатирующихся в помещениях с различным микроклиматом, обусловленным производственным процессом.

Публикуется при поддержке гранта РФФИ РМ № 18-48-130013 «Комплексное исследование физико-химических процессов в композиционных материалах на основе эпоксидных смол и других синтетических полимеров, перспективных для применения в строительстве».

Литература

1. В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина Цементные композиты, наполненные стеклобоем // Изв. вузов. Стр-во. – 1997. № 9. С. 72–76.
2. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, М. И. Зейфман, Б. Д. Тотурбиев. М.: Стройиздат, 1986. 144 с.
3. Меркин А. П., Зейфман М. И. Бетоны и изделия на основе кислых вулканических стекол // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Киев, 1979. С. 15–16.
4. Ерофеев В. Т., Богатов А. Д., Строительные композиты на основе техногенных отходов // Вестник отделения строительных наук РААСН. М., 1999. Вып. 2. С. 142–150.
5. Соломатов В.И., Черкасов В.Д., Ерофеев В.Т. Строительные биотехнологии и биокомпозиты / МИИТ. М., 1998. 165 с.
6. Каневская И.Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука, 1984. 230 с.
7. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. и др. Биологическое сопротивление материалов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.

УДК 691.32

**Структурообразование композитных материалов
с металлической фиброй при воздействии
повышенной температуры**

Соловьев В.Г.¹, к.т.н.; Ефишов Л.И.¹

S_vadim_g@mail.ru;
efishov.luka@gmail.com

¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский
государственный строительный университет», г. Москва, РФ

Аннотация:

В работе раскрывается возможность использовать практически непроницаемую структуру ультра-высокофункционального бетона (УНФС) для тепловой обработки при температурах свыше 100 °С в качестве альтернативы автоклавной обработке, достигая при этом аналогичных физико-механических характеристик.

Ключевые слова:

ультра-высокофункциональный бетон, минералогический состав, высокотемпературная обработка, изменение физико-механических характеристик.

Введение

Ульта-высокофункциональный бетон (Ultra high performance concrete) – это сравнительно новый композитный материал, содержащий стальную фибру, основные особенности которого заключаются в высокой прочности, долговечности, способности выдерживать высокую изгибающую и разрывающую нагрузку. Основной задачей при проектировании состава УВБ является рациональный подбор микрозаполнителей, учитывающий гранулометрический состав, который обеспечивает высокую плотность цементной матрицы [1, 2]. Введение различных комбинаций стальной фибры позволило значительно увеличить ударостойкость и износостойкость конструкций, что позволило активно внедрять материал в область инфраструктурного строительства [3].

Особое внимание уделяется тепловой обработке готовых изделий. Так как в его составе содержится до 25% (от массы в. в-ва) аморфного микрокремнезема [4], при этом максимальная крупность мелкого заполнителя обычно не превышает 600 мкм, что свидетельствует о высокой удельной поверхности и большей площади контакта между заполнителем и цементной матрицей. Вследствие этого значительное влияние на набор прочности оказывают пуццолановые реакции, увеличивающие содержание С-S-N фазы в контактной зоне, упрочняя ее [5, 6]. Поэтому при тепловлажностной обработке удается стабильно наблюдать прирост прочности, который объясняется интенсификацией пуццолановых реакций [7–9]. Однако увеличение температуры тепловой обработки свыше 100 °С требует использования автоклава [10].

Гипотеза данного эксперимента заключается в том, что можно использовать практически непроницаемую структуру ультра-высокофункционального бетона для тепловой обработки при температурах свыше 100 °С в качестве альтернативы автоклавной обработке, достигая при этом аналогичных физико-механических характеристик.

Методы и материалы

Для проведения эксперимента были определены следующие режимы тепловой обработке:

- 1) при температуре 90 ± 2 °С и относительной влажности $95 \pm 5\%$ в течение 24 часов (без учета времени нагрева/остывания);
- 2) при температуре 150 °С \pm 10 °С в течение 8 часов в сушильном шкафу (без учета времени просушивания при температуре 100 ± 5 °С);
- 3) при температуре 250 °С \pm 10 °С в течение 8 часов в сушильном шкафу.

Испытания проводятся на образцах содержащих и не содержащих стальную фибру в возрасте 3, 7 и 28 суток. Образцы без стальной фибры используются в качестве контрольных для определения качества цементной матрицы. Итоговые составы приведены в таблице 2.

Сырьевые материалы

В данном исследовании используются коммерчески доступные материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, производства АО «Теплоозерскцемент», микрокремнезем МКУ-85, кварцевая мука Silverbond EW20. На роль мелкого заполнителя был выбран тонкий песок с бифракционный составом (60% – фракция 350 мкм – 630 мкм/40% – фракция 150 мкм – 350 мкм). Пластифицирующая добавка – MasterPolyNeed 3043 с высокой водоредуцирующей способностью. Характеристики материалов приведены в таблице 1.

Характеристики материалов

Таблица 1

Физические характеристики материалов

Материал	Удельная поверхность, г/см ³	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³
ЦЕМ I 42,5 Н	2 800	3 100	1 200
Кварцевый песок	--	2 630	1 540
Микрокремнезем	22 350	2 210	310
Кварцевая мука Silverbond EW20	4 000	2 650	850

Таблица 2

Рецептура состава УВБ

ЦЕМ I 42,5 Н	Кварцевый песок	Мк	Кварцевая мука	В/Ц	Пластификатор (водный р-р)	СФ*
1	1,15	0,25	0,25	0,23	0,03	0,2
1	1,15	0,25	0,25	0,23	0,03	--

*стальная фибра, дозировка по объему.

Стальная фибра

В данном испытании использовалась латунированная фибра ФСВ ЛВ из высокоуглеродистой проволоки длиной 15 мм и толщиной 0,3 мм ($l/b = 50$), сопротивление разрыву не менее 2 900 МПа. Объемная дозировка фибры в составе УВБ – 2%.

Метод изготовления образцов

Исходные компоненты – кварцевый песок, микрокремнезем и кварцевая мука – предварительно перемешиваются в смесителе до получения однородной смеси в течение 3-х минут. В получившуюся смесь постепенно добавляется 70% всей воды затворения с пластификатором. На малой скорости (140 об/мин) производится перемешивание в течение 3-х минут. В получившийся раствор постепенно, в течение 1 минуты досыпается подготовленная навеска цемента и оставшиеся 30% воды затворения. Смесь перемешиваются в течение 3–5 минут. В испытаниях, требующих добавления фибры, ее введение производится постепенно сразу же после цемента.

Последние 30–40 секунд перемешивания производятся на повышенной скорости.

Определение физико-механических характеристик

Испытание образцов на физико-механические характеристики проводилось на образцах-балочках с размерами 40 мм × 40 мм × 160 мм в соответствии с ГОСТ 30744-2001. «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка».

Результаты

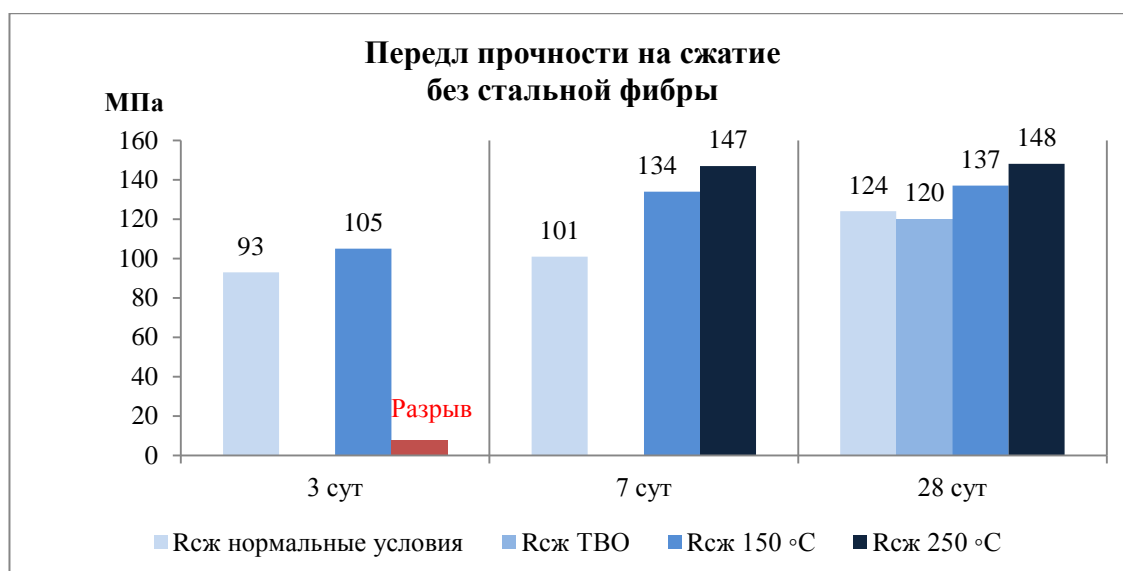


График 1 – Сравнение показателей предела прочности на сжатие при различных режимах тепловой обработки (без СФ)

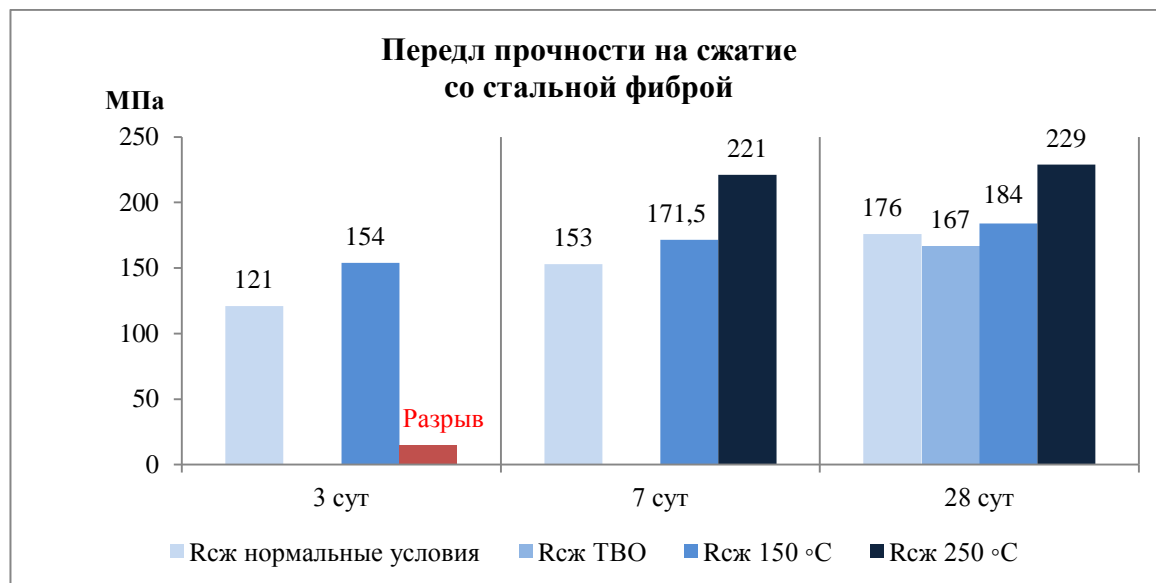


График 2 – Сравнение показателей предела прочности на сжатие при различных режимах тепловой обработки (с СФ)

Наибольший предел прочности на сжатие 149 и 229 МПа (Графики 1 и 2) показали образцы, выдержанных при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее идут образцы, выдержанные при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, их предел прочности на сжатие составил 137 и 184 МПа. Предел прочности в районе 170-176 МПа показали образцы, выдержанные в течение 28 суток в нормальных условиях. Близкую к нормальному твердению прочность показали образцы, подвергнутые ТВО, однако в данной серии она оказалась чуть ниже и составила 167 МПа.

Образцы, которые подверглись интенсивной тепловой обработки при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 3 суток твердения, не выдержали внутренних напряжений, были либо частично разрушены, либо критически повреждены. Наличие фибры не увеличило стойкость образцов к разрыву в данной серии.

Средняя потеря по массе для образцов на 3 суток при тепловой обработке $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем на 7-х и 28-х сутках – 3,4% против 1,9% и 1,2% соответственно. На графике 1 видно, что на 3 суток, ввиду потери влаги, гидратация остановилась и образцы показали прочность схожую с контрольной для данного возраста. Визуальное сравнение между образцами

на 3 сутки и на 7 сутки приведено на рисунке 1. Из него видно, что в раннем возрасте не сформирована непроницаемая структура.



Рис. 1 – Сравнение между образцами, обработанными при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 3 –сутки (снизу) и 7 сутки (сверху)

На 7 сутки мы видим значительный прирост прочности на сжатие у образцов, твердевших при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ по отношению к 28 суточной прочности: от 8% до 18% для образцов без фибры, и до 25% для образцов с фиброй.

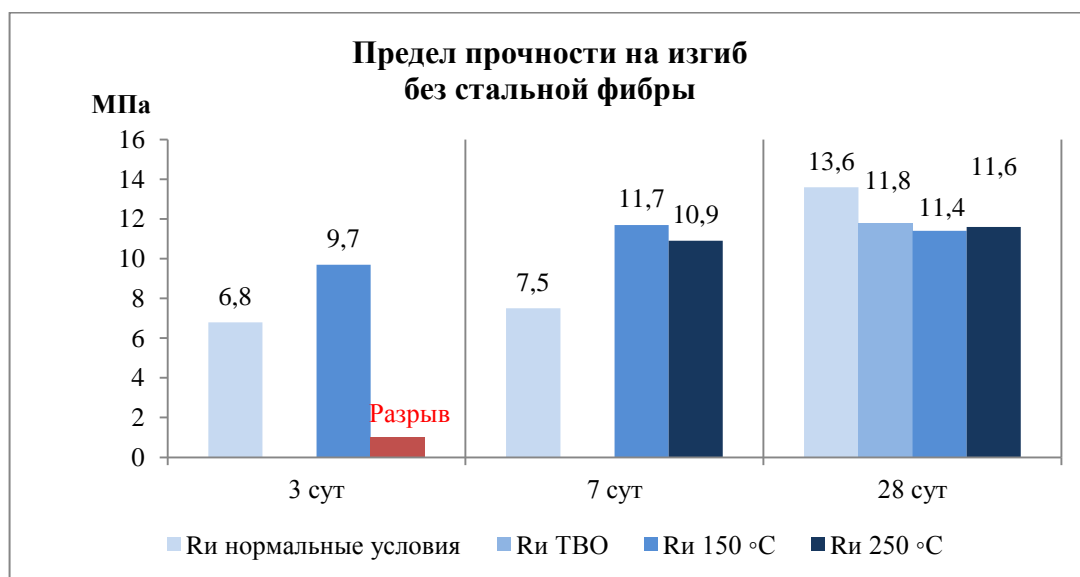


График 3 – Сравнение показателей предела прочности на изгиб при различных режимах тепловой обработки (без СФ)

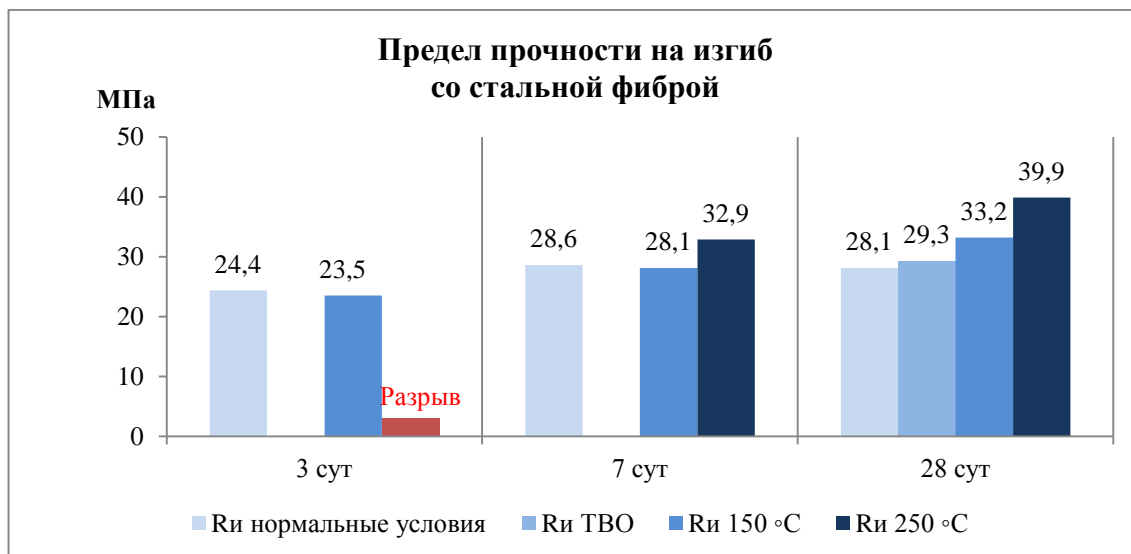


График 4 – Сравнение показателей предела прочности на изгиб при различных режимах тепловой обработки (с СФ)

Предел прочности на изгиб после тепловой обработке при 150–250 °С составил от 35 МПа до 40 МПа для образцов со стальной фиброй. Близкую друг к другу прочность показали образцы, выдержанные в нормальных условиях и подверженные ТВО – 25–30 МПа (Графики 3 и 4). При определении предела прочности на изгиб цементной матрицы наилучшие показания можно наблюдать у образцов, твердение которых происходило в нормальных условиях – 12,5 МПа – 13,5 МПа. Среди образцов, подвергнутых тепловой обработке принципиального различия в показаниях по прочности не наблюдается, и результат находится в диапазоне 10,5 МПа – 11,5 МПа.

Образцы, полученные при тепловлажностной обработке, дополнительно были подвержены тепловой обработке в сушильном шкафу при температуре 250 °С, для сравнения двух методов. Результаты эксперимента приведены на графиках 5 и 6.

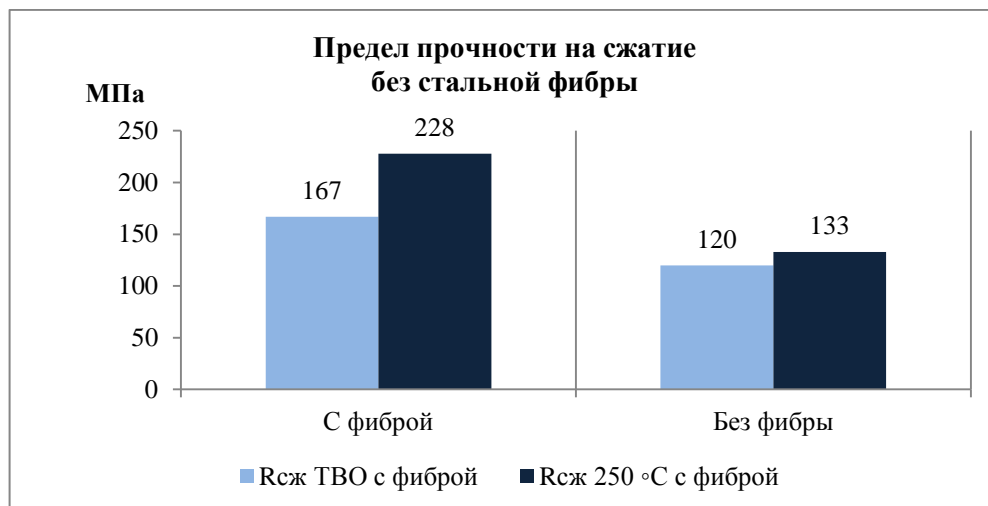


График 5 – Сравнение показателей R_{сж} ТВО-250 °С

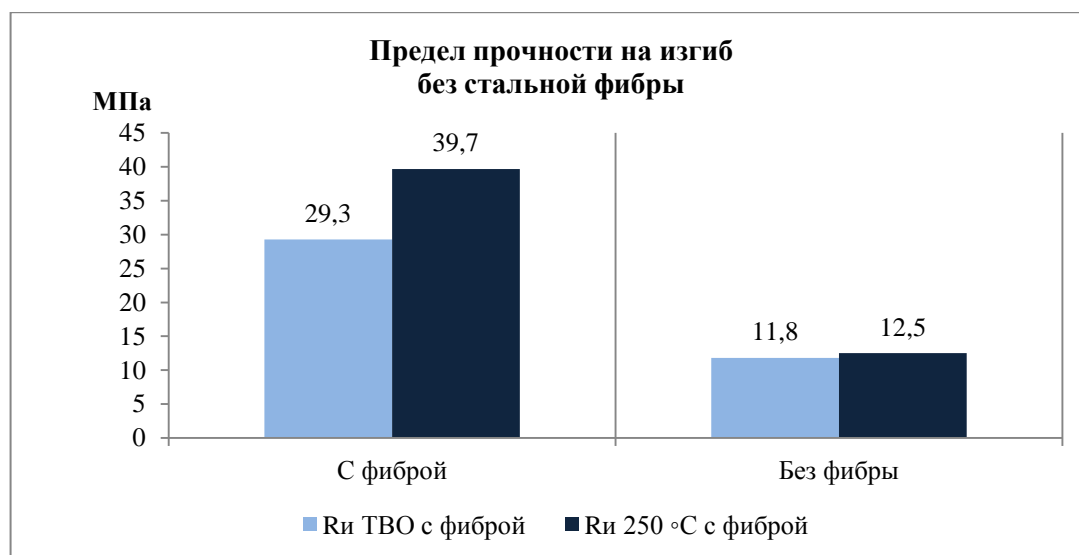


График 6 – Сравнение показателей R_{изг} ТВО-250 °С

Для образцов содержащих стальную фибру можно наблюдать увеличение предела прочности по отношению к образцам, подвергшимся ТВО, которое составило 36,5% и 35,4% при сжатии и изгибе соответственно. Прирост прочности без стальной фибры незначительный и составляет 8,3% и 5,9%.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Плотная и практически водонепроницаемая структура ультра-высокофункционального бетона позволяет использовать тепловые режимы с температурой выше 100 °С, получая при этом значительный прирост прочности.

2. Упрочнение зоны контакта, за счет интенсификации пуццолановых реакций и образования новых кристаллогидратов, позволяет стабильно получать показатели по прочности, которые превосходят полученные при обычных способах тепловой обработки.

3. Тепловая обработка свыше 100 °С оказывает значительное влияние на рост прочности у образцов, содержащих стальную фибру, который может достигать до 25% по отношению к нормальному твердению.

Планируются дальнейшие исследования ультра-высокофункциональных бетонов при интенсивной тепловой обработке по следующим направлениям:

1) Оптимизация состава ультра-высокофункционального бетона с целью повышения его предела прочности на разрыв для использования более высоких режимов температурной обработки;

2) Исследование эффекта значительного упрочнения структурной матрицы со стальной фибры после воздействия на нее высоких температур.

Литература

1. Matte V. Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes/ V. Matte, M. Moran-ville// Cement and composites – 1999. – 21. – С. 1–9.

2. Rossi P. Bending and compressive behaviors of a new cement composite/ P.Rossi [и др.]// Cement and Concrete Research – 2005. – 31, С. 27–33.

3. Abbas S. Ultra-High Performance Concrete: Mechanical Performance, Durability, Sustainability and Implementation Challenges/ S. Abbas, M. L. Nehdi, M. A. Saleem// International Journal of Concrete Structures and Materials – 2016. – 10, С. 271–295.
4. Caijun Shi, A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design/ Caijun Shi, [и др.]// Construction and Building Materials – 2015. – 101, - С. 741–751.
5. Zanni H. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) using ^{29}Si NMR/ H. Zanni, [и др.]// Cement and Concrete Research, - 1995. - 26(1), - С. 93–100.
6. Reda M. Microstructural investigation of innovative UHPC/ Reda, M. ., Shrive, N. ., & Gillott, J.//Cement and Concrete Research, - 1999. - 29(3), - С. 323–329.
7. Ahlborn T.M. Durability and strength characterization of ultra-high performance concrete under variable curing regimes/ T.M. Ahlborn, [и др.]// Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board – 2011. – 2251(1), - С. 68–75.
8. Parameshwar N. Effect of different curing regimes and durations on early strength/ Parameshwar N. Hiremath, Subhash C. Yaragal// Construction and Building Materials – 2017. – 154, - С. 72–87.
9. Dorf V. Pozzolanic effect at high temperatures of high strength cement-sand matrix of steel-fiber concrete/ V. Dorf, [и др.]// Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers, 2017, no. 2 (61), pp. 178–183.
10. Peiliang S. The effect of curing regimes on the mechanical properties, nano-mechanical properties and microstructure of ultra-high performance concrete/ S. Peiliang, [и др.]//Cement and Concrete Research – 2019. – 118, - 1–13.

УДК 548.74

Строение границ раздела между матрицей и Nb₅Si₃-силицидами в композите системы Nb-Si

Зайцев Д.В.¹; Светлов И.Л.¹, д.т.н.;

Кузьмина Н.А.¹, к.г.-м.н.; Заводов А.В.¹

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

Аннотация:

В работе исследованы ориентационные соотношения и дислокационная структура на поверхностях раздела между ниобиевой матрицей с ОЦК решеткой и γ Nb₅Si₃ силицидами ниобия с гексагональной решеткой в эвтектическом композите с направленной структурой на основе легированной системы Nb-Si.

Ключевые слова:

композиты системы Nb-Si.

Введение

подавляющее большинство современных конструкционных материалов является гетерогенными системами с разветвленной сетью границ раздела между фазовыми составляющими. В таких системах термическая стабильность микроструктуры и механические свойства во многом зависят от строения и удельной энергии межфазных границ раздела. Длительная стабильность структуры межфазных границ при высоких температурах является особенно важной в жаропрочных материалах, например титановых или никелевых, поскольку дефекты в структуре межфазных границ вызывают повышенную диффузионную проницаемость и преждевременную деградацию высокотемпературных свойств.

При изучении атомной структуры межфазных поверхностей раздела используются различные методы моделирования. В настоящее время известно несколько моделей строения границ при сопряжении фаз с различными типами кристаллических решеток ГЦК-ГПУ, ОЦК-ГПУ, ГЦК-ГЦК. [1–4]. Среди прогнозных моделей стыковая модель совпадения является наиболее простой и эффективной для предсказания ориентационных соотношений и габитусных плоскостей в гетерогенных сплавах, состоящих из фаз с различными кристаллическими структурами [2–4]. Согласно этой модели, индексы параллельных плоскостей и направлений, а также габитусных плоскостей в системах ГПУ-ОЦК существенно зависят от отношения периодов кристаллических элементарных ячеек сопрягаемых фаз [2]. Модель предсказывает возможную зигзагообразную структуру границы раздела между сопрягающимися фазами [2–3].

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала Морзе исследована атомная структура межфазных границ в сплаве Ni-Al с ориентацией [100] и механизм диффузии вдоль границы в условиях твердофазного контакта. Показано, что на границах раздела формируется

квадратная сетка краевых дислокаций несоответствия, вдоль которых преимущественно происходит миграция атомов [5, 6].

В работах [7, 8] подробно проанализировано влияние водорода и температуры на удельную энергию межфазных β/α границ в титановом сплаве Ti-6Al-4V. Построены модели полукогерентных границ между пластинами α с ГПУ решеткой и β с ОЦК решеткой, в которой разница межатомных расстояний компенсируется дислокациями несоответствия и структурными ступеньками. Предсказан также тип дислокаций, их векторы Бюргерса, а также количество рядов дислокаций, образующих сетки на различных гранях пластин.

Экспериментальная проверка справедливости предложенных моделей осуществляется главным образом исследованиями в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ). В работе [9] изучена структура поверхностей раздела в эвтектических микрокомпозитах системы Me - X, где Me – тугоплавкие металлы Mo, Nb, Ta, Zr, а X – нитевидные кристаллы карбидов соответствующих металлов. Показано, что между матрицей с ОЦК решеткой и нитевидными кристаллами карбидов со структурой ГПУ образуются полукогерентные поверхности раздела, содержащие сетки дислокаций несоответствия.

Аналогичные результаты были получены авторами [10] в процессе исследования жаропрочного эвтектического сплава со структурой γ/γ' -NbC, где γ/γ' никелевый твердый раствор с ГЦК решеткой, упрочнённый интерметаллидными частицами γ' -фазы Ni₃Al, а NbC-нитевидные кристаллы монокарбида ниобия с ГЦК решеткой. Установлено ориентационное соотношение (ОС) нитевидных кристаллов с матрицей $(001)_{\text{NbC}} \parallel (001)_{\gamma/\gamma'}$ и $[100]_{\text{NbC}} \parallel [100]_{\gamma/\gamma'}$. На поверхностях раздела матрица - нитевидные кристаллы обнаружены межфазные краевые дислокации с вектором Бюргерса $b=a/2[110]$ на расстоянии друг от друга 20–30 нм. Межфазные границы с подобными дислокациями приближаются по структуре к специальным границам, для

которых характерно пониженное значение энергии по сравнению с произвольной границей. Существование подобных границ ведет к увеличению стабильности сплава в условиях высокотемпературной ползучести [11].

В последнее время плодотворными являются исследования высокоразрешающими методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В статье [12] методом высокого разрешения определено ОС $(002)_\alpha \parallel (002)_{\text{Nb}} [310]_\alpha \parallel [110]_{\text{Nb}}$ и структура интерфейса между силицидом ниобия $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и Nb матрицей в эвтектическом композите Nb-22Ti-3Ta-2Hf-7Cr-3Al-16Si с равноосной структурой. Установлено, что межфазная поверхность является полукогерентной с хорошим совпадением атомов и наличием периодического ряда дислокаций несоответствия в направлении $[110]_{\text{Nb}}$ с вектором Бюргерса $b=1/2[110]$. На интерфейсе атомы ниобиевой матрицы с ОЦК решеткой связаны с ниобиевым слоем элементарной ячейкой $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ силицида с тетрагональной структурой.

В статье [13] методом ПЭМ высокого разрешения исследована поверхность раздела между частицами ниобиевого твердого раствора, которые выделились в объеме интерметаллидных пластин $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ при охлаждении. Показано, что поверхность раздела имеет структурные ступеньки, которые также компенсируют несоответствие периодов кристаллических решеток, как и дислокации несоответствия. Таким образом, граница раздела не является гладкой, а имеет зигзагообразную форму.

Анализ литературы свидетельствует о том, что в результате твердофазных реакций на поверхностях раздела сопрягающихся двух фаз с различными кристаллическими структурами возникают сетки дислокаций несоответствия и структурные ступеньки. Дислокации несоответствия и структурные ступеньки обеспечивают релаксацию упругих напряжений, накопленных на когерентных участках границ раздела, и дополнительно

компенсируют разницу межатомных расстояний в плоскости сопряжения двух кристаллических решеток структур.

Задача данной работы заключалась в исследовании дислокационной структуры поверхностей раздела между ниобиевой матрицей с ОЦК структурой и $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицидами ниобия с гексагональной структурой в эвтектическом композите с направленной структурой на основе легированной системы Nb-Si.

Методика эксперимента

Композиты системы Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr-Mo-W-Zr получали в два этапа: вначале выплавляли сплав, близкий к эвтектическому составу с равноосной структурой (прекурсор), а затем получали собственно композиты методом направленной кристаллизации прекурсоров. Для выравнивания микроликвационной неоднородности слитки гомогенизировали в вакууме при температуре 1500 °С в течение 20 часов.

Вырезку образцов для просвечивающей электронной микроскопии проводили в плоскостях перпендикулярных и параллельных оси кристаллизации. Нарезанные диски сначала утоняли на SiC наждачной бумаге до 50 мкм, далее на установке для шлифования полусферических лунок Dimple Grinder до 10 мкм, и в среде аргона на установке ионного травления PIPS II фирмы Gatan до появления отверстий. Дифракционный анализ, включающий получение и расшифровку электронограмм, проводили на микроскопе Jem 200 CX фирмы Jeol с диапазоном углов наклона гониометра от 60° до -60°. Анализ дифракционных картин и вычисление ОС выполняли с применением методов математического моделирования. Снимки прямого разрешения были получены на микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN фирмы FEI при рабочем ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Определение ОС между фазовыми составляющими композита.

Рентгенодифракционными методами установлено, что исследуемый композит после гомогенизации состоит из двух фазовых составляющих – ниобиевой матрицы с ОЦК структурой и $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицидом с гексагональной структурой. Методами СЭМ и ПЭМ обнаружено два типа $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицидов различной морфологии и размеров. Первые – крупные силициды, образовавшиеся в процессе направленной кристаллизации по эвтектоидной реакции. На Рис.1а приведена типичная поперечная и продольная микроструктура образца, на которой видны ячейки композита, состоящие из матрицы твердого раствора ниобия $\text{Nb}_{\text{ТВ.Р}}$ и первичных силицидов ниобия $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$. Между матрицей $\text{Nb}_{\text{ТВ.Р}}$ и $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицидами имеет место следующее ОС:

$$[111]_{\text{Nb}} \parallel [0001]_{\gamma} \text{ и } (110)_{\text{Nb}} \parallel (10\bar{1}0)_{\gamma} \quad (1)$$

Вторичные силициды – дисперсные частицы размером 10–100 нм, которые выделились из твердого раствора $\text{Nb}_{\text{ТВ.Р}}$ при охлаждении ниже температуры гомогенизации 1500 °С (Рис.1б).

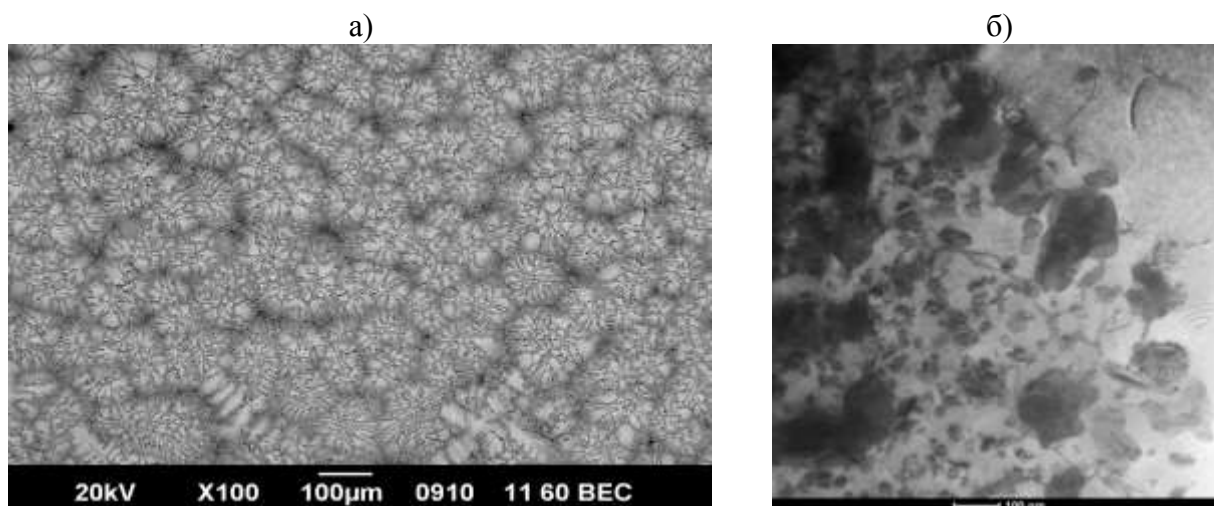


Рис. 1 – РЭМ изображение ячеистой микроструктуры эвтектического композита, ячейки которого состоят из ОЦК ниобиевой матрицы и первичных силицидов $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (а) и ПЭМ изображение частиц вторичных силицидов $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и дислокаций в Nb-матрице (б)

Хорошо известно, что кристаллические структуры продуктов твердофазных реакций ориентируются относительно друг друга таким образом, чтобы энергия межфазных границ была минимальной. В свою очередь, энергия межфазных границ определяется атомной структурой сопрягаемых поверхностей и зависит в первую очередь от ОС.

Расчеты размерного несоответствия межатомных и межплоскостных расстояний сопрягающихся фазовых составляющих.

Используем стыковую модель сопряжения фазовых составляющих, согласно которой направления совпадения атомов и плоскостей сопряжения двух фаз определяются ОС. Важным условием сопряжения кристаллов с образованием когерентной или полукogerентной границы раздела является параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений на межфазных поверхностях, а также выполнение условий для двух предельных параметров. Возможность образования того или иного типа межфазных границ зависит от числовых значений этих параметров, определенных экспериментальными путем.

Для максимально возможного совпадения атомов в рядах необходимо, чтобы размерное несоответствие (мисфит) δ_i межатомных расстояний в направлении совпадений не превосходил предельного значения 10%

$$\delta_i = \frac{2(a_i - b_i)}{a_i + b_i} < 10\% \quad (2)$$

где a_i и b_i межатомные расстояния в направлениях i в структурах обеих фаз. Второй параметр – несоответствие расстояний между плотноупакованными плоскостями Δ должен удовлетворять неравенству

$$\Delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} < 6\%. \quad (3)$$

где d_1 и d_2 – расстояния между плотноупакованными сопрягаемыми плоскостями структур обеих фаз.

Дополнительное условие состоит в том, чтобы сопрягаемые плоскости содержали направления совпадений в обеих фазах.

Оценим эти параметры для ОС $[111]_{\text{Nb}} \parallel [0001]_{\gamma}$ и $(110)_{\text{Nb}} \parallel (10\bar{1}0)_{\gamma}$ между ниобиевой матрицей и вторичными силицидами $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ в исследуемом композите.

На рис.2а приведено изображение межфазной границы, полученное методом ПЭМ высокого разрешения. На электронномикроскопическом изображении видно, что плоскости (011) твердого раствора переходят в плоскости $(01\bar{1}0)$ структуры силицида, при этом на один период решетки силицида приходится 3 межплоскостных расстояния (011) ниобия. На Рис.2б приведена модель атомной структуры плоскостей сопряжения $(110)_{\text{Nb}}$ и $(10\bar{1}0)_{\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3}$ силицида, параметры которых приведены выше. Ориентация решеток приведена в соответствии с найденными экспериментально кристаллографическими направлениями: $[111]_{\text{Nb}}$ и $[0001]_{\gamma}$.

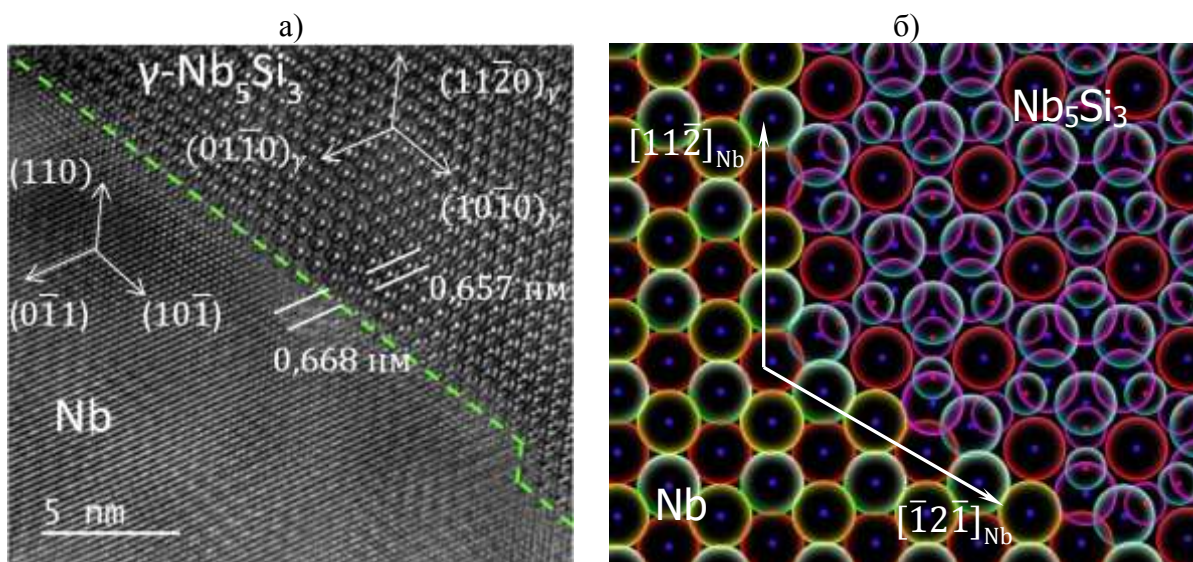


Рис. 2 – Межфазная граница между ниобиевой матрицей и вторичным $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ силицидом: а) прямое разрешение; б) модель

Используя параметры элементарных ячеек $a_{Nb} = 3.15$, $a_{\gamma} = 7.59$ по стандартным формулам кристаллографии находим межплоскостные расстояния сопрягающихся плоскостей: $3 \cdot d(0\bar{1}1)_{Nb} = 6,68 \text{ \AA}$ и $d(01\bar{1}0)_{\gamma} = 6,57 \text{ \AA}$.

Тогда несовпадение межплоскостных расстояний (мисфит) при стыковке ниобиевой матрицы и $\gamma \text{ Nb}_5\text{Si}_3$ на межфазной границе равен:

$$\Delta = 2 \cdot \frac{3 \cdot d(0\bar{1}1)_{Nb} - d(01\bar{1}0)_{\gamma}}{3 \cdot d(0\bar{1}1)_{Nb} + d(01\bar{1}0)_{\gamma}} \cdot 100\% = 1,6\% \quad (4)$$

Рассчитаем несоответствие δ_i межатомных расстояний в направлениях совпадения $[111]_{Nb} \parallel [0001]_{\gamma}$:

$$\delta_1 = 2 \cdot \frac{2 \cdot a[111]_{Nb} - b[0001]_{\gamma}}{2 \cdot a[111]_{Nb} + b[0001]_{\gamma}} \cdot 100\% = 2 \cdot \frac{2 \cdot 2,826 - 5,228}{2 \cdot 2,826 + 5,228} \cdot 100\% = 3,95\% \quad (5)$$

Таким образом, несовпадение расстояний между плотноупакованными плоскостями сопряжения $(110)_{Nb}$ и $(10\bar{1}0)_{\gamma}\text{Nb}_5\text{Si}_3$ равно $\Delta = 1,6\%$, а несоответствие межатомных расстояний в направлениях совпадения $[111]_{Nb}$ и $[0001]_{\gamma}$ равно $\delta_1 = 3,95\%$. Оба параметра меньше предельных значений (3), (4) и поэтому удовлетворяют условию полукогерентного строения межфазных границ Nb матрица- $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицид в рамках стыковой модели.

Исследование структуры межфазных границ

На небольших участках межфазных границ мисфит Δ может быть скомпенсирован дислокациями несоответствия, а на остальных участках межфазных границ обеспечивается когерентная связь. Именно такое строение межфазной границы обнаружено в настоящем исследовании. На Рис.3а,в приведены изображения межфазной границы между ниобиевой матрицей и частицами силицида $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$, полученное в ПЭМ высокого разрешения. На рис 3б,г приведены те же участки после Фурье-фильтрации по плоскостям $(110)_{Nb} \parallel (\bar{2}112)_{\gamma}$ для вторичного силицида и $(110)_{Nb} \parallel (10\bar{1}0)_{\gamma}\text{Nb}_5\text{Si}_3$ для первичного. На Рис.3б,г хорошо видны краевые дислокации несоответствия на межфазной границе, компенсирующие мисфит

межплоскостных расстояний. При этом лишние полуплоскости наблюдаются в объемах $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицидов. Таким образом, присутствие дислокаций несоответствия свидетельствует о полукогерентном характере связи на межфазной границе в композите.

Следует также обратить внимание на наличие в объеме ниобия вблизи первичного силицида 4 вторичных краевых дислокаций противоположного знака вблизи межфазной границы. Для вторичных дислокаций лишняя полуплоскость находится в решетке ниобия, т.е. ориентирована противоположно направлению, рассмотренному выше. Расстояние между дислокациями несоответствия в межфазной границе примерно в 2–2,5 раза меньше, чем расстояние между вторичными дислокациями в решетке ниобия. Можно предположить, что вторичные дислокации в кристаллической решетке ниобия возникают в результате релаксации атомной субструктуры в процессе гомогенизационного отжига.

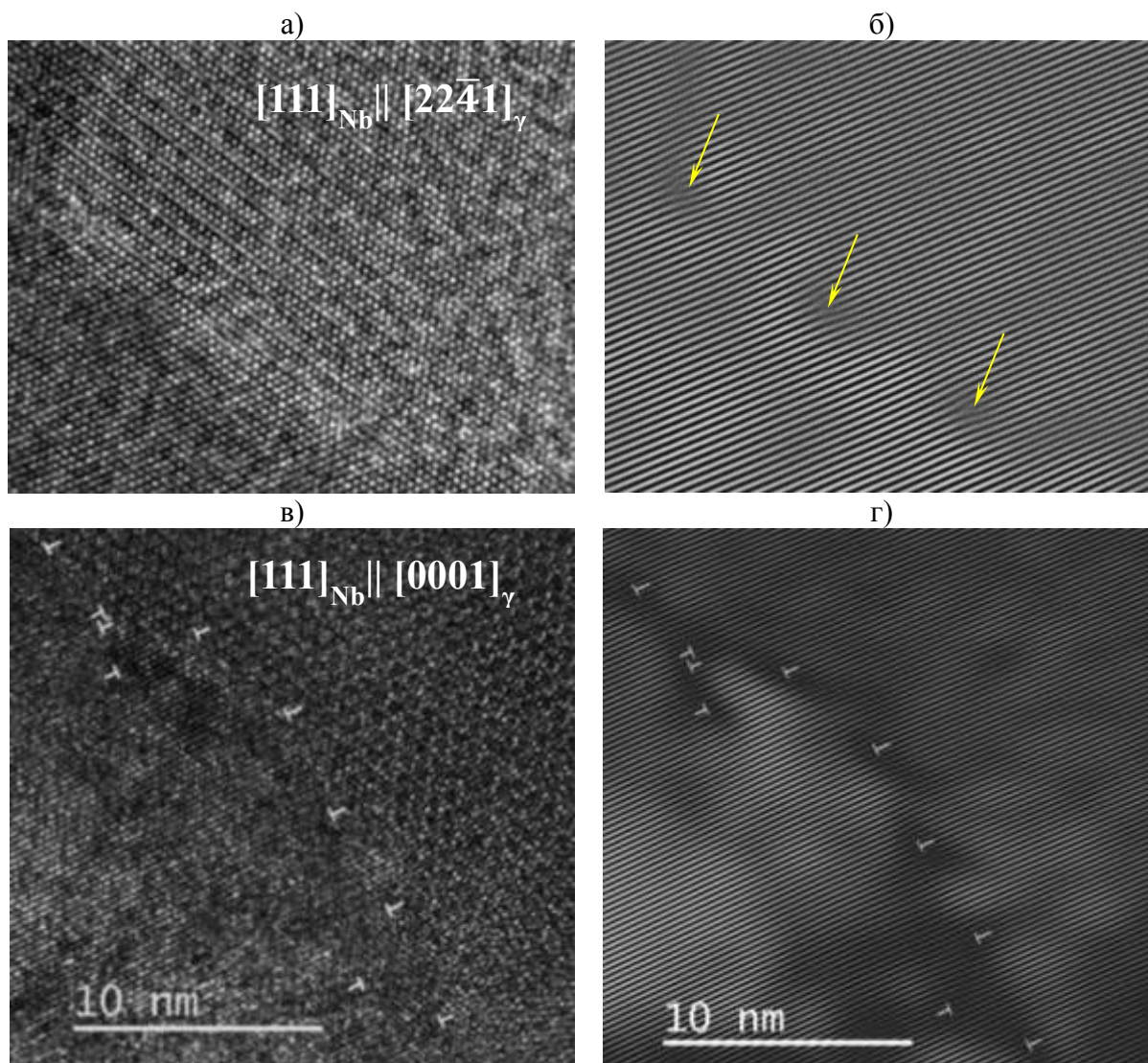


Рис. 3 – Изображение дислокаций несоответствия на поверхности раздела между ниобиевой матрицей и γ - Nb_5Si_3 вторичным (а) и первичным (б) силицидами: а, в) прямое разрешение; б, г) после прямого и обратного Фурье преобразования

Дислокационная структура межфазной поверхности раздела в исследованном композите совпадает с результатами исследования методами ПЭМ строения полукогерентных границ раздела между гексагональными частицами $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицида в ниобиевой матрице композита Nb-22Ti-16Si-3Cr-3Al-3Hf [14, 15]. На поверхностях раздела также обнаружены дислокации с векторами Бюргерса $1/3[121]$. Анализ строения межфазных поверхностей раздела в этих статьях базируется на модели «совпадение узлов решетки\полная сдвиговая решетка наложения» (CSL/DSC).

Выводы

1. На основе ориентационных соотношений $[111]_{\text{Nb}} \parallel [0001]_{\gamma}$ и $(110)_{\text{Nb}} \parallel (10 \bar{1}0)_{\gamma}$ проведена количественная оценка размерных несоответствий межатомных и межплоскостных расстояний на поверхностях раздела Nb матрица- $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицид в эвтектических композитах Nb-Si с направленной структурой.

2. Показано, что несовпадение расстояний между плотноупакованными плоскостями сопряжения $(110)_{\text{Nb}}$ и $(10 \bar{1}0)_{\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3}$ равно $\Delta = 1,6\%$, а несоответствие межатомных расстояний в направлениях совпадения $[111]_{\text{Nb}}$ и $[0001]_{\gamma}$ равно $\delta = 3,95\%$. Найденные значения Δ и δ меньше предельных значений 6% и 10% соответственно и поэтому удовлетворяют условию полукогерентного строения межфазных границ Nb матрица- $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицид согласно стыковой модели сопряжения.

3. Методом ПЭМ высокого разрешения обнаружены краевые дислокации несоответствия на межфазных поверхностях раздела Nb матрица- $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ силицид, а также вторичные дислокации обратного знака в объеме ниобиевой матрицы.

Литература

1 Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник А.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллитных, и межфазных границ. \\\ Москва, Металлургиздат, 1980, 256 с.

2 Zhang M.-X., Kelly P.M. Edge-to-edge matching model for predicting orientation relationship and habit planes – the improvements. \\\ Scripta Materialia, 52, (2005), p. 965–968.

3. Zhang M.-X., Kelly P.M. Edge-to-Edge matching and its application. Part I. Application to the simple HCP/BCC system. \\\ Acta Materialia, 53, 2009, p.1073–1084.

4. Zhang M-X., Kelly P.M. Edge-to-edge matching and its application. Part II. Application to Mg-Al, Mg-Y and Mg-Mn alloys.\\ Acta Materialia, 53, 2009, p. 1085-1096.
5. Санников А.В., Полетаев Г.М., Микрюков В.Р., Старостенков М.Д., Сосков А.А. Атомная структура и диффузионная проницаемость межфазных границ Ni-Al, Cu-Au, Ni- γ Fe.\\ Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. №8, 2014, т. 57, с. 56.
6. Полетаев Г.М., Санников А.В. Исследование атомной структуры и диффузионной проницаемости межфазной границы в Ni-Al [100].\\ Письма о материалах, т.2(2012), 63–66.
7. Мурзинова М.А. Влияние водорода на энергию межфазных бета\альфа границ в титане.\\ Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов.
8. Мурзинова М.А. Влияние температуры на удельную энергию межафазных β/α границ в сплаве Ti-6Cr-4V.\\ Letters on materials, 7(1), 2017, p.p.55–59.
9. Семененко В.Е., Пилипенко Н.Н., Поздняков В.А. Дислокационная структура естественных микрокомпозиционных материалов.\\ Вопросы атомной науки и техники 2009, №6, Серия: вакуум, чистые материалы, сверхпроводники, (18) С. 227–231.
10. Кишкин С.Т., Светлов И.Л., Сорокина Л.П., Усиков М.П. Электронно-микроскопические исследования жаропрочного сплава эвтектического типа.\\ ФММ, том 53, вып, 1982.
11. Бокштейн С.З., Болберова Е.Б., Игнатова И.А., Кишкин С.Т., Разумовский И.М. Влияние величины несоответствия параметров решеток фаз на диффузионную проницаемость межфазных границ.\\ Ф.М.М. т.59, вып.5, 1985.

12. Cheng G., Tian Y., He L., Guo J. Orientation relationship and interfacial structure between α -Nb₅Si₃ and Nb solid solution in eutectic lamellar structure.\\ Philosophical Magazine, Vol. 89, No.31, 2009, p.2801–2812

13. Cheng G.M., Tian Y., He L. Orientation relationship and interfacial structure between Nb solid solution precipitates α - Nb₅Si₃ intermetallics.\\ J.Mater.Res v.24,#1,2009, p.192–197.

14. Xiao Ma, Xipping Guo, Maosen Fu, Haisheng Guo, Crystallographic characteristics of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based in-situ composite.\\ Scripta Materialia, 139(2017), p.108–113.

15. Xiao Ma, Xipping Guo, Maosen Fu, Precipitation of γ Nb₅Si₃ in Nb-Si based ultrahigh temperature alloys\\ Intermetallics, 98,(2018),11-17

16. Иевлев В.М., Прижимов А.С. Межзеренные и межфазные границы в кристаллических материалах.\\ Вестник ТГУ, т.15, вып.3, (2010)

17 Орлов А.Н., Переверзев В.Н., Рыбин В.В. \\ Границы зерен в металлах, Металлургия,(1980), с.159.

18. Атомная структура межзеренных границ.\\ Сборник статей под редакцией А.Н. Орлова, М. Из-во «Мир»,1978, с.290.

19. Заводов А.В., Зайцев Д.В., Кузьмина Н.В., Светлов И.Л. Ориентационное соотношение и размерное несоответствие кристаллических решеток Nb матрицы и γ -силицида в композите системы Nb-Si// Кристаллография, 2019, т.64, №5, с.712–719.

20. И.Л. Светлов, Н.А. Кузьмина, А.В. Заводов, Д.В. Зайцев, Термическая стабильность поверхностей раздела между ниобиевой матрицы и γ -Nb₅Si₃ силицидом в композите на основе системы Nb-Si//Труды ВИАМ, №8, 2018, с.28–37.

21. Кузьмина Н.А., Светлов И.Л., Зайцев Д.В., Заводов А.В. Кристаллохимический анализ поверхностей раздела ниобиевая матрица – силициды Nb₅Si₃ в естественных композитах Nb-Si // Труды ВИАМ, №12, 2018, с.14–24.

22. Светлов И.Л., Зайцев Д.В., Кузьмина Н.А., Заводов А.В. Структура межфазных границ в эвтектических in-situ композитах Nb-Si Nb – γ -Nb₅Si₃ // ФММ, в печати.

УДК 621-039-419; 620.22-419; 537.868

Анализ структурно-механических характеристик углепластиков, модифицированных в СВЧ электромагнитном поле

Злобина И.В.¹, к.т.н.; Бекренев Н.В.¹, д.т.н.

irinka_7_@mail.ru;
nikolaj.bekrenev@yandex.ru

¹СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Аннотация:

Проведены исследования эффективности влияния СВЧ электромагнитного поля на микроструктуру и прочностные характеристики углепластиков с молниезащитным покрытием. Осуществлен сравнительный анализ результативности использования различных режимов обработки.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, молниезащитное покрытие, микроструктура, межслоевой сдвиг, трехточечный изгиб, СВЧ электромагнитное поле.

Конструкционные углепластики (УП) заняли прочное место в ряду материалов для авиационной и космической техники [1–3]. Их удельная масса в конструкциях планеров, легких самолетов и новейших лайнеров составляет более 50%, а суммарная площадь поверхности деталей, выходящих на внешний контур планера – 80%. Все большее применение УП находят в конструкциях газотурбинных и твердотопливных ракетных двигателей, корпусов ракетно-космической техники и межпланетных станций, искусственных спутников Земли. Такому изменению материального баланса способствовали исключительно высокие свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ), особенно если нагрузка на деталь действует в направлении ориентации углеродных волокон. В этом случае в композитах сочетаются такие качества, как высокая удельная прочность и модуль упругости, термонапряженность. Однако высокие значения этих показателей достигались главным образом за счет повышения характеристик армирующего наполнителя. Углеродное волокно принято считать нанокompозитом, в котором определенным образом ориентированы нанокристаллы, соединенные между собой турбостратным углеродом аморфной структуры [4–7]. Такие волокна обладают исключительно высокими значениями прочности – более 700 МПа и модуля упругости – более 60 ГПа.

Иное положение сложилось с другим компонентом композитов – полимерной матрицей: ее упруго-прочностные характеристики на порядок уступают аналогичным показателям армирующих волокон. Вместе с тем, функция матрицы сводится не только к надежному сохранению в монослое композита высочайшей степени анизотропии свойств, но и к обеспечению достаточного уровня прочности при сжатии, межслоевом сдвиге, трансверсальной прочности, сопротивления усталости, длительной прочности, деформационной теплостойкости, водо- и топливостойкости, трещиностойкости и ряда других эксплуатационных характеристик.

Наиболее уязвимыми детали из слоистых углекомполитов оказываются в тех случаях, когда направление прикладываемой механической нагрузки не совпадает с направлением углеродных волокон в армирующих слоях [8].

При создании композитных материалов среди широко применяемых особое место занимают эпоксидные связующие, отличающиеся хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами, а также возможностью формирования изделий различного ассортимента, размеров, формы с применением высокоавтоматизированных методов переработки [9]. Такие связующие являются многокомпонентными гетерогенными системами. В процессе создания армированных пластиков их структура становится более сложной и характеристики получаемых материалов зависят от свойств наполнителей и полимерных матриц, межфазного взаимодействия, схем армирования и технологии формования [10].

Прочность ПКМ различна в зависимости от направления приложения внешней нагрузки. Особенно большие отличия относятся к изгибу и межслоевому сдвигу, предельные напряжения которого в углепластиках составляют от 0,25 до 0,06 предельных напряжений растяжения вдоль волокон [11]. Поэтому при проектировании изделий из ПКМ и разработке их технологий необходимо наибольшее внимание уделять увеличению прочности по данному параметру. Это делает актуальным поиск новых методов и технологий модифицирования свойств ПКМ с целью стабильного повышения их прочностных характеристик. Одним из методов модифицирования ПКМ является кратковременное воздействие СВЧ электромагнитного поля. Важной задачей обеспечения надежности авиационной техники при эксплуатации в сложных метеоусловиях является молниезащита конструктивных элементов, выполненных из ПКМ [12]. Применение молниезащитных покрытий (МЗП) в виде расположенных в поверхностном слое металлических сеток вносит дополнительные факторы, влияющие на воздействие СВЧ электромагнитного поля.

Цель исследования

Определение эффективности влияния обработки в СВЧ электромагнитном поле на изменение микроструктуры образцов из ПКМ с молниезащитным покрытием (МЗП) и, при его выявлении, установление степени влияния на прочностные характеристики исследуемого материала.

Объект исследования

Плоскопараллельные пластины с размерами 70×15×1,7 мм из УП, сформированного из углеткани (плетение «Полотно»), эпоксидного связующего (эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем ПЭПА (РФ), металлической медной сетки завода «Текстильмаш», стеклоткани.

Предмет исследования

Микроструктура и прочностные характеристики образцов из УП с МЗП, сравнительный анализ результатов исследования контрольных и опытных образцов.

Методика

Было подготовлено 2 группы образцов – контрольная и опытная, прошедшая обработку в СВЧ электромагнитном поле. Обработку осуществляли на экспериментальной установке с камерой лучевого типа с неограниченным объемом. Параметры обработки – время – 120 с, плотность потока энергии (ППЭ) – 11×10^4 , 17×10^4 , 45×10^4 мкВт/м², частота – 2450 МГц. Обработку осуществляли со стороны образца, противоположной МЗП. Микроструктуру изучали при помощи электронного микроскопа MIRA II LMU (Tescan Ersay Holding, Чехия) в Лаборатории материалов специального назначения Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Полученные микрофотографии анализировали в программной среде Metallograph. Испытание на трехточечный изгиб и межслоевой сдвиг (ГОСТ Р 56805-2015, ГОСТ Р 56810-2015) проводили на специальной компьютерной установке с программным обеспечением

LabWiev (ИП «Майоров», г. Орел), оснащенной тензометрическим датчиком и механизмом нагружения.

Рабочая гипотеза

СВЧ электромагнитное поле вызывает в отвержденном ПКМ поляризацию молекул материала матрицы, что приводит к конформационным вращениям и колебаниям с частотой внешнего поля под действием электромагнитных сил и сил упругого сопротивления самого отвержденного материала. При этом выделяется тепло, количество которого определяется теплофизическими характеристиками материала и плотностью потока энергии поля, а также временем воздействия. Указанные процессы способствуют повышению рельефности агломератов матрицы и увеличению количества поверхностей контактного взаимодействия с волокнами (рис. 1), что способствует увеличению равномерности связывания волокон и перераспределению нагрузки между ними. Соответственно происходит усиление адгезионного взаимодействия и упрочнение материала.

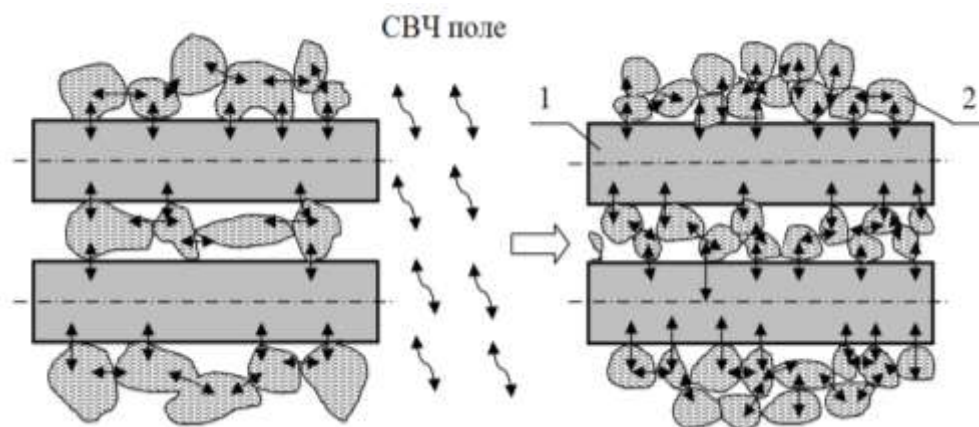


Рис. 1 – Качественная модель изменений в структуре матрицы ПКМ под действием СВЧ электромагнитного поля.

1 – армирующее волокно; 2 – фрагмент матрицы (агломерат).

Стрелками показаны физико-механические связи в контактных областях

Результаты и обсуждение

В результате исследования микроструктуры образцов при помощи электронной микроскопии установлено следующее. При увеличении $\times 1000$

какие-либо особенности отдельных элементов структуры выявить затруднительно. При увеличении $\times 5000$ фрагменты микроструктуры контрольного образца отличаются округлостью, в среднем их число меньше, чем у опытного образца, а размеры – крупнее. У обработанного образца отмечаются выраженные грани фрагментов микроструктуры и они $\times 20000$ на поверхности контрольного образца (рис. 2 *а*), выражена обтекаемая форма частиц матрицы и их меньшее количество в зонах, контактирующих с волоком.

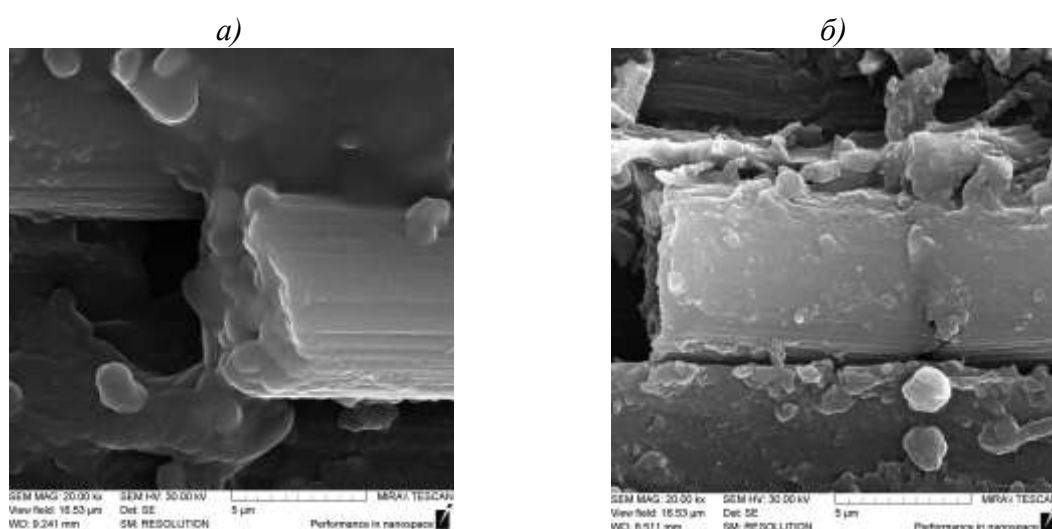


Рис. 2 – Микроструктура контрольного (*а*) и опытного (*б*) образцов при увеличении $\times 20000$

Для опытного образца (рис. 2 *б*) так же, как и при меньшем увеличении, заметно существенное возрастание количества агломератов. При этом их размеры уменьшились, а границы выглядят более развитыми. На поперечном срезе видно существенное увеличение контактной области адгезионного взаимодействия «матрица – волокно» (рис. 3). На контрольном образце можно выделить только 2-3 контакта с общей протяженностью зоны адгезионного взаимодействия примерно на 10% поперечного сечения волокна (рис. 3 *а*). Волокно опытного образца (рис. 3 *б*) имеет протяженность зоны адгезионного взаимодействия, равную 40–50% поперечного сечения.

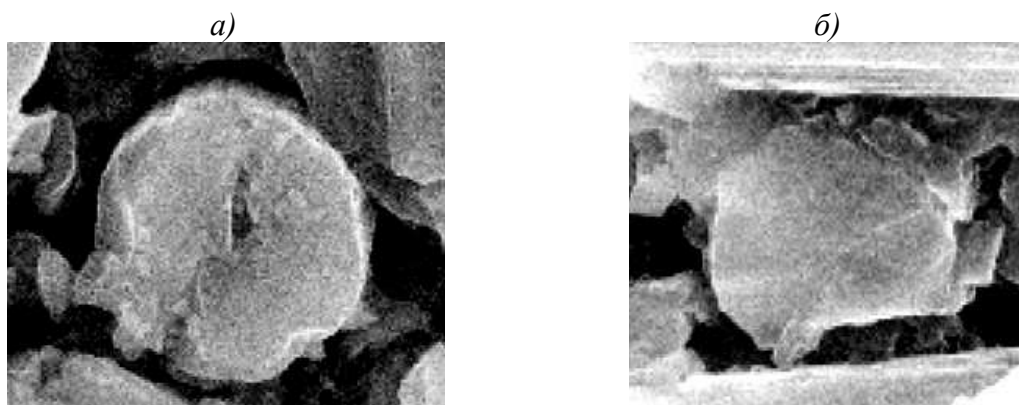


Рис. 3 – Зона контактного взаимодействия «матрица-волокно» контрольного (а) и опытного (б) образцов

Количественный анализ микроструктуры на АГПМ-6М при различном увеличении позволил установить, что при увеличении ($\times 5000$ и $\times 10000$) различия проявляются в изменения степени пористости структуры: снижается с 25% у контрольного образца до 17% у обработанного (рис. 4).

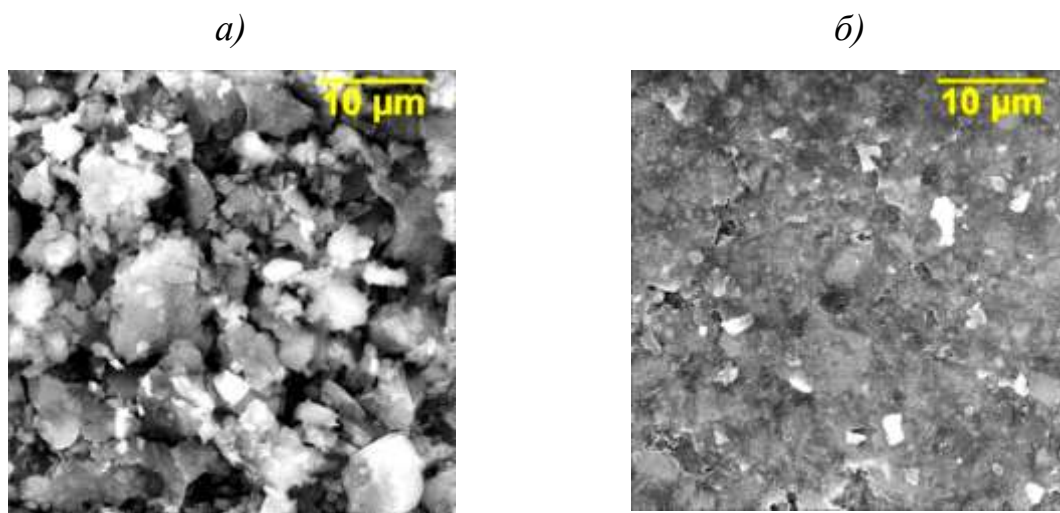


Рис. 4 – Микроструктура матрицы контрольного (а) и обработанного (б) образца при увеличении $\times 10000$

Наряду с уменьшением размеров агломератов матрицы отмечено значимое снижение дисперсий их размеров (рис. 5), что свидетельствует о повышении однородности структуры ПКМ.

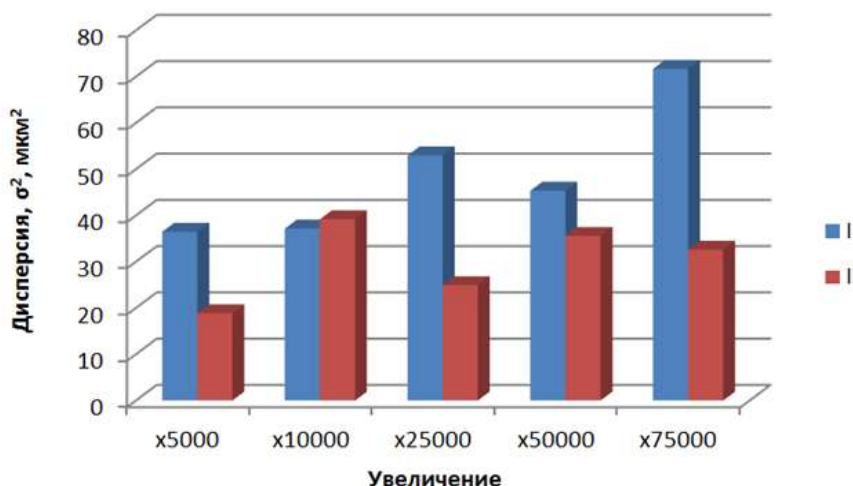


Рис. 5 – Изменение дисперсий размеров агломератов контрольного (I) и опытного (II) образцов, выявленных при различном увеличении

Результаты анализа пористо-агломерированной структуры углепластика подтверждают гипотезу о структурировании матрицы ПКМ в СВЧ электромагнитном поле.

Исследование предельных напряжений углепластика при трехточечном изгибе и межслоевом сдвиге показало следующее.

Кинетика нарастания нагрузки до момента разрушения при трехточечном изгибе показана на рис. 6, на рис. 7 а представлена зависимость предельных напряжений от уровня ППЭ. Наибольший рост прочности (на 42,8%) по изгибным напряжениям достигается при ППЭ, равном 17×10^4 мкВт/см². При ППЭ, равном 45×10^4 мкВт/см², происходит уменьшение упрочняющего эффекта. Тенденция сохраняется и для напряжений межслоевого сдвига (рис. 7 б). Эффект упрочнения достигает максимума в 16% при ППЭ, равной 17×10^4 мкВт/см².

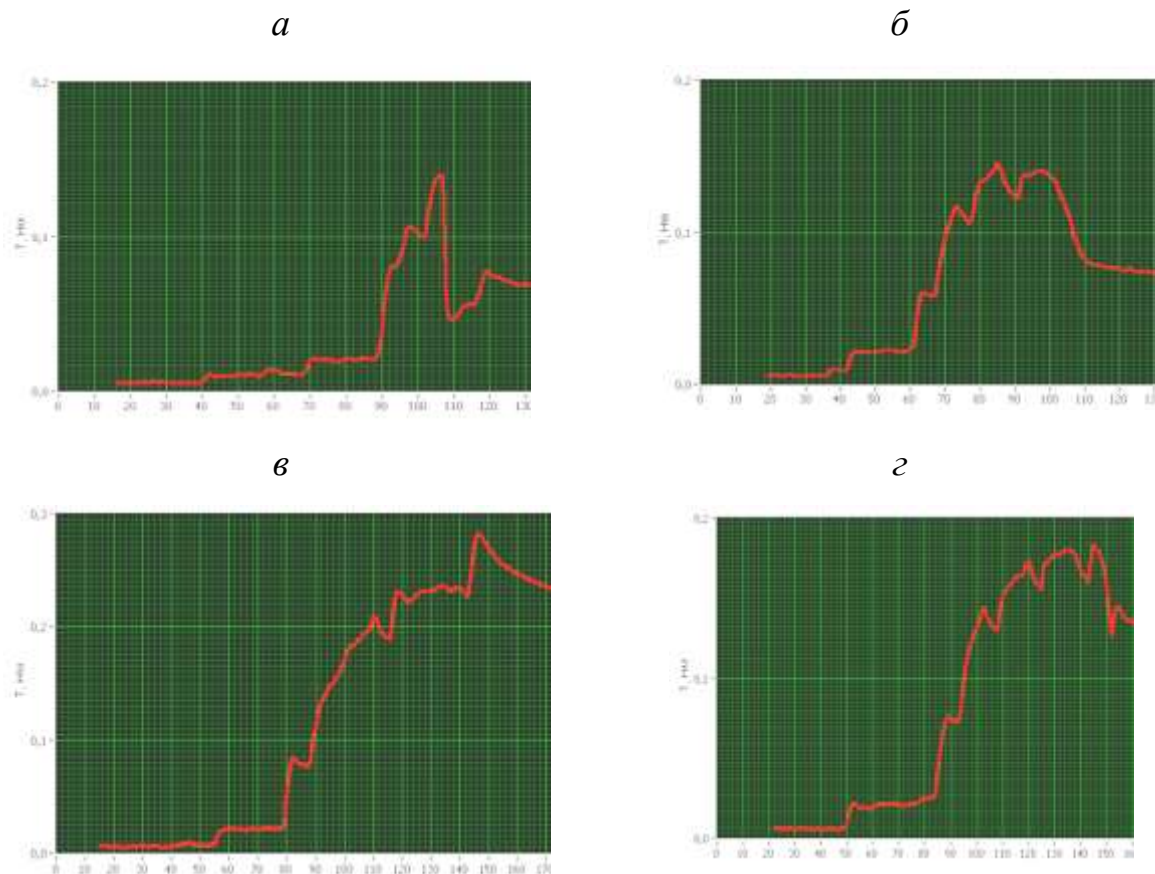


Рис. 6 – Кинетика нарастания разрушающей нагрузки: контрольный образец (а); образец, обработанный при ППЭ, равной: 11×10^4 (б), 17×10^4 (в), 45×10^4 (г) мкВт/м². Время воздействия 120 с

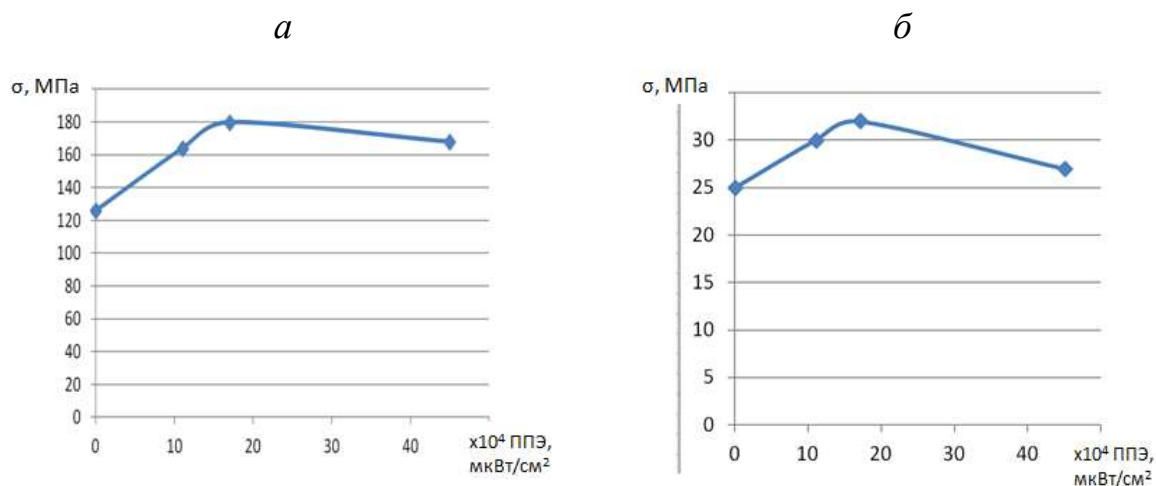


Рис. 7 – Зависимость напряжений изгиба (а) и межслоевого сдвига (б) от плотности потока энергии

При малой ППЭ температуры в области контакта «матрица-волокно» невелики и при принятом времени воздействия не достигают значений, достаточных для значимых изменений структуры (рис. 2–4). При средней

ППЭ температуры выше, но не достигают критических значений, наблюдается увеличение количества участков контактного взаимодействия, активация поверхности волокон и образование новых физических связей, что способствует увеличению прочности. При большой ППЭ возрастают температурные градиенты и термические напряжения, которые релаксируют с образованием трещин и разрывов в матрице. Вследствие этого происходит снижение прочности материала.

Таким образом, выполненные исследования показывают значимое увеличение прочности отвержденного углепластика с МЗП по напряжениям изгиба и межслоевого сдвига после модифицирования течение 2 минут в СВЧ электромагнитном поле с плотностью потока энергии 17×10^4 мкВт/м². Механизм данного влияния заключается в структурировании матрицы, выраженном в уменьшении пористости и увеличении количества агломератов, что способствует увеличению количества поверхностей контактного взаимодействия в межфазном слое.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-79-00240 «Раскрытие механизма взаимодействия микроволнового излучения с отвержденными полимерными композиционными материалами на основе углеродных волокон в сочетании с внедренными в поверхностный слой связанными металлическими элементами, периодически распределенными в плоскости армирования наполнителем, применительно к конструкционным элементам авиационных робототехнических комплексов».

Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
2. 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.

3. Гуняев Г.М. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов / Г.М. Гуняев, Кривонос В.В., Румянцев А.Ф. и др. // Конверсия и машиностроение. - № 4, 2004. URL: www.viam.ru/public.

4. Углеродные волокна. Под ред. Симамуры С.М.: Мир, 1987, 304 с.

5. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия, 1992, 236 с.

6. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Наука, 1981.

7. Gunjaev G.M. In: Polymer matrix composites. Ed. R.E. Shalin. London: Chapman & Hall, 1995, p. 92–129.

8. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. // Российский химический журнал. - 2010. - т. LIV. №1. - С. 5–11.

9. Герасимова В.М. Разработка эпоксидных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных волокнистых наполнителей различной химической природы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2017. – 16 с.

10. Нелюб В.А. Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием [Текст]: дис.....канд. техн. наук: 05.17.06: 2015 / Нелюб Владимир Александрович. – Москва, 2015. – 157 с.

11. Комаров Г.В. Свойства ПКМ, влияющие на их способность соединяться / Г.В. Комаров // Полимерные материалы. - № 2-3, 2010. – С. 18–27.

12. Гуняев Г.М. Молниезащитные покрытия для конструкционных углепластиков, содержащие наночастицы / Г.М. Гуняев, Л.В. Чурсова, А.Е. Раскутин и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. № 3, 2012.

УДК [66.045.3:678.073]:629.7

**Математическое моделирование
структурно-фазовых превращений теплозащиты
из высоконаполненных эластомеров**

Страхов В.Л.¹, д.т.н.; Кульков А.А.¹, д.т.н.;

Каледин В.О.¹, к.т.н.

kaledinvl@mail.ru

¹АО «Центральный научно-исследовательский институт специального
машиностроения», г. Хотьково Московской обл.

Аннотация:

На основании анализа и обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований сформулирована комплексная математическая модель структурно-фазовых превращений и физико-химических свойств теплозащиты из высоконаполненных эластомеров. Отличительной особенностью модели является учет изменения физико-химических свойств материала на всех этапах жизненного цикла теплозащиты: от изготовления до основной работы в горячем газовом потоке. Результаты численных исследований находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова:

высоконаполненные эластомеры, вулканизация, высокотемпературный нагрев, пиролиз, кинетика, энергетика, высокотемпературные теплофизические характеристики.

Введение

Теплозащитные покрытия (ТЗП), используемые для защиты несущих композитных конструкций различного назначения, зачастую выполняются из эластичных теплозащитных материалов (ТЗМ) на основе высоконаполненных эластомеров. Для обеспечения требуемых технологических и эксплуатационных качеств эластичных ТЗМ в состав резиновых смесей вводят порошковые и волокнистые наполнители [1–3]. При проектировании и изготовлении теплозащитного покрытия важно учитывать влияние режима термообработки защищаемой конструкции на физико-химические свойства ТЗМ, а также их изменение в процессе работы теплозащиты при высокотемпературном тепловом воздействии.

В данной работе изложены результаты комплексного математического моделирования поведения теплозащиты такого типа на всех этапах жизненного цикла изделия: от изготовления до основной работы с учетом происходящих при этом структурно-фазовых превращений и соответствующего изменения свойств ее материала. Такой подход позволяет оптимизировать режимы термообработки теплозащиты при изготовлении и учитывать влияние технологии изготовления на поведение теплозащиты при основной работе защищаемой конструкции.

Математическая модель построена на основе общего теоретического описания процессов, происходящих в ТЗМ [4, 5]. При этом использованы результаты экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в последующие годы авторами работ [6–14].

Составной частью комплексной математической модели является модель высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов [10], дополненная эмпирической зависимостью теплофизических характеристик от степени вулканизации резиновой смеси, кинетики и энергетики пиролиза ТЗМ при воздействии высокотемпературного газового потока [11].

Математическая модель

На основе результатов экспериментальных исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и лабораторно-стендовых испытаний образцов теплозащитных материалов разработана комплексная математическая модель теплозащиты из резиновых смесей с порошковыми и волокнистыми наполнителями.

К числу отличительных особенностей принятой математической модели теплозащиты относится возможность учитывать [8 – 11]:

- структурно-фазовые превращения и тепломассоперенос в слое ТЗП при изготовлении и при основной работе;
- кинетику процесса вулканизации резиновой смеси на стадии изготовления ТЗП;
- влияние степени вулканизации резиновой смеси на свойства ТЗМ на различных этапах термообработки теплозащитного покрытия;
- кинетику и энергетику пиролиза ТЗМ при основной работе ТЗП;
- влияние температуры, давления и степени пиролиза на теплофизические характеристики ТЗМ при основной работе;
- влияние усадки или вспучивания ТЗП на параметры пористого обугленного слоя (ОС), образующегося под его рабочей поверхностью;
- кинетику химического взаимодействия углерода ОС с активными компонентами продуктов сгорания N, N₂ (наряду с известными реакциями углерода с O, O₂, CO₂, H₂O);
- кинетику сублимации при повышенных температурах основных компонентов обугленного слоя (углерода и наполнителей ТЗМ).

В состав модели входят уравнения тепломассопереноса в слое теплозащитного покрытия (ТЗП) при изготовлении и основной работе:

$$c' \rho' (1 - \varphi) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda_{\Sigma} \operatorname{grad} T) - \operatorname{div}(I'' \cdot \vec{m}) + Q \dot{R}, \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \vec{m} = \mu'' \dot{R}, \quad (2)$$

$$\dot{R} = \rho_0 \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad - \text{ для стадии изготовления; } \dot{R} = \frac{\rho_0}{1 \pm \varepsilon_V} \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad - \text{ для стадии}$$

основной работы.

Здесь: T – температура; t – время; ϕ – пористость материала; c', ρ' – теплоемкость и плотность каркаса; λ_{Σ} – эффективная (суммарная) теплопроводность материала; I'' – энтальпия газа, заполняющего поры; \vec{m} – массовая скорость фильтрации газа; Q – теплота вулканизации или пиролиза ТЗМ; \dot{R} – объемная скорость газовыделения при вулканизации или при пиролизе ТЗМ; β – степень вулканизации; χ – степень пиролиза; μ'' – массовая доля газов, выделяющихся из ТЗМ при полной вулканизации или пиролизе; ρ_0 – начальная плотность материала; ε_V – относительная деформация вспучивания (плюс) или усадки (минус).

Уравнения (1), (2) получены из общей системы уравнений тепломассопереноса [5] с учетом результатов работ Ю.И. Димитриенко с сотр. [12] при следующих допущениях:

а) теплообмен между газом (жидкостью), движущимся в сообщающихся порах, и каркасом достаточно интенсивен, и их температуры одинаковы;

б) гетерогенные процессы на поверхности каркаса несущественны;

в) диффузия в порах пренебрежимо мала по сравнению с конвекцией;

г) массоперенос квазистационарен;

д) скорость перемещения каркаса мала по сравнению со скоростью фильтрации газа (жидкости);

е) значения времени релаксации теплового потока и напряжений в каркасе пренебрежимо малы.

Уравнения (1), (2) решаются совместно:

а) с уравнением кинетики процесса вулканизации резиновой смеси [11]:

$$-\frac{d\beta}{dt} = A_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \cdot (1-\beta)^n \cdot \beta^a; \text{ при } t = 0 \beta = \beta_0; \quad (3)$$

б) с уравнениями кинетики пиролиза ТЗМ [13, 14]:

$$\frac{d\chi_i}{dT} = A_{Ti} \exp(-E_i/RT) f(\chi_i) \quad (4)$$

где $\chi_i(t)$ – степень завершенности i -той стадии процесса; $A_T = A/b_T$; $b_T = \frac{\partial T}{\partial t}$ – скорость нагрева; t – время; T – температура; A – предэкспонента (1/с); E – энергия активации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль К)); $f(\chi)$ – модель реакции, представляющая собой набор параметров, позволяющих полностью описать протекание процесса на каждой стадии в зависимости от температуры, скорости нагрева и т.п.

В результате проведенных параметрических расчетов в качестве основной модели реакции $f(\chi)$ была выбрана известная модель Прауга-Томкинса:

$$f(\chi_i) = [1 - \chi_i(T)]^{a_i} [\chi_i(T)]^{b_i}. \quad (5)$$

Температурная зависимость степени завершенности i -той стадии процессе пиролиза определяется из очевидного соотношения:

$$\chi_i = \frac{m_{0i} - m_i(T)}{m_{0i} - m_{ei}} = \frac{1 - \bar{m}_i(T)}{1 - K_i} \quad (6)$$

где $\bar{m}(T) = m(T)/m_0$ – относительное изменение (убыль) массы разрушающегося материала; K_i – массовые доли конденсированного остатка в продуктах пиролиза на i -той стадии процесса; индексы: 0, e – начальное и конечное значения.

На основании проведенных исследований для математического моделирования кинетики процесса пиролиза высоконаполненных

эластомеров в широком диапазоне условий нагрева предложено использовать следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\chi_1}{dT} &= A_{T1} K(T) \exp(E_1/RT) [1 - (1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0}]^n (1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0} \\ \frac{d\chi_2}{dT} &= A_{T2} \exp(E_2/RT) (1 - \chi_2)^n \chi_2^m \\ \frac{d\chi_3}{dT} &= A_{T3} \exp(E_3/RT) (1 - \chi_3)^n \chi_3^m \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (7) решается численно методом Рунге-Кутты при начальных условиях:
 $T = T_0, \chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = 0$.

Резкий подъем скорости термического разложения при приближении к температуре достижимого перегрева полимера. Для учета указанного явления можно воспользоваться известной функцией температуры вида [15]:

$$K(T) = \exp(T/T^*)^p, \quad (8)$$

где T^* , K – температура достижимого перегрева полимера при термодеструкции¹.

При построении математической модели кинетики пиролиза ТЗП, работающих при повышенном уровне давления, необходимо учитывать влияние давления на протекание пиролиза полимерной части композита. С этой целью можно воспользоваться результатами экспериментальных исследований поведения типичного резиноподобного материала при нагреве до температуры 600°C под давлением до 40 атм., которые показали, что давление приводит к замедлению выхода продуктов пиролиза из слоя материала [16].

¹ Вблизи температуры T^* процессы химического и фазового превращения сливаются в единый одностадийный процесс хемофазового превращения полимера, сопровождающийся первоначальным переводом достаточно больших блоков (олигомеров) в газовую фазу и протеканием дальнейших реакций деструкции уже в ней.

Для учёта влияния давления на кинетику процесса пиролиза в уравнение кинетики первой стадии процесса (термической деструкции полимерной части ТЗМ) может быть введена поправка ΔE :

$$E_1 = E_{1a} + \Delta E, \quad (9)$$

где E_{1a} – энергия активации первой стадии процесса пиролиза при атмосферном давлении.

Эта поправка может быть определена на основе экспериментальных данных, полученных в работе [16].

Объяснить закономерность влияния давления на кинетику пиролиза удастся с помощью известного уравнения Клапейрона-Клаузиуса, устанавливающего зависимость температуры кипения (T_b) жидкости от давления (p):

$$T_b = 1 / \left(\frac{1}{T_{ba}} - \frac{R \ln(p/p_a)}{\Delta H_b} \right), \quad (10)$$

где ΔH_b – теплота кипения, кДж/моль, индекс a – атмосферное давление.

Результаты термогравиметрического и газового анализа процесса деструкции ТЗМ при нормальном давлении показывают, что вначале из полимерной части материала выделяются пары адсорбированной влаги и летучих растворителей (в незначительном количестве). Затем при температурах, превышающих 150 °С, начинается выход в основном углеводородов различной молекулярной массы.

В работе [17] приведены молярные энтальпии (теплоты) испарения ряда органических веществ (ΔH_b) при температуре кипения (T_b) и давлении 101.325 кПа. Согласно данным этой работы для углеводородов с температурой кипения 130–150 °С теплота испарения имеет значение около 35 кДж/моль. Температуры начала кипения углеводородных смесей имеют близкие значения.

Из расчета по формуле (10) при указанном значении теплоты испарения следует, что температура начала кипения углеводородных смесей при давлении 30–40 атм. смещается до уровня 370 °С. Этот факт подтверждает сделанный в работе [16] вывод о механизме влияния давления на кинетику пиролиза ТЗМ.

Таким образом, уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно использовать для экстраполяции экспериментальных данных по кинетике пиролиза ТЗМ, полученных при нормальном давлении, в область высоких давлений.

Математическая модель высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов построена в соответствии показанной на рис. 1 схемой превращений ТЗМ в подповерхностном слое теплозащиты, работающей при интенсивном одностороннем нагреве [10].

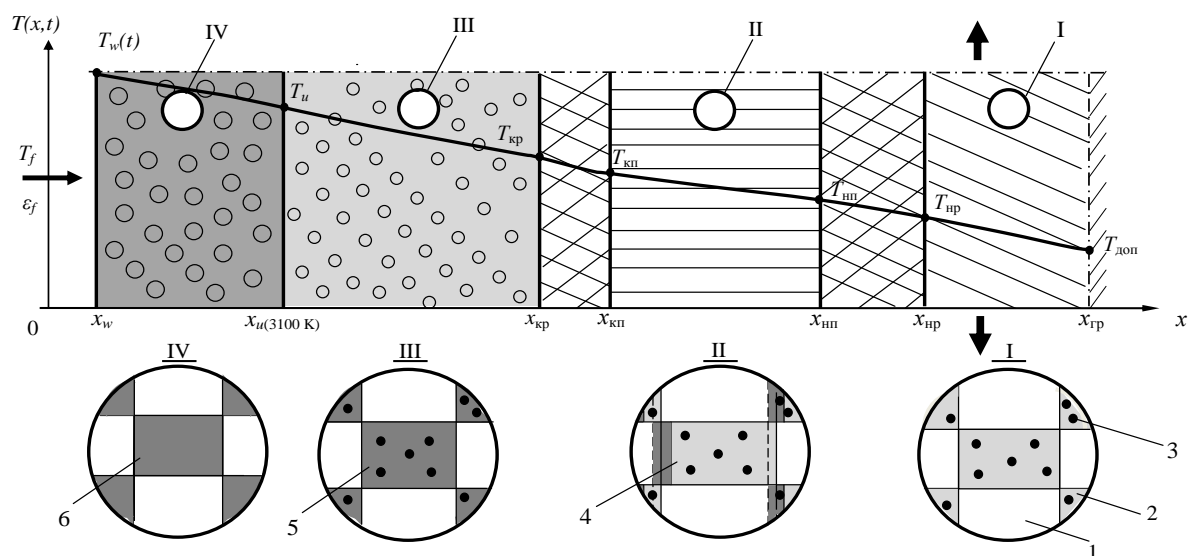


Рис. 1. Схема превращений ТЗМ в подповерхностном слое теплозащиты при одностороннем высокотемпературном нагреве: I – неразложившийся материал; II – зона термического разложения (пиролиза); III – обугленный слой; IV – углеродный слой; 1 – поры; 2 – связующее (каучук со смолой); 3 – частицы неразлагающегося при нагреве наполнителя; 4 – каркас, состоящий из связующего, конденсированного углерода и наполнителя; 5 – каркас, состоящий из конденсированного углерода и наполнителя; 6 – каркас, состоящий из углерода; T – температура; t – время; x – поперечная координата; ε – степень черноты; индексы: f – поток продуктов сгорания; w – нагреваемая поверхность ТЗП; u – испарение минерального наполнителя; нр, кр – начало и конец термического разложения; нп, кп – начало и конец пластичности; гр – граница слоя теплозащиты и силовой оболочки; доп – допустимая температура на границе между теплозащитой и силовой оболочкой корпуса

Расчет текущих значений пористости ТЗМ проводится по формулам [6]:

$$\varphi = \begin{cases} 1 - \frac{[1 - \chi(1 - K)](1 - \varphi_0)}{\bar{\rho}(1 \pm \varepsilon_V)} & \text{при } T < T_{исп}, \\ 1 - \frac{(\bar{\mu}_{ку} + \bar{\mu}_{ту} + \bar{\mu}_{ув})(1 - \varphi_0)}{\bar{\rho}(1 \pm \varepsilon_V)} & \text{при } T \geq T_{исп}, \end{cases} \quad (11)$$

где K – массовая доля конденсированного остатка при полной деструкции ТЗМ (коксовое число); $\bar{\mu}$ – массовая доля соответствующих компонентов в составе ТЗМ; $\bar{\rho} = \rho' / \rho'_{нач}$ – относительное изменение плотности каркаса прогретого слоя теплозащиты; $T_{исп}$ – температура сублимации минерального наполнителя; индексы: $ку$ – конденсированный углерод; $ту$ – порошок технического углерода; $ув$ – углеродные волокна; 0 – начальное значение.

Для учета влияния давления на изменение объема подповерхностного слоя ТЗП за счет усадки или вспучивания в модель введено условие:

$$\varepsilon_V = \begin{cases} \varepsilon_{sw} & \text{при } p \leq p_{кр}, \\ \varepsilon_{shr} & \text{при } p > p_{кр}. \end{cases} \quad (12)$$

где ε_{sw} – относительная деформация вспучивания; ε_{shr} – относительная деформация усадки; $p_{кр}$ – критическое значение давления, при котором усадка сменяется вспучиванием [16].

Расчет относительной деформации вспучивания производится по формулам, приведенным в работе [6], а для расчета относительной деформации усадки используется формула вида:

$$\varepsilon_{shr} = \begin{cases} 0 & \text{при } T \leq T_{нп}; \\ \varepsilon_{shr}^{\max} \frac{T - T_{нп}}{T_{кп} - T_{нп}} & \text{при } T_{нп} < T < T_{кп}; \\ \varepsilon_{shr}^{\max} & \text{при } T \geq T_{кп}, \end{cases} \quad (13)$$

полученная при допущении о линейном законе изменения относительной деформации усадки по ширине зоны пластичности.

В предположении о том, что сжатие пор при усадке происходит в зоне пластичности до начального уровня, максимальная относительная деформация усадки может быть определена по формуле:

$$\varepsilon_{skr}^{\max} = 1 - [1 - \chi_{кн}(1 - K)]\rho'_0/\rho'.$$

Для расчета эффективной теплопроводности деструктирующего ТЗМ в рабочем диапазоне температур используется обоснованная в работах [6, 7] формула вида:

$$\lambda_{\Sigma}(T) = \lambda'(T)(1 - \varphi)^{1,5} M_{\kappa} + \lambda''(T)\varphi^{0,25}, \quad (14)$$

M_{κ} – параметр контактного термического сопротивления между структурными элементами каркаса; λ'' – теплопроводность пор.

Параметр контактного сопротивления между частицами наполнителя и разлагающейся при нагреве матрицей M_{κ} зависит от степени разложения, так как в процессе разложения изменяются состав и физические характеристики матрицы. Для учета этой зависимости предложено использовать линейную интерполяцию между значениями данного параметра при температурах начала и конца термического разложения:

$$M_{\kappa} = \begin{cases} M_{кн} & \text{при } T \leq T_{нр} \\ M_{кн} + (M_{кк} - M_{кн}) \frac{T - T_{нр}}{T_{кр} - T_{нр}} & \text{при } T_{нр} < T < T_{кр}, \\ M_{кк} & \text{при } T \geq T_{кр} \end{cases}, \quad (15)$$

где $M_{кн}$ – начальное значение контактного сопротивления; $M_{кк}$ – конечное значение контактного сопротивления.

Начальное значение контактного сопротивления выбирается из условия равенства эффективной теплопроводности материала имеющимся экспериментальным (паспортным) данным при нормальной температуре, а конечное значение принимается как параметр согласования расчета с экспериментом при повышенных температурах.

Входящая в формулу (15) теплопроводность пор складывается из кондуктивной и лучистой составляющих. Кондуктивная составляющая определяется по результатам термодинамического расчета равновесного состава. Для лучистой составляющей использована заимствованная из работ [4] формула $\lambda_n'' = \Theta T^3$, где $\Theta = 4\varepsilon^2\sigma h$ – коэффициент лучистого переноса теплоты в порах; ε – степень черноты; σ – постоянная Стефана-Больцмана; h – характерный размер пор. Причем параметр Θ рекомендовано использовать в качестве параметра согласования математической модели с экспериментом [6, 7]. Для учета изменения размеров пор при усадке-вспучивании в эту формулу введена соответствующая поправка [7]: $\lambda_n'' = \Theta \sqrt[3]{(1 \pm \varepsilon_V)} T^3$.

Формулы для расчета теплофизических характеристик каркаса пористого ТЗМ в зависимости от температуры и степени пиролиза приведены в работе [10].

На основе разработанной математической модели создан программный комплекс – система компьютерного моделирования работы внутренней теплозащиты.

Результаты численного анализа

Численные исследования выполнены для типичного резиноподобного ТЗМ на основе этиленпропиленового каучука плотностью 1060 кг/м^3 [18].

Для серии результатов термического анализа получены следующие значения параметров кинетики и энергетики процесса пиролиза рассматриваемого ТЗМ:

а) для первой основной стадии процесса: $E_{1a} = 40 \text{ кДж/моль}$, $K_c = 0,08$
 $\Delta H_1 = 580 \text{ кДж/кг}$, $Q_1 = 360 \text{ кДж/кг}$, $T^* = 520^\circ\text{C}$, $p = 10$, $n = 1,8$,

$b_T, \text{ К/с}$	0.17	0.42	0.83	3.2
$A_T, 1/\text{К}$	180	90	80	80
K_c	0,04	0,08	0,10	0,10

б) для вторичной химической реакции между конденсированным углеродом, образующемся на первой стадии, и диоксидом углерода:

$$E_2 = 80, \text{ кДж/моль}, \Delta H_2 = 3074, \text{ кДж/кг}, n = 1, m = 1,$$

$b_T, \text{ К/с}$	0.17	0.42	0.83
$A_T, \text{ 1/К}$	130	120	70
K_2	0.45	0.74	0.86
$Q_2, \text{ кДж/кг}$	1690	799	430

в) для вторичной химической реакции между конденсированным углеродом и минеральным наполнителем: $E_3 = 104, \text{ кДж/моль}, \Delta H_3 = 8482, \text{ кДж/кг}, n = 1,5, m = 1,$

$b_T, \text{ К/с}$	0.17	0.42	0.83
$A_T, \text{ 1/К}$	180	150	130
K_3	0.82	0.97	0.99
$Q_3, \text{ кДж/кг}$	1530	253	84

При расчетах учитывались следующие значения среднеквадратичной погрешности измерений соответствующих параметров: $\Delta_m = 0.01$; $\Delta_T = 20 \text{ К}$; $\Delta_Q = 20 \text{ кДж/кг}$.

На рисунке 2 приведена рассчитанная с использованием формул (7) – (10) температурная зависимость степени завершенности первой стадии процесса пиролиза этого материала при атмосферном давлении ($E_{1a} = 40 \text{ кДж/моль}$) и при давлении, превышающем 40 атм. ($E_1 = E_{1a} + \Delta E = 63 \text{ кДж/моль}$).

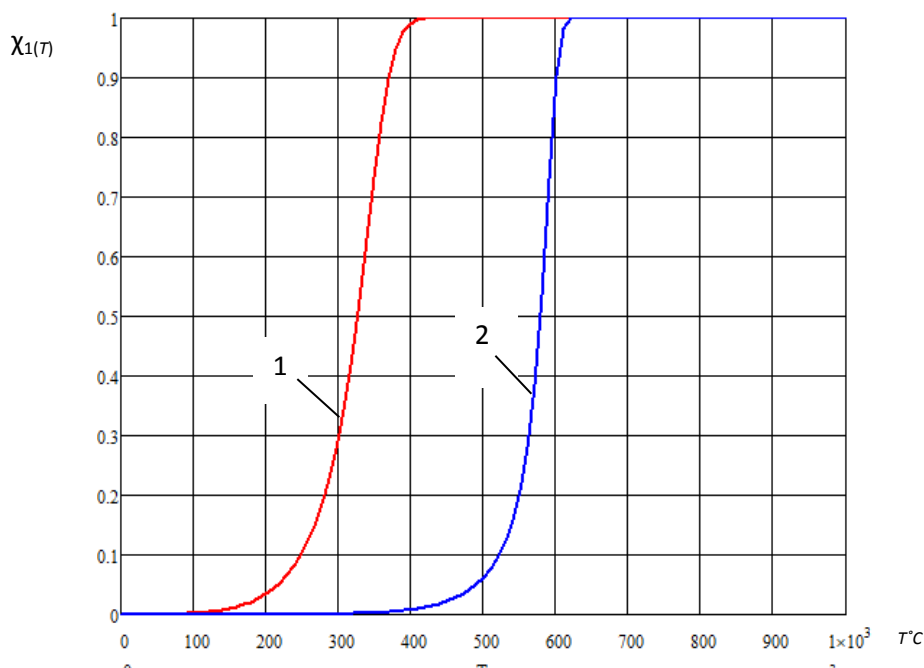


Рис 2 – Температурная зависимость степени завершения первой стадии процесса пиролиза материала на основе этиленпропиленового каучука при атмосферном давлении (1) и при давлении, превышающем 40 атм. (2)

Можно видеть, что учет влияния давления на кинетику пиролиза приводит к соответствующему смещению термогравиметрических кривых в область превышенных температур.

Основные результаты расчетов температурных зависимостей теплофизических характеристик рассматриваемого материала приведены на рисунке 3.

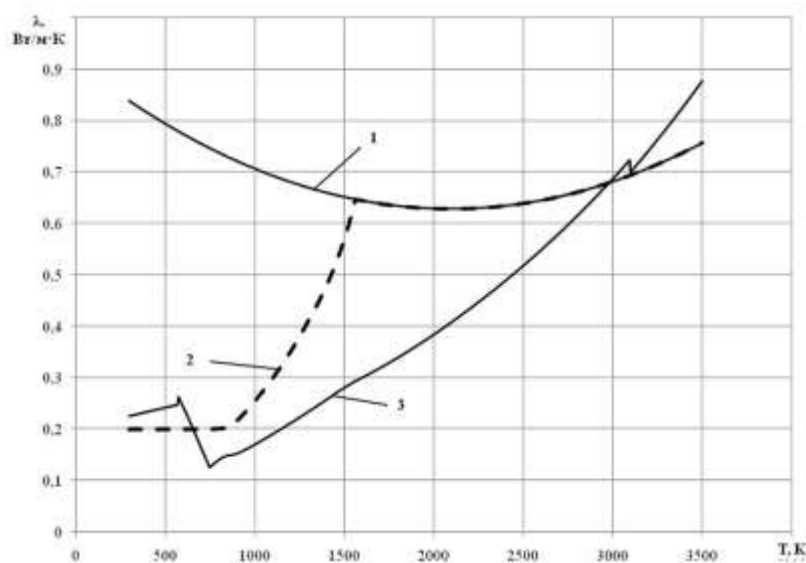


Рис. 3, а – Зависимость от температуры: теплопроводности кокса – 1; теплопроводности матрицы – 2; эффективной теплопроводности ТЗМ – 3

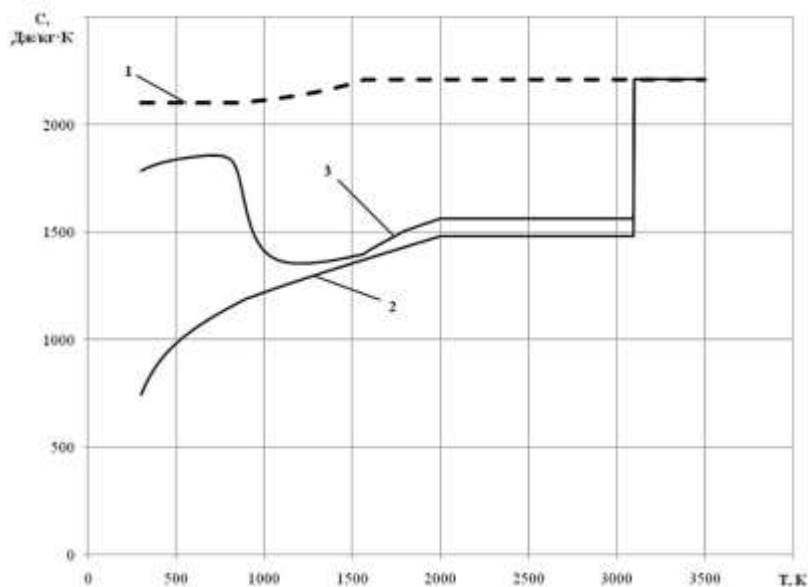


Рис. 3, б – Зависимость от температуры: теплоемкостей: матрицы – 1; наполнителя – 2; каркаса – 3

На рис. 3,а представлена зависимость от температуры теплопроводности матрицы, которая представляет собой связующее, преобразующееся в зоне пиролиза в кокс, а также эффективной теплопроводности ТЗМ. Можно видеть, что эффективная теплопроводность материала уменьшается в зоне термического разложения и усадки вследствие изменения состава и структуры материала. Ее дальнейший рост обусловлен ростом теплопроводности наполнителя и увеличением лучистого теплопереноса в порах при повышенных температурах.

Рис. 3,б иллюстрирует зависимость от температуры: теплоемкости разлагающейся при нагреве матрицы, наполнителя и каркаса, состоящего из переходящей в кокс матрицы и не разлагающегося наполнителя. Резкое падение в зоне пиролиза и последующий рост теплоемкости каркаса ТЗМ обусловлены соответствующим изменением состава материала и теплоемкости его компонентов. Резкий скачек теплоемкости при температуре 3100 К связан с испарением наполнителя, имеющего относительно невысокую теплоемкость.

С целью обоснования возможности практического применения разработанной компьютерной модели были проведены расчеты глубины деструкции натурального ТЗП, подвергающегося высокотемпературному нагреву. Их результаты представлены на рис. 4. На этих же рисунках показаны значения глубины деструкции, определенные по результатам дефектации ТЗП после завершения огневых испытаний конструкции с огнезащитой.

Сопоставление результатов расчетов и экспериментов показывает, что теоретические и экспериментальные значения глубины деструкции удовлетворительно согласуются между собой. На этом основании можно сделать вывод о правомерности допущений, принятых при разработке математической модели и компьютерной программы.

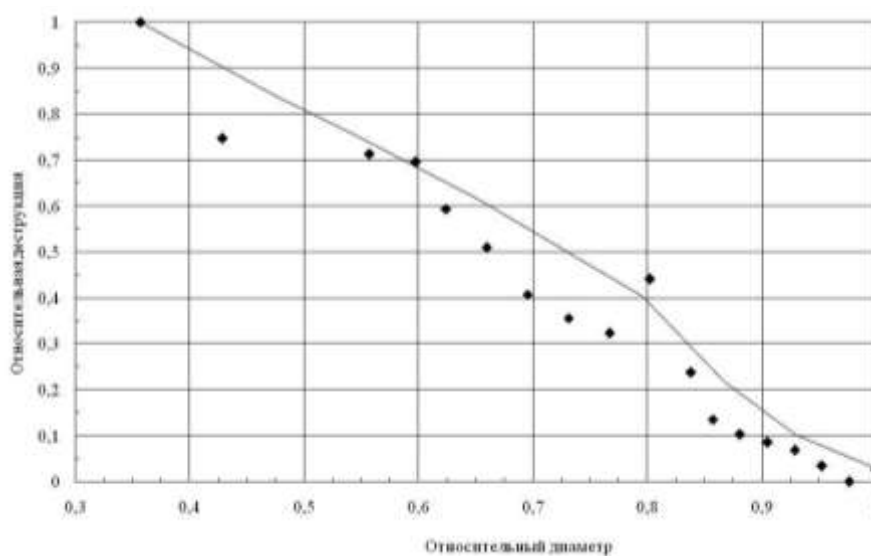


Рис. 4 – Сравнение результатов расчета (сплошная кривая) с экспериментальным распределением средних значений глубины деструкции натурального ТЗП

Выводы

1. Исследованы закономерности теплопереноса и структурно-фазовых превращений в теплозащите из резиноподобных материалов на основе высоконаполненных эластомеров, позволяющие построить адекватные

натуре математические и компьютерные модели широкого класса теплозащитных материалов.

2. Удовлетворительное согласование результатов теоретического моделирования с данными натуральных экспериментов подтверждает справедливость принципов и гипотез, положенных в основу предлагаемых математических и компьютерных моделей теплозащитных материалов и покрытий.

3. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода для описания поведения теплозащиты в условиях интенсивного теплового воздействия.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии. 2008. – 660 с.

2. Ahmed A.F., Hoa S.V. Thermal Insulation by Heat Resistant Polymers for Solid Rocket Motor Insulation // J. of Composite Materials. 2012. V. 46. № 13. P. 1544.

3. Singh Sangita, Guchhait P.K., Singha N.K., Chaki T.K. EPDM Nanocomposites using Polyimide as Ablator: Morphology and Thermophysical Properties // American J. of Macromolecular Science. 2014. V. 1. № 1. P. 1.

4. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 392 с.

5. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М.: Машиностроение, 1976. 224 с.

6. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. Тепломассообмен в тепло- и огнезащите с учетом процессов термического разложения, испарения-конденсации, уноса массы и вспучивания-усадки // Математическое моделирование. 2000. Т. 11. № 5. С. 107.

7. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. Высокотемпературный тепломассоперенос в слое влагосодержащего огнезащитного материала // ТВТ. 2000. Т. 38. № 6. С. 958.

8. Страхов В.Л., Кузьмин И.А. Математическое моделирование физико-химических свойств внутренней теплозащиты // Мат. ХХХХIV Всероссийского симпозиума по механике и процессам управления. Т. 1. «Механика и процессы управления». М.: РАН, 2014. С. 87.

9. Страхов В.Л., Кульков А.А., Кузьмин И.А. Система компьютерного моделирования работы внутренней теплозащиты // Мат. ХII Всерос. конф., посвященной 70-летию Победы. Т. 1. «Новые технологии». М.: РАН, 2015. С. 3.

10. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Математическое моделирование высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов // Теплофизика высоких температур, 2017, том 55, № 4, с. 528–536.

11. Малахо А.П., Шорникова О.Н., Страхов В.Л., Кульков А.А. Экспериментальное исследование комплекса термохимических, теплофизических свойств и кинетики вулканизации резиноподобных теплозащитных материалов // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. 2016. Вып. 3 – 4 (182 – 183). – С. 93–99.

12. Димитриенко Ю.И., Коряков М.Н., Захаров А.А., Строганов А.С. Численное моделирование сопряженных аэрогазодинамических и термомеханических процессов в композитных конструкциях высокоскоростных летательных аппаратов. // Математическое моделирование и численные методы, 2014, № 3, с. 3–24.

13. Экспериментальное исследование процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров / В.Л. Страхов, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, И.А. Кузьмин, Г.В. Малков // Вопр. оборон.

техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2019. Вып. 2 (193). С. 63–70.

14. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Математическое моделирование кинетики и энергетики пиролиза резиноподобных теплозащитных материалов

// Вопр. оборон. техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2019. Вып. 3 (194).

15. Шленский О.Ф. Горение и взрыв материалов. Новые аспекты. 3-е изд., перераб. – М.: Инновационное машиностроение. 2015. – 232 с.

16. Гаращенко А.Н., Страхов В.Л., Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. Определение параметров вспучивания-усадки теплозащиты с учетом влияния давления // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. 2017. Вып. 2 (185). – С. 18–25.

17. David R. Lide CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition (T 85). CRC Press. 29.06.2004.

18. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Новопольцева О.М., Руденко К.Ю., Мотченко А.Ю. Теплозащитный материал // Патент RU 2 637 932. 2017. Бюл. № 34.

УДК 536.2

**Исследование возможности обнаружения дефектов – расслоений
с «нулевой» толщиной в конструкциях из композиционных
материалов методом электросилового термографии**

Козельская С.О. ¹, к.т.н.

tsniism@tsniism.ru

¹АО «Центральный научно-исследовательский институт специального
машиностроения», г. Хотьково Московской обл.

Аннотация:

Рассматривается методика определения раскрытия дефектов с малым раскрытием (трещин) в конструкциях из композиционных материалов. Показано, что пропускание постоянного тока через конструкцию и небольшое силовое воздействие позволяет определить положение трещины, что может быть применено при неразрушающем контроле.

Ключевые слова:

теплопроводность, трещина, дефектоскопия, композиционный материал, внутренние дефекты, температурное поле.

Дефектоскопия конструкций из композиционных материалов (КМ) является неотъемлемой частью их производства, так как наличие непроклеев, трещин, крупных воздушных или газовых раковин, инородных включений, прочность в зоне которых равна или близка к нулю, может оказывать существенное влияние на возможность их эксплуатации. В процессе использования подобные конструкции также могут быть подвержены значительным нагрузкам, влияющим на их физические характеристики.

Актуальной и наиболее трудной задачей при контроле конструкций из КМ является локализация трещин (дефектов типа нарушения сплошности малого раскрытия (толщины)), которые не видны при внешнем осмотре и раскрываются (увеличивают величину раскрытия) только при силовом воздействии (рисунок 1).



Рис. 1 – Дефект типа трещины в композитном материале
(увеличение в 10 раз)

Актуальность проблемы обнаружения трещин подтверждается тем, что согласно работе [1] по степени опасности дефектов конструкций трещины относятся к третьей группе, так как создают высокую концентрацию напряжений, нарушают целостность композита, подвергая материал и отдельные его компоненты воздействию окружающей среды, и могут привести к разрушению конструкции.

В работе [2] предлагается выявление трещин в слоистых металлических и неметаллических многослойных конструкциях

низкочастотным акустическим методом. Способ реализуется при возбуждении и приеме упругих колебаний в изделии при одностороннем к нему доступе с помощью раздельно-совмещенного преобразователя при сканировании им поверхности изделия с одновременным вращением преобразователя вокруг его продольной оси.

В работе [3] для выявления расслоений, трещин и раковин предлагается использование следующих классических методов: эхоимпульсный, теневой, импедансный, велосиметрический, вынужденных колебаний, свободных колебаний.

В работе [4] предлагается для решения данных задач использование метода ультразвуковой термографии. При всех преимуществах данный метод обладает существенными недостатками, что ограничивают его практическое применение – сложная техническая реализация метода, заключающаяся в использовании мощных низкочастотных ультразвуковых генераторов

Таким образом, существующие методы не позволяют достаточно надежно определять наличие трещин малого размера в конструкциях, образующихся в локальных заранее неизвестных областях при механических нагрузках и способных расти при повторных нагружениях.

Возможное решение данной проблемы может быть основано на чувствительности физических свойств материала, например, электрического сопротивления, к степени раскрытия трещин при силовой нагрузке.

При воздействии на крупногабаритную конструкцию из КМ электрическим током и приложении силовой нагрузки, приводящей к раскрытию трещин, электрическое сопротивление дефектных участков увеличивается, что приводит к увеличению тепловыделения; фиксация зон с повышенной температурой может осуществляться термографическими средствами.

Постановка задачи

Пусть через некоторый объем материала протекает постоянный электрический ток плотностью j , для которого справедливо:

$$\begin{cases} \operatorname{div} j = 0; \\ j = \frac{1}{\rho} \nabla E \end{cases}, \quad (1)$$

где j – плотность тока, ρ – удельное электрическое сопротивление, E – электрический потенциал.

Электрический ток в проводящей среде вызывает тепловыделение. Интенсивность теплового источника (мощность, выделяемая в единице объема) определяется законом Джоуля-Ленца:

$$f = \rho j^2, \quad (2)$$

следовательно, уравнение теплопроводности для области с проходящим электрическим током примет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} - \alpha^2 \nabla^2 T = \rho j^2, \quad (3)$$

где α – коэффициент температуропроводности, τ – время, T – температура.

В тонкостенном элементе конструкции раскрытие трещин, ориентированных под углом к вектору плотности тока, можно считать равносильным уменьшению площади поперечного сечения. Тогда в первом приближении можно воспользоваться результатами работы [4], в которой нагрев участка меньшего сечения описывается формулой:

$$T_{l_M} = \frac{J_M \rho l_M s_M + 2\lambda_s^2 \frac{J^2 \rho}{k_T F} \sqrt{\frac{k_T F}{\lambda_s}}}{k_T F_M l_M + 2\lambda_s \sqrt{\frac{k_T F}{\lambda_s}}} \quad (4)$$

где J и J_m — плотности тока на участках основного сечения и меньшего сечения; S и S_m — сечения основного и уменьшенного в размерах участков; F и F_m — поверхности охлаждения проводника основного и уменьшенного в размерах участков; ρ — удельное сопротивление проводника; λ — коэффициент теплопроводности материала проводника; k_T — коэффициент теплоотдачи.

Оценка по формуле (4) показывает, что уменьшение площади сечения приводит к незначительному увеличению температуры. Проведем более детальный анализ тепловыделения вблизи вершины раскрытой трещины.

Рассмотрим модельную задачу о протекании плоского тока в пластине, содержащей несплошность эллиптической формы (рисунок 2).

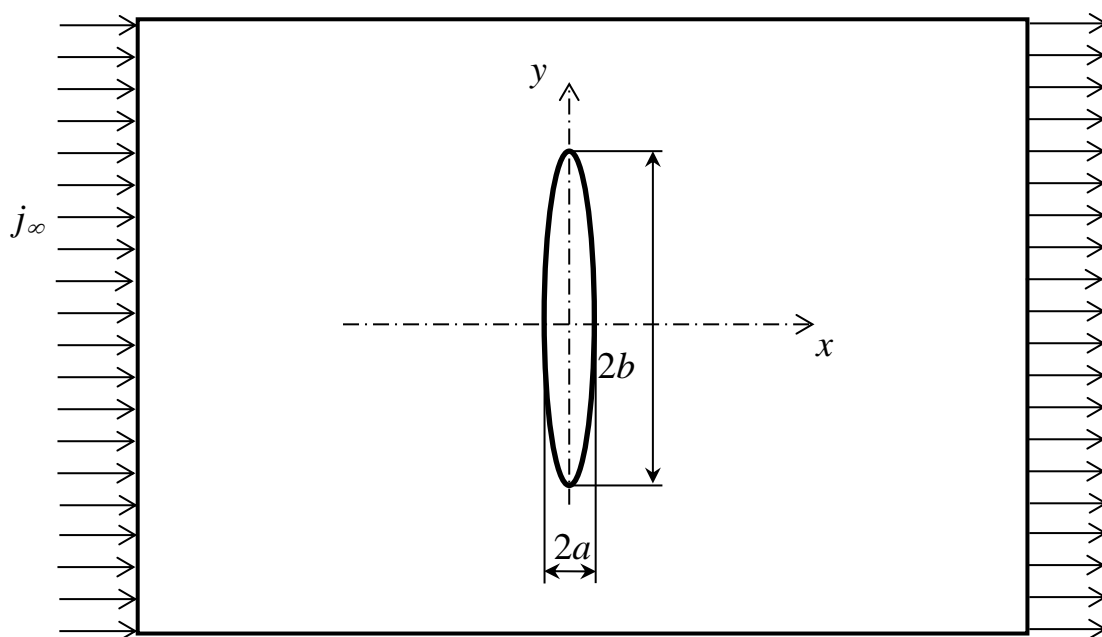


Рис.2 – Электрический ток в пластине с эллиптической несплошностью: j - плотность тока на удалении от дефекта, a, b – полуоси эллипса, x, y – оси координат

Размеры пластины считаем большими по сравнению с размерами несплошности. Тогда граничные условия $j_x = j_\infty$, $j_y = 0$ могут быть поставлены на бесконечности.

Решение системы уравнений (1) может быть получено аналогично [7] отображением внешности эллипса на внешность круга; комплексный потенциал при этом получается следующим:

$$w(z) = \frac{1}{2} j_{\infty} \cdot \left[z + \sqrt{z^2 + b^2 - a^2} - \frac{a+b}{b-a} \left(z - \sqrt{z^2 + b^2 - a^2} \right) \right], \quad (5)$$

где $z = x + iy$, а плотность тока находится как градиент вещественной части (5).

В пределе при стремлении к нулю меньшей полуоси эллипса (a) получаем распределение плотности тока в окрестности трещины. Так, при $x=0$ имеем:

$$j_x = j_{\infty} \frac{y}{\sqrt{y^2 - b^2}}. \quad (6)$$

Формула (6) может быть преобразована путем замены: $y = b + \Delta r$ к виду, определяющему асимптотику плотности тока у вершины трещины:

$$j_x = j_{\infty} \frac{b + \Delta r}{\sqrt{\Delta r^2 + 2b \cdot \Delta r}} \approx j_{\infty} \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{2\Delta r}}, \quad (7)$$

откуда видно, что плотность тока концентрируется у вершины трещины. Здесь Δr – изменение расстояние от вершины трещины.

Интенсивность тепловыделения согласно закону Джоуля-Ленца (2) пропорциональна квадрату плотности тока, т.е.

$$f \approx \rho \frac{j_{\infty}^2 b}{2\Delta r}, \quad (8)$$

и уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} - \alpha^2 \nabla^2 T = \rho \frac{j_{\infty}^2 b}{2\Delta r}. \quad (9)$$

Фундаментальное решение уравнения (9) имеет вид:

$$T(\Delta r, \tau) = \frac{q}{4\pi\alpha \cdot \Delta r} \operatorname{erfc}\left(\frac{\Delta r}{\sqrt{4\alpha\tau}}\right), \quad (10)$$

где erfc – функция ошибки, q – мощность теплового источника в окрестности вершины трещины.

На рисунке 3 приведен график изменения температуры на поверхности образца в области трещины в зависимости от времени при различных размерах трещины и начальной температуре 20 С. Ширина пластины B принималась фиксированной и равной удвоенной длине трещины, величина тока $I = j_{\infty} B$.

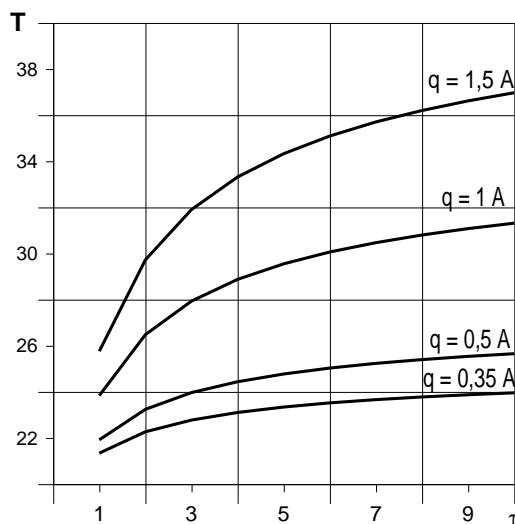


Рис. 3 – Зависимость температуры вблизи трещины от времени при различных мощностях теплового источника. T – температура (С), I – величина электрического тока, τ – время (с)

В результате получаем существенное повышение температуры в области трещины весьма малых размеров, причем рост изменения температуры пропорционален длине раскрытой трещины.

Таким образом, теоретические результаты показывают возможность обнаружения трещин при их раскрытии путем пропускания электрического тока через элемент конструкции, содержащий дефект.

Проведение эксперимента

С целью подтверждения возможности использования описанного эффекта для обнаружения трещин в электропроводных конструкциях из КМ были проведены экспериментальные исследования: исследовалась возможность обнаружения трещин в изделии из углепластика типа «сетчатая конструкция» (рисунок 4).

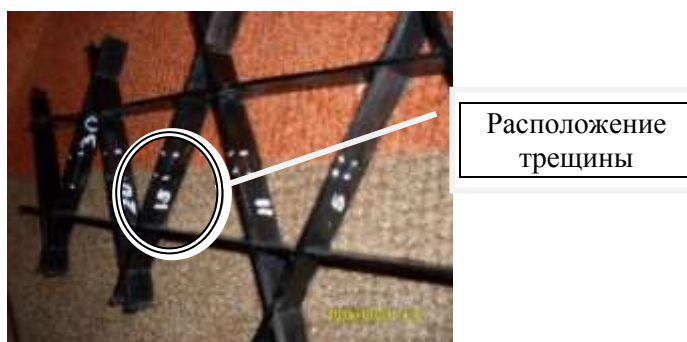


Рис. 4 – Фотография фрагмента исследуемого образца (сетчатой конструкции) из КМ

Сетчатая конструкция была закреплена по двум противоположным кромкам и нагружена на изгиб поперечной силой в центре для увеличения раскрытия трещины. Далее к ребрам конструкции был подведен постоянный ток от 0,3 до 5 А (рисунок 5) и приложена пробная нагрузка, составляющая не более 10% от нагрузки после появления трещин [6]. Регистрация теплового поля проводилось тепловизором марки RGK TL-80.

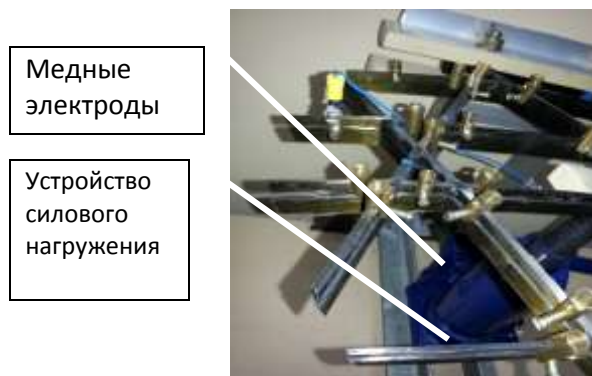


Рис. 5 – Фотография нагружения исследуемого образца из КМ

На рисунке 6 приведена фотография экспериментальной установки.

Как видно из рисунка 6, на конструкцию от источника тока подавался постоянный ток 0,35 А. Механическая нагрузка прикладывалась с помощью рычажного устройства силового нагружения (рисунок 5). В зоне раскрытия трещины наблюдалось повышение температуры, которое регистрировалось тепловизионной системой. Полученная термограмма анализировалась с помощью специального программного обеспечения.

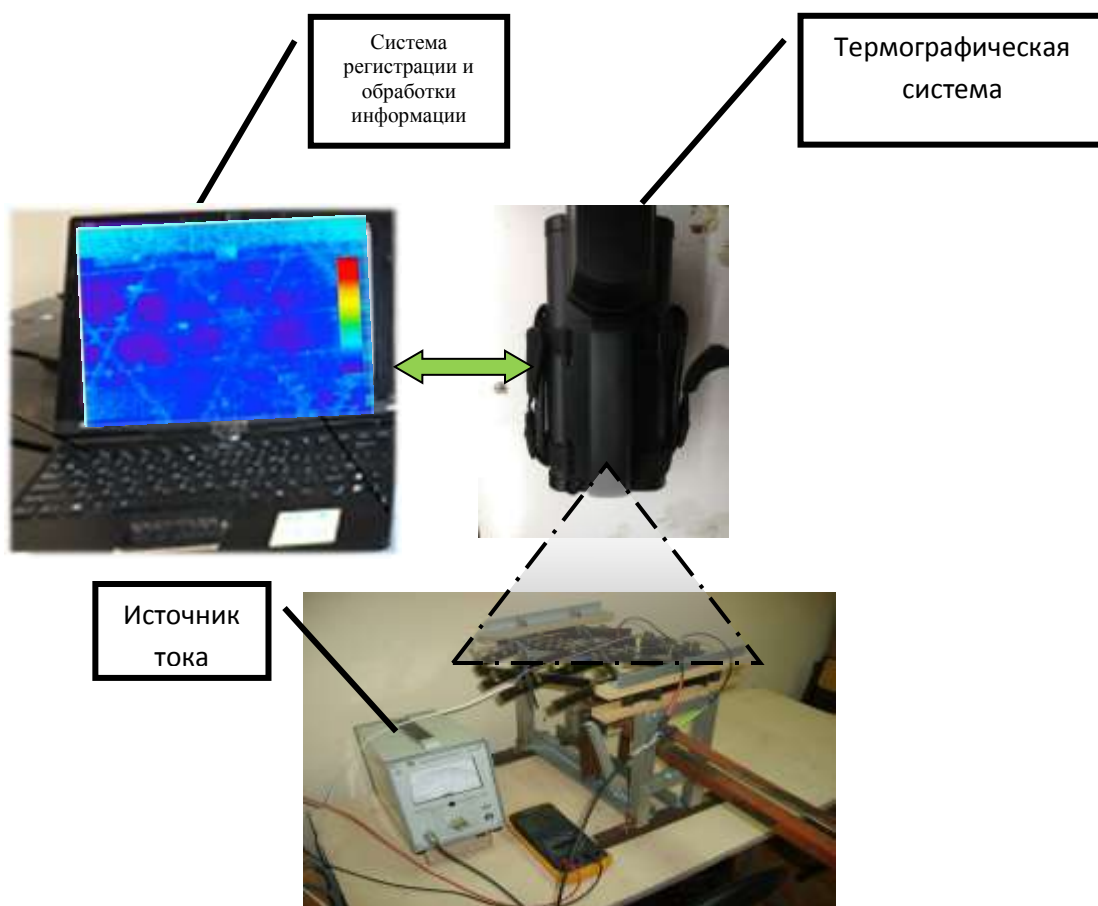


Рис. 6 – Фотография экспериментальной установки

На рисунке 7 приведены термограммы поверхности исследуемого образца в процессе эксперимента.

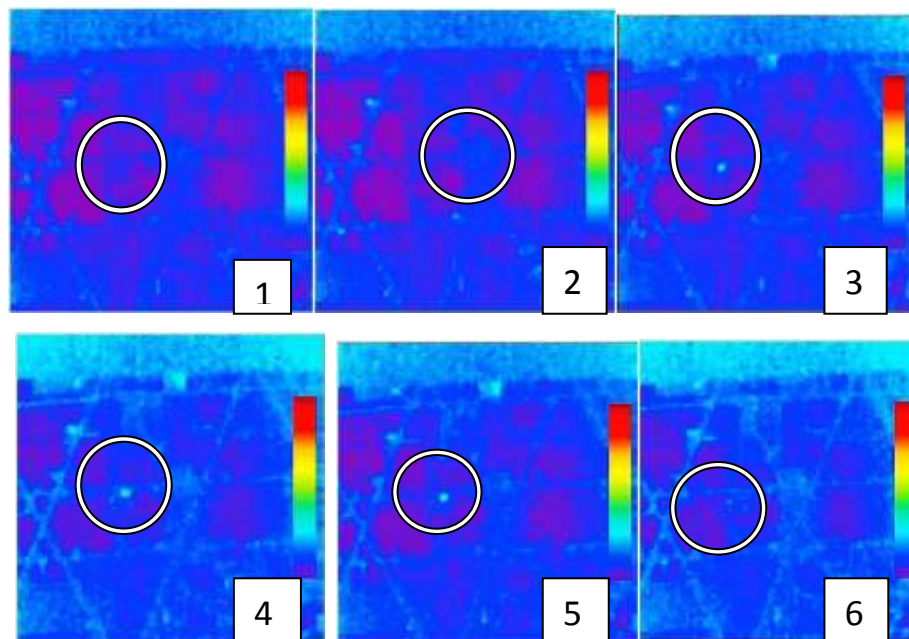


Рис. 7 – Термограммы, зарегистрированные в процессе эксперимента

Голубым точкам на термограмме (вне отмеченной области) соответствуют те участки сетки, в которых расположены медные электроды. Такой эффект возникает в связи с тем, что на металлических поверхностях происходит отражение инфракрасного излучения, и их температура на термограмме завышена.

Проведем качественный анализ полученных термограмм (рисунок 7).

На начальном этапе эксперимента, до приложения и в начальной стадии приложения нагрузки, температура образца по всей поверхности изменяется незначительно (термограмма 1, 2), несмотря на наличие трещины.

Постоянный пропускаемый ток не вызвал изменения температуры поверхности сетки, поскольку трещина оставалась сомкнутой.

Однако при приложении механической нагрузки трещины в ребрах раскрылись, что через 5 секунд (термограмма 3) после начала приложения нагрузки вызвало изменение температуры и появление заметных тепловых пятен. Изменение температуры составляет $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На десятой секунде и далее (термограммы 4,5) от приложения механической нагрузки размеры областей повышенной температуры,

регистрируемых на термограмме увеличиваются, и увеличивается значение температуры в области трещины до 3,8 °С.

После снятия нагрузки температура в указанных участках постепенно снижается, так как трещины смыкаются, плотность тока на этих участках падает (термограмма б).

В таблице 1 указаны соотношения между номером термограммы, временем воздействия, величиной нагрузки и изменением температуры.

Таблица 1

№ термограммы	Время воздействия силовой нагрузки (с)	Величина нагрузки	Изменение температуры на дефектном участке (град.)	Величина прикладываемого тока (А)
1	0	0	0	0,35
2	1	100%	1,3	0,32
3	5	100%	3,3	0,32
4	10	100%	3,6	0,32
5	15	100%	3,8	0,32
6	20	0	0	0,35

На рисунке 8 приведен график зависимостей, полученных экспериментальных результатов.

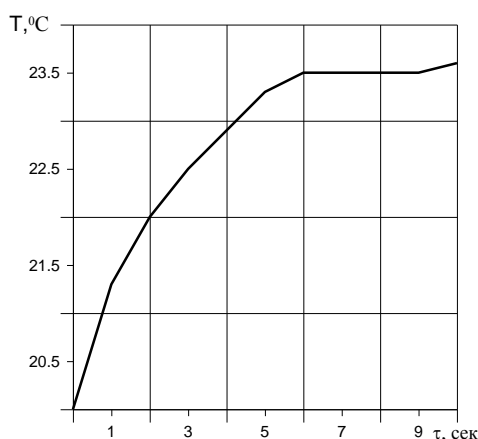


Рис. 8 – Зависимость температуры от времени в эксперименте

Сравнивая графики результатов и экспериментальных исследований (рисунок 8), видно, поведение кривых имеет одинаковый характер. Отличие полученных теоретических и экспериментальных значений не превышает

15%. Это свидетельствует, во-первых, об адекватности физико-математической модели, описывающий процесс электросилового термографии, а во-вторых, о реальности и устойчивости предлагаемого метода контроля и возможности его применения на практике, т.к. он достоверно описывается математической моделью.

Выводы

Предлагается новая технология контроля электропроводных композитных материалов (электросиловая термография), основанная на возбуждении теплового поля в области дефектов (трещин), позволяющая обнаруживать «слипнутые» трещины в композитных материалах достаточно простыми техническими средствами.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали возможность выявления расслоений и трещин в сетках сложной структуры из композитных материалов с помощью электродиагностики с измерением температурного поля.

Образующиеся температурные аномалии в процессе проведения контроля предлагаемым методом (электросиловая термография) достигают величины нескольких градусов (вне зависимости от начальных характеристик трещин – до приложения силовой нагрузки), что позволяет регистрировать температурные поля достаточно простыми, а, следовательно, дешевыми, термографическими приборами.

Прикладываемая силовая нагрузка к контролируемому изделию может осуществляться одновременно с рабочей нагрузкой изделия, что позволяет проводить их контроль в процессе прочностных силовых испытаний.

Литература

1 Мурашов В.В. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления Часть I. Дефекты монолитных деталей и многослойных

конструкций из полимерных композиционных материалов [Текст] / В.В. Мурашов, А.Ф. Румянцев// Контроль. Диагностика. - № 4, 2007. – С. 23 – 32.

2 Мурашов В.В. Выявление трещин в деталях из полимерных композиционных материалов и в многослойных клееных конструкциях низкочастотным акустическим методом [Текст] / В.В. Мурашов, М.В. Слюсарев // Дефектоскопия. - № 6, 2016. – С. 27–34.

3 Мурашов В.В. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления Часть II. Методы выявления дефектов монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов [Текст] / В.В. Мурашов, А.Ф. Румянцев// Контроль. Диагностика. - № 5, 2007. – С. 31– 42.

4 Мохд З.У. Ультразвуковая инфракрасная термография в неразрушающем контроле (обзор) [Текст] / З.У. Мохд, В.П. Вавилов, А.К. Ариффин // Дефектоскопия, 2016. Вып. 4. С. 31– 40.

5 Родштейн Л.А. Электрические аппараты [Текст] / Л. А. Родштейн. – Ленинград: Энергоатомиздат, 1989, 304 с.

6 Каледин В.О. Влияние нарушения сплошности на электрофизические характеристики материала сетчатых конструкций [Текст] / В. О. Каледин, Н. Ю. Сидоренко// сб. ст. Краевые задачи и математическое моделирование. – Новокузнецк, 2014. – С. 96–99.

7 Валландер С.В. Лекции по гидроаэромеханике [Текст] / С.В. Валландер. – Л.: Изд. ЛГУ, 1978. - 296 с.

УДК 620.1

Методологические подходы к исследованию границ раздела композиционных материалов и покрытий

Лукина Е.А.¹, к.т.н.; Гуляев А.И.¹, к.т.н.; Журавлева П.Л.

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

Аннотация:

Представлены результаты экспериментального определения адгезионной прочности «волокно-матрица» методом выталкивания волокон индентором, исследования строения углеродных волокон методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также анализа структуры пленок методом рентгеновской рефлектометрии и атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова:

граничный слой, адгезия, наноиндентирование, рентгеновская рефлектометрия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, фрактография.

Введение

Изучение закономерностей структурно-фазового состояния материалов требует всестороннего исследования структуры на макро-, микро-, и нано-уровнях. Необходимо оценивать состояние материала в целом (интегральные дифракционные и микроструктурные методы) и изучать строение отдельных структурных составляющих (локальные дифракционные методы). Исследовательская база, которой обладают современные лаборатории, а также научно-методический потенциал, позволяет исследовать на различных масштабных уровнях любой материал, в частности имеющий сложную структурную иерархию.

Во ФГУП «ВИАМ» ведется разработка материалов широкого ассортимента, которая зачастую осуществляется по полному циклу: от фундаментальных исследований до выпуска готовой продукции. На этапе поисковых работ реализуются системные исследовательские подходы, основанные на изучении микроструктуры с применением различных методик электронной микроскопии. Проводимые исследования позволяют оценить структурную и фазовую стабильность, определить влияние структурных особенностей на эксплуатационные и технологические свойства материалов. Для решения более глубоких задач, таких как изучение механизмов упрочнения и разрушения материалов необходимы знания о строении фаз и межфазных границ, определение их кристаллогеометрических параметров, а также проведение анализа элементного состава с высокой локальностью. Особых методологических подходов требует изучение структуры и фазообразования в композиционных материалах с металлической и неметаллической матрицей, а граница раздела в таких материалах является отдельной структурной составляющей, которая влияет на свойства композита и как объект для исследования требует особых методических подходов. Основой в исследовании строения поверхностей раздела в композиционных

материалах, а также тонкопленочных покрытий являются локальные высокоразрешающие методы.

В работе приведены примеры исследований композиционных материалов при эффективном сочетании высокоразрешающей электронной микроскопии, наноиндентирования и рентгеновской рефлектометрии.

Наноиндентирование (НИ) – совокупность методов, использующих прецизионное локальное силовое воздействие на материал с одновременной регистрацией деформационного отклика с нанометровым разрешением. Разработанные в последние годы методы обработки первичных данных позволяют извлечь более двух десятков разнообразных характеристик материалов, что делает НИ гораздо более информативным средством по сравнению с традиционными видами механических испытаний [1, 2].

НИ позволяет получить следующую информацию о материале:

- модуль Юнга E ;
- твердость H ;
- вязкость разрушения K_{Ic} ;
- критические значения силы и контактных напряжений упругопластического перехода;
- макроскопический предел текучести;
- диаграмму деформирования, восстанавливаемую по диаграмме «нагрузка-перемещение»;
- внутренние напряжения в приповерхностных слоях;
- температуру хладноломкости;
- характеристики полиморфных превращений, индуцируемых высокими контактными давлениями под индентором;
- адгезию, характеристики отслаивания и разрушения пленочных покрытий;
- анизотропию механических свойств;

– характеристики дислокационной структуры, подвижности и взаимодействия атомарных дефектов;

– показатели контактной, усталостной и абразивной износостойкости;

На начальных стадиях нагружения вся деформация является чисто упругой. При повышении нагрузки зарождаются наномасштабные объекты – «зародыши пластической деформации» (дислокационные петли, нанодвойники и т.п.). Дальнейший рост нагрузки вызывает значительную пластическую деформацию, вклад которой в суммарную деформацию становится сопоставим с упругой (микроиндентирование).

Уменьшение размеров объекта или элементов его структуры до субмикронных обычно приводит к существенному изменению свойств. Особенно сильные размерные эффекты возникают при уменьшении характерного размера до 100 нм, при этом при переходе к 10 нм свойства могут еще раз радикально измениться. Механическое поведение твердых тел в наномасштабе не может быть выведено путем простой экстраполяции из макро- или микрообласти (рис.1)

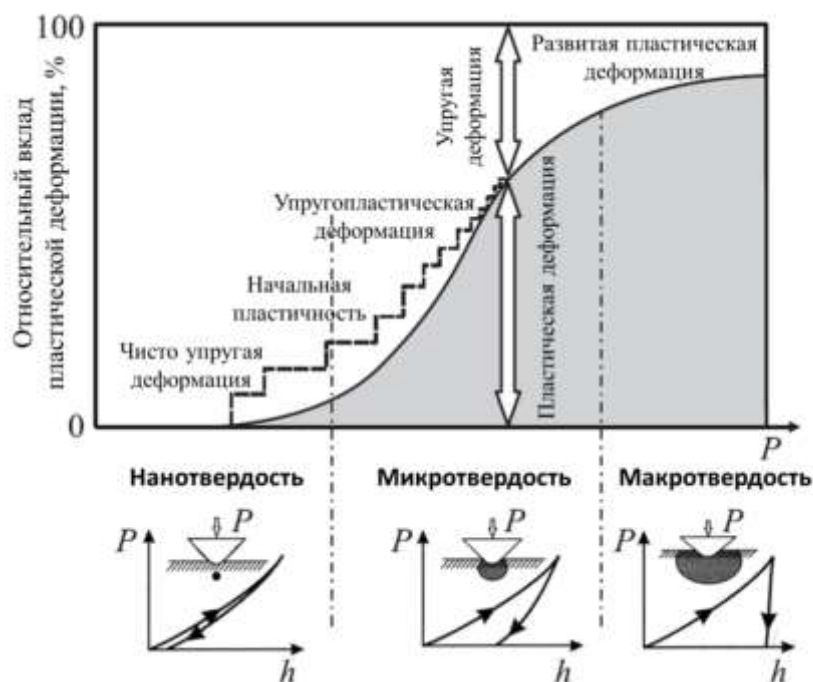


Рис. 1 – Схема изменения соотношения между упругой и пластической деформацией по мере роста нагрузки при вдавливании индентора [1, 2]

ПЭМ ВР Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) и особенно микроскопия высокого разрешения (рис.2) являются главным средством в исследовании структуры внутренних поверхностей раздела для получения информации непосредственно об их атомном строении [3, 4]. Изображение высокого разрешения обусловлено фазовым контрастом и для его правильной интерпретации предполагает максимальное исключение таких «инструментальных» факторов как всякого рода аберрации. Кроме того, объект для наблюдения фазового контраста должен быть максимально тонким. Следует отметить, что для металлов и керамик существуют дополнительные трудности. Металлы, как правило, имеют небольшие межплоскостные расстояния и поэтому требуется предельная разрешающая способность прибора. Керамики и другие кристаллы сложных химических соединений имеют достаточно сложное устройство границ. Как правило, внутренние поверхности раздела в этих материалах содержат области, отличающиеся от матрицы как структурой так и химическим составом. Поэтому для расшифровки изображений высокого разрешения приходится привлекать дополнительные методики, активно используя Фурье-моделирование.

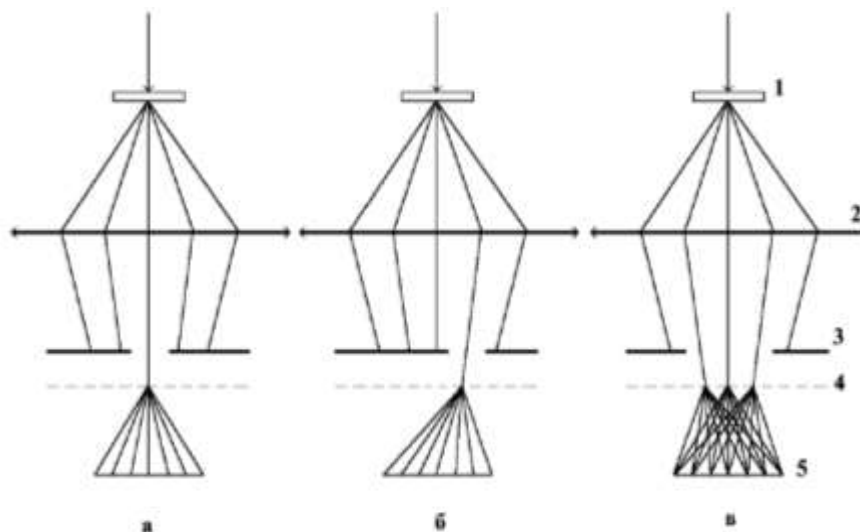


Рис. 2 – Участие различных дифракционных пучков в формировании дифракционного изображения в электронном микроскопе. Изображение формируется только за счет нулевого пучка: а) (светлопольное изображение); б) изображение формируется только за счет одного из боковых дифракционных максимумов (темнопольное изображение); в) изображение формируется в результате интерференции нескольких дифракционных пучков (высокое разрешение). 1 – образец; 2 – объективная линза; 3 – апертурная диафрагма; 4-дифракционное изображение объекта в фокальной плоскости линзы; 5 – восстановленное изображение объекта в "плоскости объекта"

Метод рентгеноструктурного анализа имеет множество применений. Помимо качественного и количественного анализа кристаллических фаз, дифракционных исследований металлических и неметаллических материалов (монокристаллов, порошков, тонких пленок) с высокой локальностью, малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), определения текстуры, остаточных напряжений и исследования фазовых переходов и полиморфных превращений существует метод **рентгеновской рефлектометрии** [5, 6]. В основе метода рентгеновской рефлектометрии лежит интерференция рентгеновских лучей при отражении от границ слоев с различной электронной плотностью. В ходе рентгеновского эксперимента на очень малых углах падения θ регистрируют кривую рассеяния с интерференционными осцилляциями – полосами Киссига [7]. Определяемые характеристики: плотность и толщина пленки, шероховатость границ раздела, которые невозможно получить другими методами.

Методы АСМ в сочетании с рентгеновской рефлектометрией широко используются для исследования морфологии тонких пленок. АСМ позволяет детектировать шероховатость в диапазоне от нескольких микрометров до десятой доли нанометра. По изображениям АСМ устанавливаются следующие основные параметры шероховатости: R_a , R_q , расстояние между пиками неоднородности, высота пиков и глубина впадин и др.

Лаборатория «Металлофизические исследования» ФГУП «ВИАМ» располагает необходимым научно-методическим потенциалом для решения структурных задач при исследовании как металлических, так и неметаллических материалов и композитов.

Интересными и перспективными в настоящее время являются структурные исследования в области полимерных композиционных материалов. ПКМ представляет сложную систему с многоуровневой иерархией структуры. Компоненты такой системы сами по себе имеют сложную структуру и уже на этом уровне закладываются структурные предпосылки реализующиеся на более крупномасштабных уровнях или маскирующиеся ввиду появления на этих уровнях критического дефекта.

В большинстве полимерных волокнистых композитов – основная функция матрицы распределять нагрузку между армирующими волокнами, а так как передача напряжения происходит через граничный слой, его состояние во многом определяет степень реализации упруго-прочностных свойств армирующего наполнителя в композите.

Особо стоит отметить важность адгезионной прочности «волоконно-матрица» при рассмотрении таких свойств, как например межслоевая вязкость разрушения и межслойный сдвиг – способность материала сопротивляться деформированию и разрушению при нагружении вне направлений армирования, например, удар падающим грузом (нагрузку воспринимают матрица и граничный слой – «слабые» компоненты материала) [8].

Как управление состоянием ГС, так и определение его характеристик является сложной задачей, а недостаток информации по взаимосвязи «технология-структура-свойства» для ГС может являться одним из лимитирующих факторов создание ПКМ с наиболее эффективным комплексом свойств [9].

В данной работе исследовались образцы углепластиков. Адгезионные свойства измеряли методом выталкивания единичных волокон индентором (метод «push-out») [10], а дефектность волокон оценивали методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

Первым и важным в исследовании композиционных материалов шагом является пробоподготовка образцов. Для определения адгезионных свойств методом выталкивания волокна необходимо изготовление плоскопараллельного образца, этого добивались прецизионной вырезкой объекта толщиной около 1 мм строго перпендикулярно оси волокон, далее применялось механическое утонение путем шлифования пробы на абразивной бумаге с уменьшением зернистости.

Утоненные образцы углепластиков толщиной 25 и 50 мкм помещали на сетку с диаметром ячеек 160 мкм, далее фиксировали термопластичным клеем-расплавом на плоскопараллельном держателе, при этом волокно выталкивали в ячейку предметной сетки (рис. 3).

Применяли индентор в виде усеченного конуса с диаметром рабочей части 5 мкм. Измерение проводили в режиме постоянной скорости нагружения 20 мН/мин.

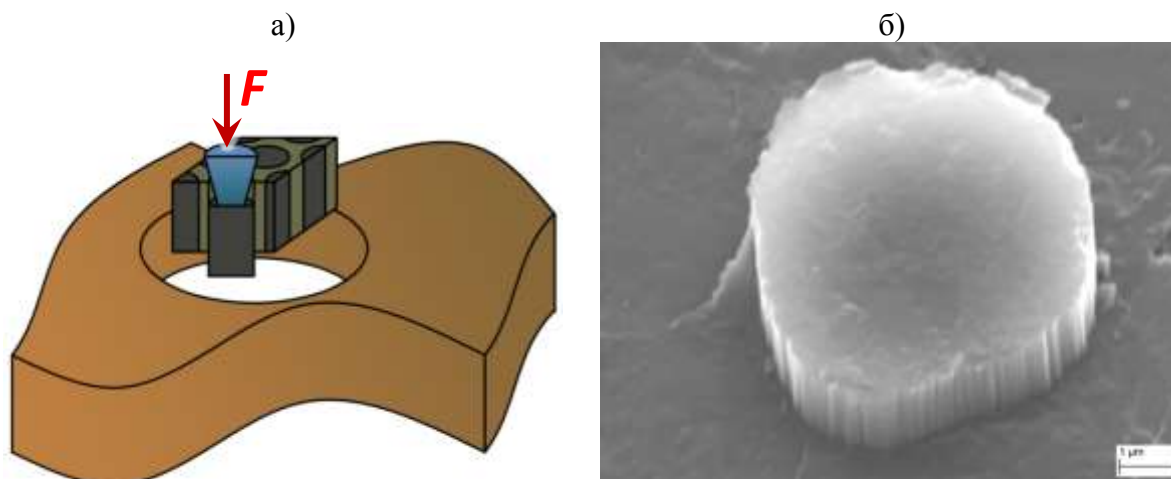


Рис. 3 – Определение прочности адгезионной связи волокно-матрица методом «push-out»:

- а) Схема проведения выталкивания волокна индентором в ячейку предметной сетки;
б) Изображение противоположной стороны волокна после выталкивания индентором (увеличение $\times 30000$)

Полимерная матрица исследованного углепластика многофазная с фазовым разделением «эпоксидный реактопласт – полисульфон». Материал характеризуется наличием обедненного термопластом слой вокруг волокон, но в данном исследовании наблюдали разрушение по границе волокно-матрица (без захвата обедненного термопластом слоя).

Отсутствие признаков деформации (а тем более раскалывания) торца волокна под воздействием индентора позволяет говорить о корректном прохождении процесса выталкивания волокна (рис.3, б).

На типичной диаграмме «нагрузка-перемещение» при выталкивании единичного волокна выделяют до пяти характерных участков (рис.4). Изменения хода зависимости может быть как резким (например, для керамоматричных композитов), так и плавным (для полимерных композитов). На первом участке зависимость имеет линейный вид, что соответствует упругой деформации граничного слоя. На втором участке наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связывают с началом процесса отслоения матрицы от волокна или с проявлением вязкоупругих

свойств граничного слоя. Напряжение, при котором возникает нелинейность, называют напряжением начала отслоения (initial debonding stress, σ_0). Напряжение достигает максимума (σ^*_d), после которого следует резкое падение (третий участок). На четвертом участке возможен незначительный рост напряжения, который связывают с трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела (σ_{fr}).

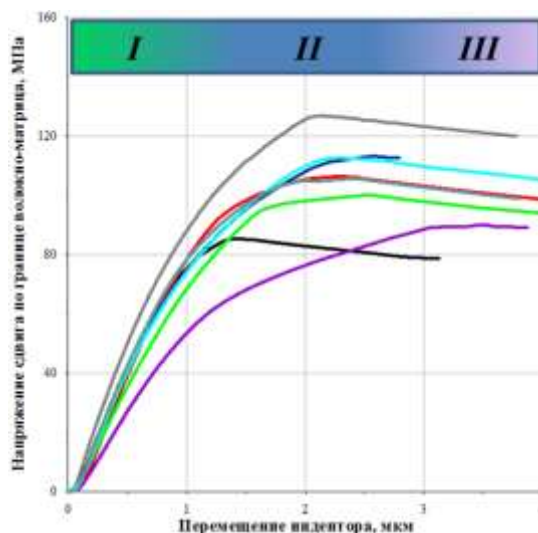


Рис. 4 – Кривые «напряжение-перемещение» для углепластика на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном (участок I – упругая деформация граничного слоя, II – отслоение матрицы от волокна; III – трение скольжения волокна в условиях полного разрушения адгезионной связи)

В данной работе, принимая допущение об однородном напряженном состоянии граничного слоя при воздействии индентора, значение напряжения сдвига по границе раздела «волокно-матрица» вычисляли по представленной формуле:

$$\tau = \frac{P}{\Pi h} ,$$

где P – максимальная нагрузка, мкН; Π – периметр поперечного сечения волокна, мкм; h – толщина образца композита, мкм.

Структуру, морфологию и особенности разрушения углеродного волокна изучали методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей микроскопии.

При разрушении образца микропластика наблюдали участки с эффективной передачей нагрузки между волокнами через матрицу. По количеству волокон, образующих такие участки можно косвенно оценить адгезионную прочность «волокно-матрица» в микропластиках (рис.5а).

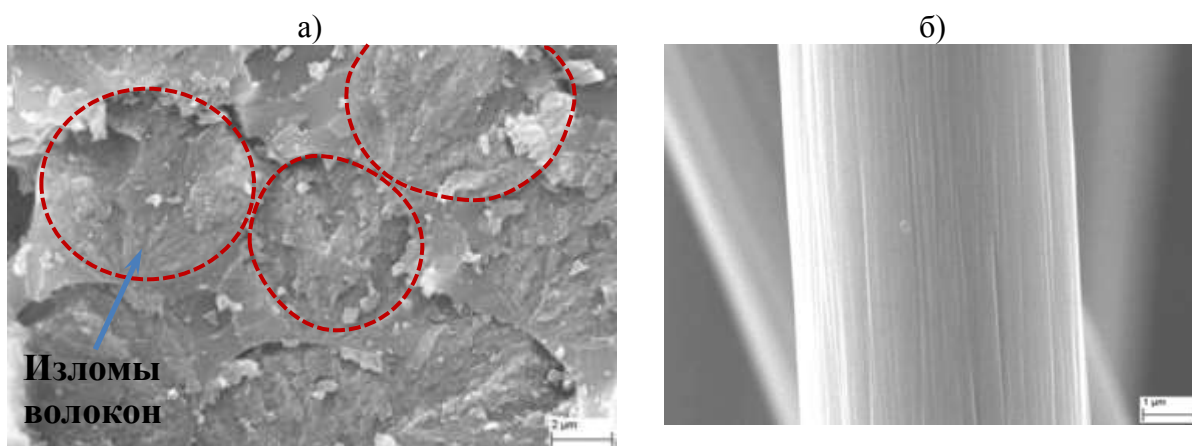


Рис. 5 – Анализ микропластиков и монофиламентов методом РЭМ:

- а) Микростроение излома микропластика;
- б) Морфология поверхности углеродного волокна

Исследования структуры поверхностных слоев волокон с применением высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (ВРПЭМ) проводились на специально подготовленных образцах волокон. Предварительно запаянные (при температуре ~ 300 °С) в 3мм цилиндрических трубках, образцы волокон были нарезаны поперек и механически утонены до толщины диска менее 100 мкм, далее утонение образцов проводилось на установке ионной полировки до появления сквозных отверстий вблизи волокна. Такой метод пробоподготовки позволил получить достаточно тонкие для ВРПЭМ (толщиной менее 100 нм) участки поверхностных слоев волокна в поперечном срезе. На снимках высокого разрешения, полученных при увеличениях более 300 000 крат, отчетливо видны базисные плоскости графита в структуре фибрилл (рис.6а). Пакеты базисных плоскостей в

составе фибрилл плавно изгибаются с радиусом кривизны от 10 нм и более, сохраняя при этом ближний порядок и межплоскостное расстояние. Границы фибрилл на снимках явно не прослеживаются, за исключением участков изображения, на которых хорошо заметны азимутальные изменения ориентировки графитовых плоскостей.

В структуре поверхностных слоев волокон наблюдаются наноразмерные поры (рис.6б). Можно отметить, что плоскости графита на краях пор ориентированы преимущественно вдоль их границ.

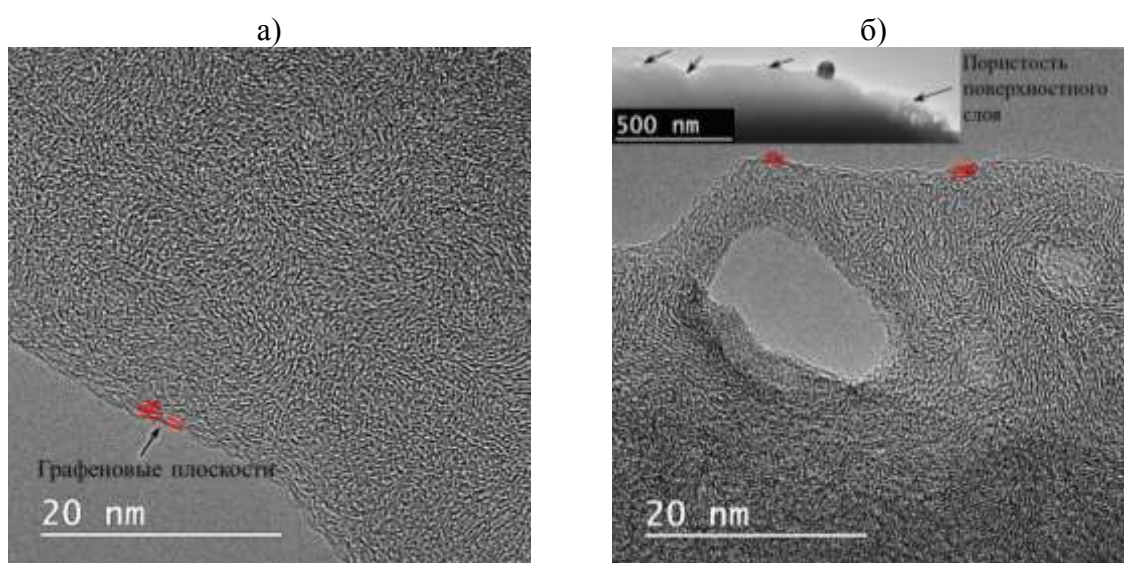


Рис. 6 – Кристаллическая структура поверхностных слоев волокон ($\times 500000$)

Еще одним примером применения локальных методов является контроль толщин тонкопленочных покрытий, что является критически важно для попадания в заданные оптические характеристики составных покрытий при их изготовлении. Исследованные пленки были нанесены на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней [12]. Параметры структуры пленок исследованы методом рентгеновской рефлектометрии и атомно силовой микроскопии. Толщины также определены с применением спектрофотометра.

В результате проведенных исследований построены топографические карты поверхности Ag, Ti (рис. 7) и Al пленок. Определены значения среднеквадратического отклонения шероховатости R_q . Профили шероховатости Ag и Al-пленок имеют равномерный вид, значения $R_q \sim 2\div 5$

нм и $0.9 \div 4$ нм соответственно. Характерные сферические образования (островки) на тонкой пленке Ti имеют высоту $\sim 10 \div 15$ нм, диаметр $\sim 150 \div 250$ нм и расстояние между ними до 2 мкм. Поверхности с подобным рельефом имеют негауссово распределение по высотам. Значения R_q для Ti-пленки - 1.5 до 6.3 нм. Наличие низкочастотной составляющей профиля поверхности Ti-пленки приводит к большому разбросу показателей шероховатости определенных методом АСМ. Для Ag и Al-пленок значения шероховатости, полученные методом рефлектометрии близки к верхним значениям R_q , полученным методом АСМ. Поскольку характер рентгеновского рассеяния определяется гауссовой компонентой рельефа, для Ti-пленки наблюдается расхождение значений.

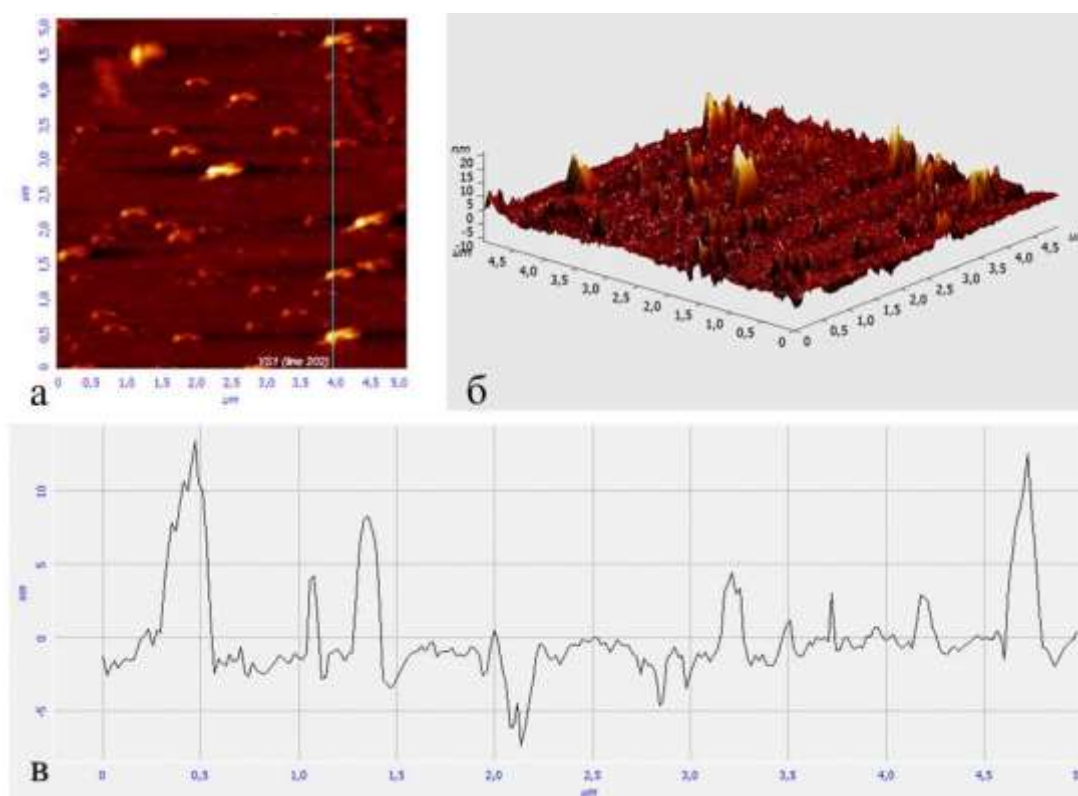


Рис. 7 – АСМ-изображения участка поверхности тонкой Ti-пленки:
а) 2D-изображение с указанием линии измерения; б) 3D-изображение;
в) профиль сечения

Толщины пленок Ti, Ag и Al оценены непосредственно по периоду осцилляций на кривой рассеяния, полученные значения послужили начальным приближением для моделирования. Толщины металлических покрытий, определенные по спектрам пропускания в диапазоне 380-780 нм следующие: Al-пленка – 60 нм, Ti-пленка – 32 нм, Ag-пленка – 60 нм. Приведенные значения хорошо соответствуют определенным методом рентгеновской рефлектометрии для Ti и Ag-пленок. Существенное различие данных полученных для Al-пленки может быть объяснено неоднородностью и большой толщиной пленки [11, 12].

Метод рентгеновской рефлектометрии является неразрушающим и не требует сложной пробоподготовки, но предъявляет высокие требования к качеству поверхности образцов – допустимая шероховатость не должна превышать ~ 5 нм. Результаты определения структурных параметров (толщины, шероховатости и плотности) необходимо интерпретировать с учетом информации о типе исследуемой поверхности. По итогам моделирования профиля рефлектометрической кривой можно предположить наличие переходных или верхних окисленных слоев и рассчитать их параметры.

Заключение

Высоколокальные методы исследования являются наиболее информативными при изучении строения и свойств наноразмерных объектов, таких как внутренние границы раздела, тонкие пленки в многослойных покрытиях. В данной работе показана эффективность совместного применения методов ВРПЭМ, наноиндентирования и рентгеновской рефлектометрии при решении практических задач.

Проведен контроль толщин тонкопленочных покрытий, что является критически важным для попадания в заданные оптические характеристики составных покрытий при их изготовлении. Толщины пленок Ti, Ag и Al оценены непосредственно по периоду осцилляций на кривой рассеяния,

полученные значения послужили начальным приближением для моделирования. По результатам моделирования профиля рефлектометрической кривой сделано предположение о наличии переходных или верхних окисленных слоев, а с применением ВРПЭМ проведена оценка их геометрические параметры.

При измерении адгезионной прочности «волокно-матрица» необходимо учитывать, во-первых, комплексный характер явления адгезии, а, во-вторых, различие физического смысла характеристик адгезии, определяемых разными методами. Существующие методы измерения адгезионной прочности в той или иной мере характеризуют не только уровень взаимодействия на границе раздела, но и прочность конкретного адгезионного соединения в целом. Применение метода выталкивания волокна позволяет проводить эксперимент в условиях, при которых получаемые значения адгезионной прочности можно считать размерно-независимыми. Также методами высокоразрешающей микроскопии проведена оценка дефектности волокна: вблизи края волокна обнаружены поры, размером 10–20 нм.

Литература

1. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. 312 с.
2. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) //Физика твердого тела, 2008. №12. С. 2113–2142.
3. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. / Под ред. Рожанского В.Н. М.: Наука, 1986. 430 с.
4. Имамов Р.М., Клечковская В.В., Суворова Е.И. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения для решения задач

кристаллографии наноматериалов //Кристаллография, 2011, том 56, № 4, с. 698–710

5. Krishan L. High resolution x-ray diffraction: a powerful tool for materials science and fundamental research //PINSА, 68, А, No.3 2002, pp. 315–331.

6. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография – М.: Изд. «Наука», 2002 с. 274

7. E.Chason, T.M.Mayer Thin film and surface characterization by spectral X-ray reflectivity //Critical reviews in Solid state and Materials, 1997, V 22:1, pp. 1–67.

8. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II //Материаловедение. 2016. № 2. С. 13–22.

9. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волокно–матрица» с применением наноиндентирования (обзор) //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №3. Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-8-8.

10. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности волокно-матрица в углепластике на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном //Авиационные материалы и технологии, 2019. №4. С. 80–86.

11. Журавлева П.Л., Щур П.А, Мельников А.А. Изучение структурных параметров тонких пленок аналитическими методами Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. № 6. С. 104–113. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113.

12. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // Авиационные материалы и технологии. 2019. №1. С. 17–22. DOI 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.

УДК 678.8

**Практическое применение термического анализа
при разработке и исследовании полимерных
композиционных материалов**

Мараховский П.С.¹; Антюфеева Н.В.¹, к.т.н.; Большаков В.А.¹

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

Аннотация:

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост объема применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники. Современные многофункциональные термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи, как в прикладных научных исследованиях, так при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. На примере экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов отверждения терморезактивных полуфабрикатов (препрегов) полимерных композиционных материалов (ПКМ) показаны методические возможности современных приборов для термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и термомеханического анализа (ТМА), позволяющие исследовать и прогнозировать изменение технологических свойств препрегов в широком интервале температур.

Ключевые слова:

термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики.

Введение

В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов [1–3]. В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции традиционно служат показатели эксплуатационных свойств материалов [4–6]. Совершенствование и широкое распространение современного термоаналитического оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, позволяет определять время гелеобразования, реакционную способность связующего в препреге, степень отверждения, температуру (или температурный интервал) стеклования полимерной матрицы [7–8].

Современное оборудование, оснащенное мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек экспериментального оборудования по заданной программе, сбор и математическую обработку полученных результатов, расширяет возможности специалистов, занимающихся прикладными исследованиями ПКМ и полуфабрикатов, а также контролем качества продукции на производстве [9–12].

При формовании изделий из термореактивных полуфабрикатов прессовым или автоклавным методом серьезное значение придается выбору момента приложения давления. Преждевременная подача давления может привести к чрезмерному отжиму связующего из формуемого полуфабриката и снижению качества склейки слоев в готовом изделии [13]. Запаздывание с приложением давления приводит к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в термореактивных полуфабрикатах является точка гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формовании

изделия. Вместе с тем, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла, при чередовании динамического нагрева с изотермическими выдержками этот момент трудно определить [14–15].

Наряду с контролем качества требуется оценивать технологические параметры изготовления конструкции. К примеру, при формовании толстостенных изделий, в частности втулки воздушного винта вертолета, необходимо учитывать изменения технологических свойств, таких как время гелеобразования, при применении метода послойной выкладки с частичным отверждением [16]. Операция заключается в следующем: пакет препрега укладывается в оснастку и подпрессовывается при повышенной температуре. Затем укладывается следующий пакет и операция повторяется. Происходит это до тех пор, пока не наберется требуемая толщина препрега. Затем осуществляется его формование. Ожидается, что нижние слои препрега претерпевают большее воздействие повышенных температур, чем верхние. В ряде случаев необходимо решать тепловую задачу для прогнозирования температурных полей в слоях препрега при его формовании [17, 18]. В связи с этим необходимо вырабатывать подходы для прогнозирования времени гелеобразования при различных методах термообработки материала.

Целью данной работы было оценить изменение времени гелеобразования после термообработки препрега.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования, были выбраны образцы ПКМ на основе углеродных наполнителей ВТкУ-3 и ВТкУ-2.200 и эпоксидного терморезистивного связующего ВСЭ-1212.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 10, 5, 2,5 и 1.25 К/мин на приборе DSC 1 швейцарской фирмы «Mettler Toledo». По результатам экспериментальных исследований

процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов для углепластиков методом (ДСК) были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E (кДж/моль), значения порядка реакции n и показателей автоускорения (табл.1).

Время гелеобразования определяли по скорости роста модуля упругости на приборе TMA/SDTA 840° швейцарской фирмы «Mettler Toledo» со скоростями нагрева: 5, 2,5 и 1.25 К/мин и в изотермическом режиме при 150 °С.

Результаты и их обсуждение

Построены обобщенные кинетические модели реакций, протекающих при отверждении связующего ВСЭ-1212. Подтверждена адекватность выбранных кинетических моделей. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 10, 5, 2,5 и 1.25 К/мин. Первичную обработку результатов ДСК проводили в программе STAR° V.14 фирмы «Меттлер-Толедо». Для кинетического анализа результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) использовали программные средства фирмы NETZSCH (Германия): Peak Separation и Kinetics v. 3.1. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99%. Подбор расчетной модели осуществлялся методом наименьших квадратов.

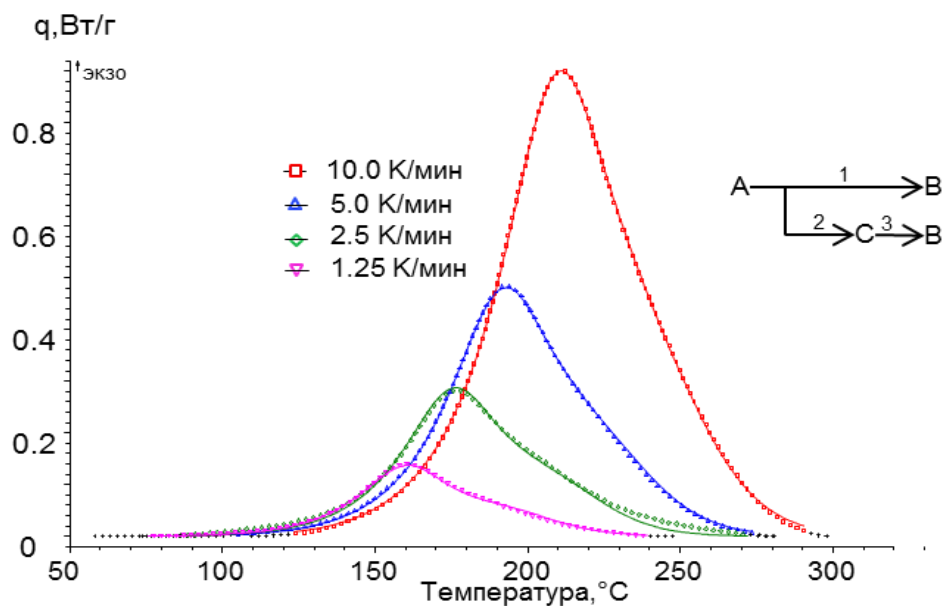


Рис. 1 – Кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-29/ВТкУ-3 при нагреве с скоростями 10, 5, 2,5 и 1.25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия)

Учитывая кинетические модели, которые описывают каждую стадию отверждения связующего, была получена система уравнений, воспроизводящая отверждение связующего ВСЭ-1212 в препрегах ((1), таблица 1).

$$\begin{cases} \frac{da}{d\tau} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} \cdot b^{a_1} - A_2 \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} \cdot c^{a_2}; \\ \frac{db}{d\tau} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} \cdot b^{a_1} + A_3 \exp\left(-\frac{E_{a_3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} \cdot c^{n_3}; \\ \frac{dc}{d\tau} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} \cdot c^{a_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_{a_3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} \cdot c^{n_3}; \\ c = 1 - a - b \end{cases} \quad (1)$$

Таблица 1

Кинетические параметры реакций отверждения связующего в образцах препрегов

Показатели, размерность	Значения	
	Препрег ВКУ-29	Препрег ВКУ-39
<i>Модель: трехстадийная реакция автокаталитическая реакция n-го порядка</i>		
Предэкспоненциальный множитель A_1, c^{-1}	35141,5	35145,8
$\log(A_1, c^{-1})$	4,54582	4,55623
Энергия активации $E_1, кДж/моль$	61,63265	61,74261
Порядок реакции n_1	1,08997	1,091213
Константа автокатализа a_1	0,65070	0,67021
Предэкспоненциальный множитель A_2, c^{-1}	67025,5	67825,1
$\log(A_2, c^{-1})$	4,82624	4,87528
Энергия активации $E_2, кДж/моль$	62,12135	62,2861
Порядок реакции n_2	0,98432	0,99242
Константа автокатализа a_2	0,22704	0,22801
Предэкспоненциальный множитель A_3, c^{-1}	164835,2	164839,4
$\log(A_3, c^{-1})$	5,21705	5,22607
Энергия активации $E_3, кДж/моль$	70,74305	70,85792
Порядок реакции n_3	1,05575	1,00315
Константа автокатализа a_3	$3,77903 \cdot 10^{-2}$	$3,68756 \cdot 10^{-2}$

Время гелеобразования и степень отверждения в точке гелеобразования препрега ВКУ-29/ВТКУ-3 определялось при динамическом нагреве со скоростью: 1,25; 2,5 и 5 °С/мин на приборе ТМА/SDТА 840° и DSC 1 швейцарской фирмы «Меттлер-Толедо». По результатам эксперимента среднее значение степени отверждения в точке гелеобразования составило 38 % (рисунок 2).

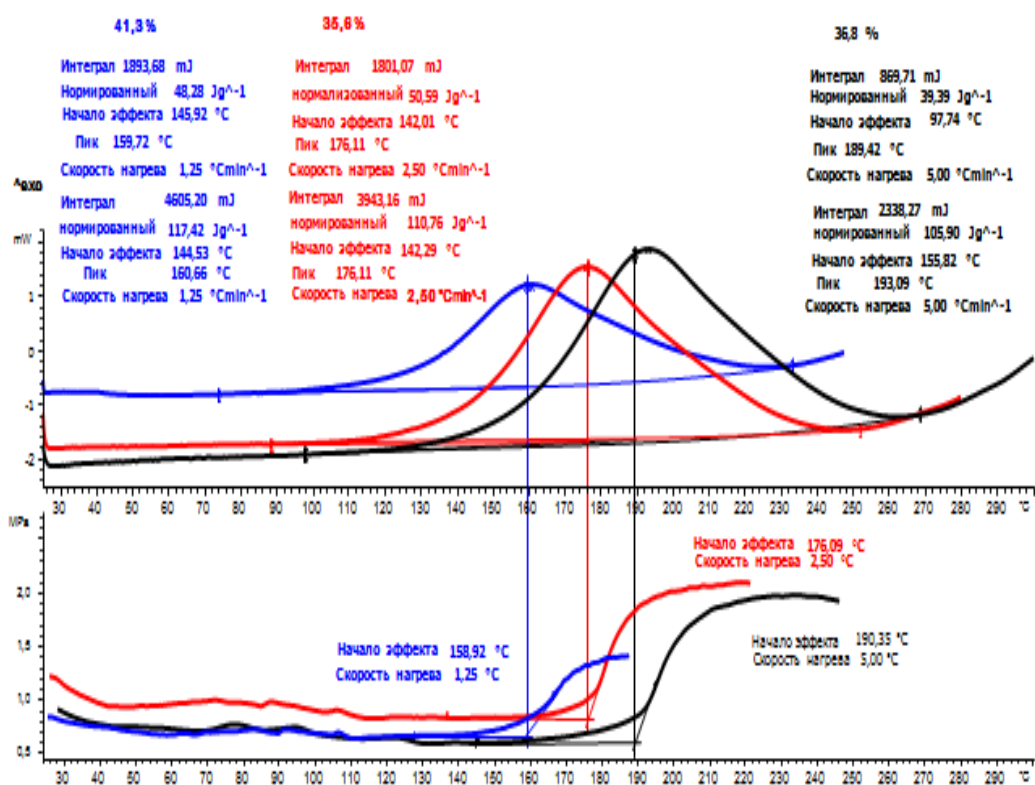


Рис. 2 – Определение степени конверсии в точке гелеобразования при нагреве препрега

Оценивалось так же возможность совмещения препрегов ВКУ-29 и ВКУ-39 при их формовании в изделия. Был изучен процесс отверждения связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ ВТКУ 2.200 и ВКУ-29/ВТКУ-3. Исследование проводили при нагреве образцов препрегов со скоростью 10 °С/мин в воздушной среде. Из результатов эксперимента (рисунок 3) видно, что характеристические температуры отверждения препрегов практически совпадают, что подтверждает возможность их совместного формования.

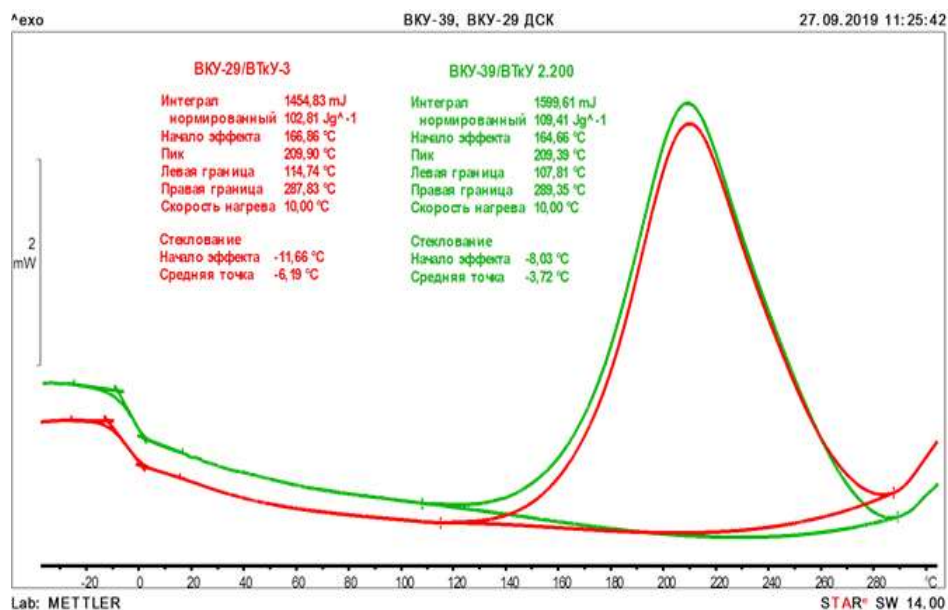


Рис. 3 – Определение характеристических температур и теплового эффекта процесса отверждения препрегов ВКУ-39/ ВТкУ 2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3

Время гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3 определяли при температуре 150 °С в воздушной среде. Время гелеобразования связующего в препрегах практически одинаковое и составляет примерно 30 минут, что указывает на возможность их совместного формования (рисунок 4).

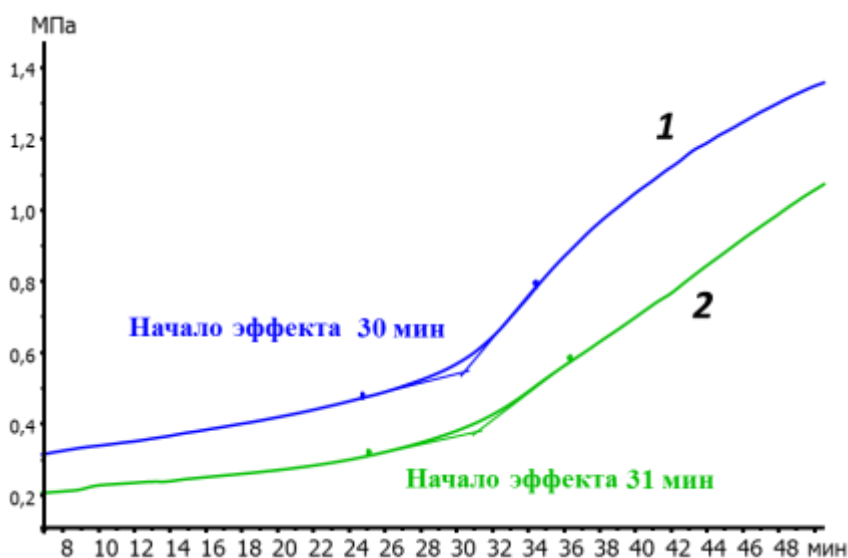


Рис. 4 – Время гелеобразования связующего в препрегах ВКУ-29/ВТкУ-3 (1) и ВКУ-39/ ВТкУ 2.200 (2)

Время гелеобразования можно определить исходя из анализа зависимости степени конверсии от температуры, опираясь на данные тепловыделений q при отверждении материала, которые пропорциональны скорости реакции $d\alpha(b,c)/d\tau$ [19]:

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{d\tau} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{d\tau} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{d\tau} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q = \sum_{i=1}^n q_i \end{cases} \quad (2)$$

где $\rho_{св}$ – плотность связующего кг/м³, ΔH – удельная теплота, выделяющаяся при полной полимеризации, Дж/кг, $V_{вол}$ – объемная доля армирующего наполнителя в клеевом препреге, τ – время, мин.

Предположим, что массовая доля связующего в препреге одинакова по всей его поверхности, тогда можно пренебречь объемной долей содержания наполнителя. В таком случае система уравнений преобразуется к следующему виду (3).

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{d\tau} \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{d\tau} \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{d\tau} \\ q = \sum_{i=1}^n q_i \end{cases} \quad (3)$$

Для расчета времени гелеобразования строилась зависимость степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах и выбиралась точка соответствующая 38% конверсии. Для температуры 150 °С она составляет 30 мин (рисунок 5).

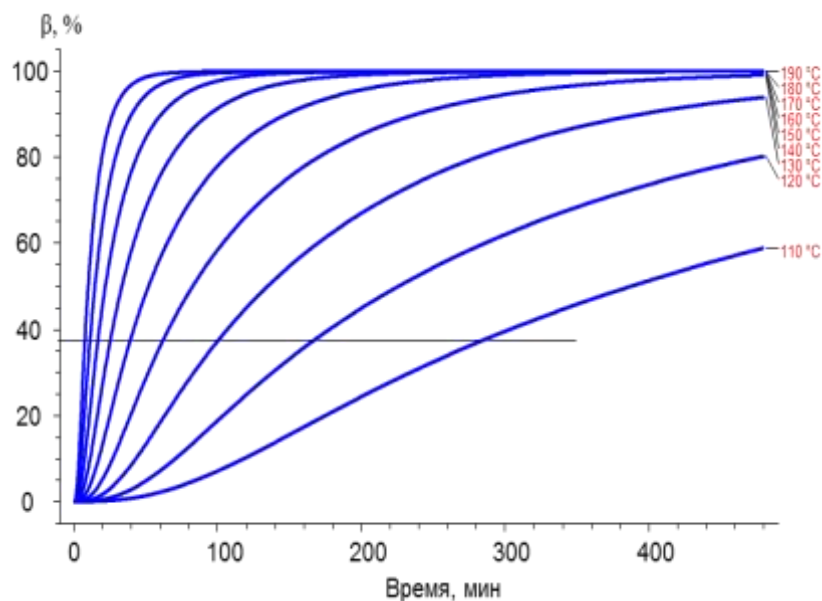


Рис. 5 – Прогнозирование времени гелеобразования при различных температурах в препрегах ВКУ-39/ ВТкУ 2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3

Расчетные данные совпадают с экспериментальными результатами, что подтверждает адекватность выбранной модели расчета. Учитывая, что формирование препрега осуществляется при квазистационарных условиях, необходимо было оценить изменение степени конверсии при изотермических условиях. Для этого строилась зависимость мощности тепловыделений при 150 °C от времени и определялась степень конверсии на 30 минуте, соответствующая точке гелеобразования (рисунок 6 и 7).

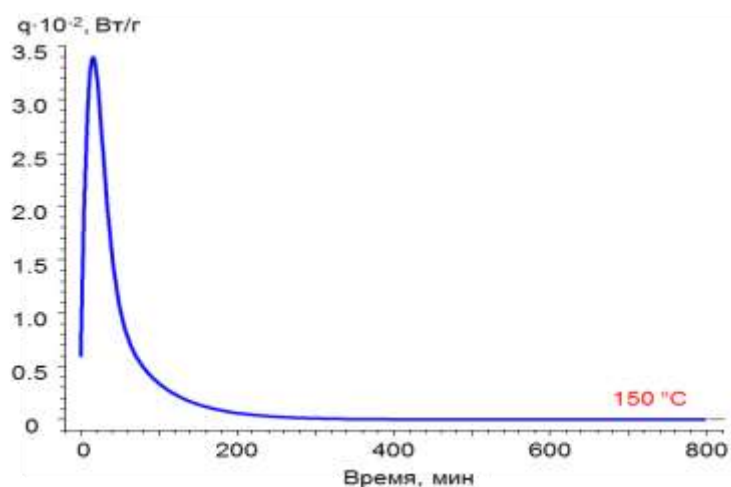


Рис. 6 – Тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-39/ ВТкУ 2.200 при температуре 150 °C

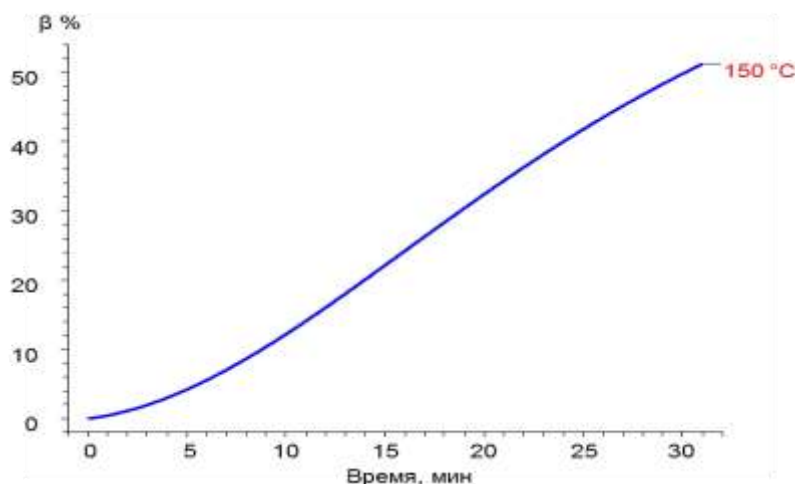


Рис. 7 – Изменение степени конверсии при 150 °C

В изотермических условиях достигается большее значение степени конверсии, что может быть связано с проявлением температурно-временной суперпозиции стеклования.

С помощью программы Kinetics v. 3.1 можно выполнить прогнозирование момента гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла [20–22]. Для этого необходимо определить значение степени превращения в точке гелеобразования и рассчитать положение этой точки на расчетной диаграмме температурно-временной зависимости степени превращения в условиях заданного технологического цикла (рисунок 8).

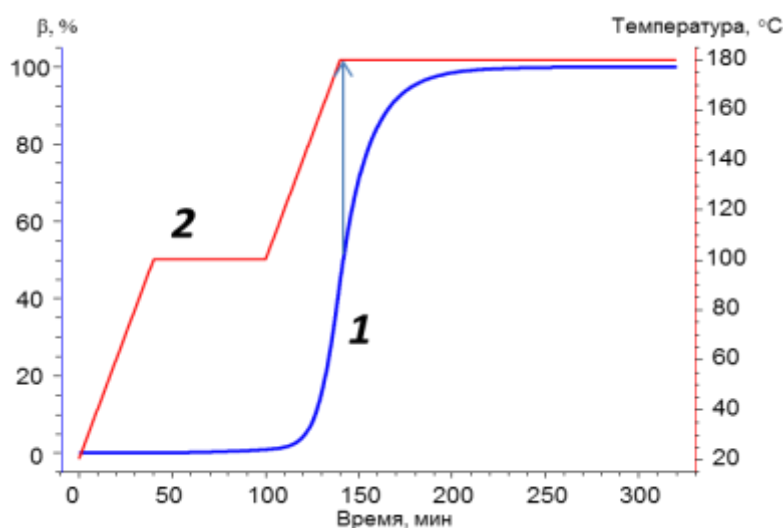


Рис. 8 – Расчетная диаграмма температурно-временной зависимости степени превращения (1) в условиях заданного технологического цикла отверждения (2)

Ожидается, что при выдержке материала при повышенных температурах изменится степень конверсии эпоксидных групп. Для имитации метода послойной выкладки с частичным отверждением препрег ВКУ-29/ВТкУ-3 выдерживался при 80 °С в течение 5 часов в сушильном шкафу, затем методом ДСК определялся тепловой эффект отверждения связующего в сравнении с исходным состоянием (рисунок 9).

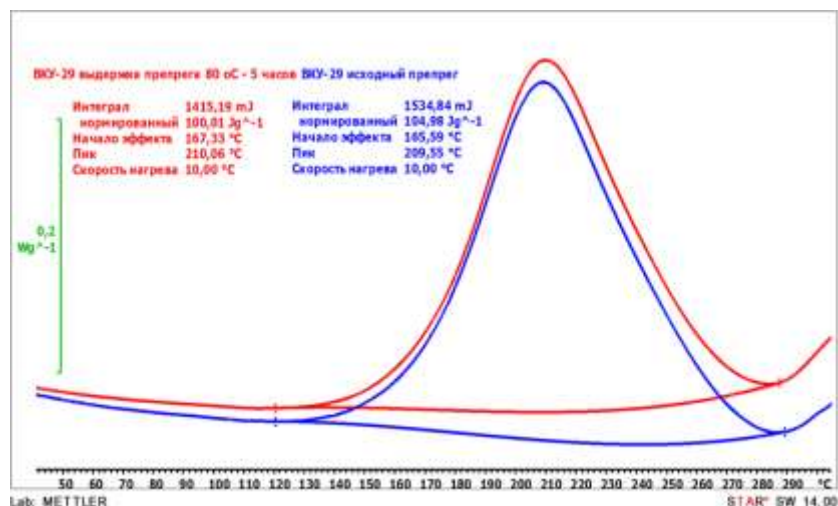


Рис. 9 – Изменение теплового эффекта реакции отверждения после выдержки препрега ВКУ-29/ВТкУ-3 при 80 °С в течение 5 часов

По результатам анализа кривых ДСК можно утверждать, что степень конверсии изменилась на 5%. В программе Kinetics v. 3.1, были воспроизведены мощности тепловыделений связующего в препреге ВКУ-29/ВТкУ-3 при условиях термообработки 80 – 5 часов, охлаждение до 20 °С, нагрев от 20 до 350 °С со скоростями 2,5; 5 и 10 К/мин. Были рассчитаны кинетические параметры реакции и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах, но выбиралась точка соответствующая уже 33% конверсии. Время гелеобразования связующего в препреге изменилось после выдержки при 80 °С в течение 5 часов на 16 мин при расчетном ее определении (рисунок 10) и на 15 мин при экспериментальном (рисунок 11).

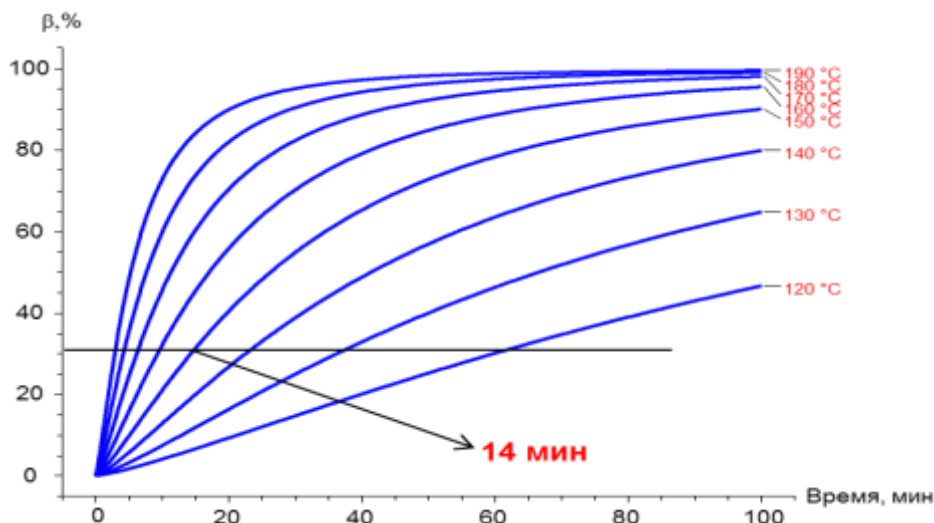


Рис. 10 – Прогнозирование времени гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препреге ВКУ-29/ВТкУ-3 при различных температурах

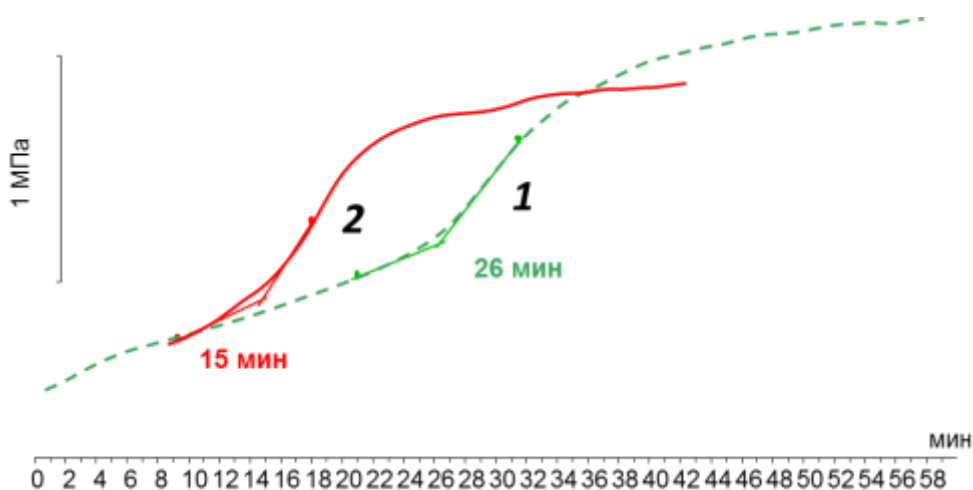


Рис. 11 – Время гелеобразования связующего в препреге ВКУ-29/ВТкУ-3: 1 – исходное состояние, 2 – после термообработки 80 °C – 5 часов

Предложенный подход позволяет с достоверностью 94% прогнозировать изменение времени гелеобразования после термообработки материала, что подтверждает адекватность проведенных расчетов.

Выводы

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов углепластиков методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и

термомеханического анализа (ТМА) были определены: реакционная способность и время гелеобразования связующего в препреге, выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. С помощью программы Kinetics-3.1 спрогнозировано время гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла. Рассчитаны кинетические параметры реакции отверждения и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки, спрогнозировано время гелеобразования после термообработки материала.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №9. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
6. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*, 2014. №3. С. 8–13.

7. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков.// «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.

8. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал, 2016. №1. Ст.12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.

9. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.

10. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357-5:1999.

11. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467-1999.

12. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357-2:1999.

13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением.//Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–27.

14. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т.2. С. 37–42.

15. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе

препрегов. // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал, 2018. №2. Ст.09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.

16. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. – М.: «Мир», 1988. – 336 с

17. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Павловский К.А., Алекса́шин В.М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формовании толстостенной плиты углепластика. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 2. С. 16–22.

18. Barinov D.Y., Marakhovsky P.S., Kutsevich K.E., Chutskova E.Y. Mathematical modeling of temperature fields with consideration for curing kinetics of thick-walled fiberglass plate // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. No. 5. P. 662–667.

19. Константинов А.Ю. Сафонов А.А. Математическое моделирование остаточных технологических деформаций при пултрузии профилей сложного сечения из полимерных композиционных материалов // Проблемы прочности и пластичности. 2014. Т. 76. № 4. С. 310–319.

20. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698-05

21. Алекса́шин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Войнов С.И. Влияние экспериментальных условий и способов обработки результатов ДТА и ДСК на надежность кинетических расчетов параметров процессов отверждения термореактивных препрегов // Клеи, герметики, технологии, 2018. №11. С. 33–39.

22. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM №№ 14, С.10-12 , 27 , С. 17–19.

УДК 539.3-620.1

**Исследование процессов деформирования металлических
и полимерных композиционных материалов
при индентировании**

Орешко Е.И.¹, к.т.н.; Уткин Д.А.¹; Яковлев Н.О.¹, к.т.н.;

Ерасов В.С.¹, к.т.н.

89639619741@mail.ru;
Deniska_1990_den@mail.ru;
vlasermail@mail.ru

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

Аннотация:

Проведена оценка повреждаемости образца из алюминиевого сплава с помощью индентирования. Разработана методика построения диаграммы растяжения алюминиевого сплава по его диаграмме индентирования. Разработана методика испытаний волокнистых композиционных материалов на сдвиг методом индентирования.

Ключевые слова:

прочность, индентирование, повреждаемость, расчет.

Введение

Актуальность исследования упруго-пластических процессов индентирования обусловлена тем, что их понимание позволит решить ряд задач для исследования металлических и композиционных материалов.

Индентированием возможно быстро оценить повреждаемость металлического изделия в его ограниченном объеме без разрушения и практически без существенной повреждаемости поверхности, что позволяет отнести этот вид механических испытаний к неразрушающему контролю механических свойств материалов.

Существующие расчетные методики позволяют строить кривую растяжения материала по кривой индентирования, что может быть полезно для оценки уровня физико-механических свойств материалов и конструкций с минимальными материальными и временными затратами.

Испытания волокнистых композиционных материалов на сдвиг методом индентирования может существенно упростить и удешевить получение физико-механических характеристик при сдвиге.

Использование индентирования для определения прочности межфазной зоны «волокно-матрица» композиционного материала методом среза части утоненного образца существенно упростит определение его адгезионной прочности в сравнении с аналогичным методом наноиндентирования, при котором происходит срез единичного волокна, что требует более высоких требований к изготовлению образца и оснастки для среза, проведению испытаний и анализу результатов.

Целью работы является исследование процессов деформирования металлических и полимерных композиционных материалов при индентировании.

Поставлены следующие задачи:

– оценка повреждаемости металлического материала с помощью индентирования;

- построение кривой растяжения алюминиевого сплава по кривой индентирования;
- разработка методики испытаний волокнистых композиционных материалов на сдвиг методом индентирования.

Материалы и методы

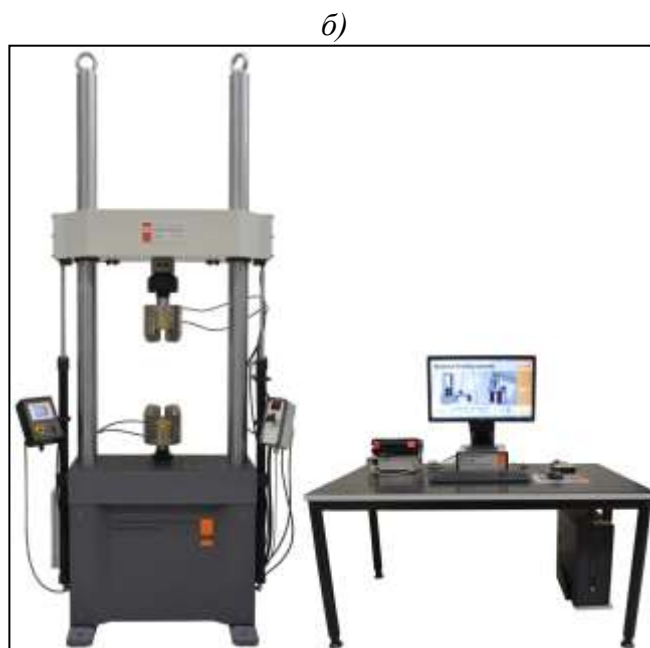
Для оценки повреждаемости металлического материала с помощью индентирования был изготовлен специальный образец из алюминиевого сплава с переменным поперечным сечением рабочей зоны, ширина которой менялась от 10 до 25 мм.

При нагружении образца до момента падения нагрузки и начала образования шейки в образце возникало неоднородное напряженное состояние, для моделирования которого был использован конечно-элементный комплекс ANSYS Mechanical APDL 14.5, который позволяет проводить прочностные расчеты металлических и композиционных материалов с упруго-пластическим поведением при нагружении [1–9].

Для измерений твердости использовался универсальный твердомер фирмы Zwick/Roell с диапазоном измерения нагрузки от 5 до 2500 Н (рисунок 1, а). Испытания проводили по методу Бринелля с записью диаграммы индентирования.



Универсальный твердомер фирмы Zwick/Roell



Универсальная сервогидравлическая испытательная машина фирмы Walter+bia

Рис. 1 – Испытательные машины для определения физико-механических характеристик металлических и композиционных материалов

Для проведения испытаний на растяжение использовали универсальную сервогидравлическую испытательную машину фирмы Walter+bia с максимальным усилием 100 кН (рисунок 1, б).

Для испытаний волокнистых композиционных материалов на сдвиг методом индентирования была разработана металлическая оснастка, которая имела выточку для фиксации образца при испытании и круглые отверстия, которые обеспечивали срез через каждое отверстие части образца под индентором. Также был разработан и изготовлен индентор цилиндрической формы диаметром 0,6 мм, которым срезали волокнистый однонаправленный композиционный материал вдоль направления волокон (рисунок 2).



Рис. 2 – Оснастка для испытаний полимерных композиционных материалов на сдвиг

Оценка повреждаемости металлического материала с помощью индентирования

Разрушение и отказ конструкций возникают, как правило, вследствие накопления повреждений при эксплуатации. Поэтому регистрация процесса повреждения является важной практической задачей [10–13].

Одним из видов повреждения материала можно считать его пластическую деформацию, так как возникновение пластических деформаций связано с нарушением нормальной работы конструкции [14, 15].

Следует отметить, что увеличение пластической деформации в металлах приводит к их упрочнению (наклепу, нагартовке), которое сопровождается изменением механических свойств материала. Поэтому в машиностроении наклеп используют как технологическую операцию для поверхностного упрочнения деталей.

При проектировании конструкции учитывают, чтобы эксплуатационные напряжения не достигали предела текучести материала, который является точкой упруго-пластического перехода, выше которой даже небольшое увеличение напряжения вызовет значительную деформацию.

Таким образом, при эксплуатации конструкций недопустимо возникновения в них напряжений, превышающих предел текучести

материала и приводящих к наклепу, который в данном случае можно принять за повреждаемость материала. В связи с этим актуален вопрос определения деформационного упрочнения и возникающих при этом дефектов в материале неразрушающими методами. Перспективным методом оценки деформационного упрочнения материалов без разрушения и практически без повреждения поверхности образца является индентирование, которое можно отнести к методу неразрушающего контроля.

По полученной экспериментальной диаграмме растяжения образца была описана в ANSYS модель его деформирования. После расчета до удлинения образца на 1 мм (как в эксперименте) получена картина распределения напряжений по объему образца (рисунок 3). При расчете максимальное напряжение в рабочей зоне достигали 607 МПа, а при эксперименте 611 МПа (погрешность расчета менее 1%).

Напряжения в образце определялись результатом деления максимальной нагрузки, определенной экспериментально (24,3 кН), на площадь сечения образца. С помощью переменного сечения образца стало возможным для каждой точки диаграммы деформирования определить соответствующее ей значение твердости. Для измерения твердости был выбран метод Бринелля, так как, зная твердость по Бринеллю, можно пересчитать ее в предел прочности материала, используя формулу для алюминиевых сплавов, представленную на рисунке 3. Пересчет по этой формуле значений твердости алюминиевого сплава показал хорошее совпадение с экспериментальным значением прочности материала.

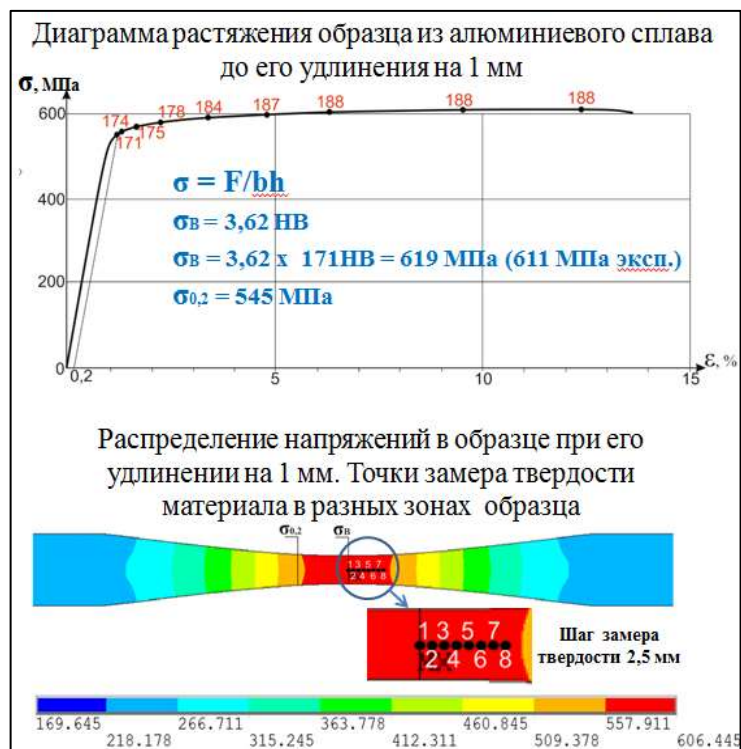


Рис. 3 – Оценка повреждаемости металлического материала с помощью индентирования

Результаты измерения твердости по всей длине образца (на рисунке 3 обозначены красным цветом) показали, что ее величина в точке 8 и далее от центра постоянна и соответствует твердости исходного материала. При приближении к центру (от точки 7 до точки 1) твердость возрастает из-за упрочнения материала, так как напряжения в этих точках наибольшие и приближаются к пределу прочности материала.

Построение кривой растяжения металлического материала по кривой индентирования

В процессе разработки и исследования конструкционных материалов проводят анализ их физико-механических характеристик [16–22]. Одной из основных характеристик, которая позволяет оценить качество материалов и изделий, является твердость.

Среди испытаний на твердость можно отметить метод восстановленного и метод невосстановленного отпечатка, которые

позволяют построить диаграмму напряжений материала при его индентировании сферическим индентором [23, 24].

Образование отпечатка при индентировании включает в себя те же этапы, что и деформирование материала при растяжении. Можно отметить три предельных состояния материала при нагружении: упругое, пластическое и состояние разрушения [25–27].

Исходя из этого, М.П. Марковец предлагает для построения кривой растяжения пользоваться зависимостью твердости НВ от отношения диаметра восстановленного отпечатка к диаметру индентора [28]. Твердость по Бринеллю имеет размерность напряжения и физический смысл предельного удельного давления на единицу площади пластического отпечатка. Соотношение диаметров отпечатка и индентора при постоянной нагрузке характеризует степень деформации материала под индентором: чем это значение ниже, тем материал жестче.

Ю.В. Мильман в работе [29] представляет метод построения диаграммы условных напряжений путем индентирования поверхности материала с использованием набора трехгранных инденторов.

Для определения прочностных характеристик по твердости широко используется метод кинетического индентирования [30]. Существует ряд методик перехода от кривой твердости к кривой упрочнения.

В работе [31] предлагается с помощью расчета МКЭ нагрузки и глубины внедрения индентора строить кривую индентирования и определять соотношение между расчетной и экспериментальной нагрузкой (глубиной индентирования).

В работе [32] представлена методика построения диаграммы растяжения материала по кривой кинетического индентирования пирамидой Берковича. Строится кривая растяжения эталонного материала в координатах «нагрузка – удлинение» и кривая индентирования материала. Обе кривые

аппроксимируются и по уравнениям аппроксимации рассчитывается усилие растяжения.

Наиболее распространенный метод построения кривой растяжения по кривой кинетического индентирования, широко применяемый в практике, – метод конечных элементов (МКЭ). При его реализации обычно используют профессиональные пакеты прикладных программ, например, ANSYS [33].

Таким образом, существующие расчетные методики позволяют строить кривую растяжения материала по кривой индентирования, что может быть полезно для оценки уровня физико-механических свойств материалов и конструкций с минимальными материальными и временными затратами.

По результатам экспериментальных данных будет разработана методика построения расчетных диаграмм растяжения образцов из алюминиевых сплавов на основе их диаграмм индентирования сферическим индентором по методу Бринелля с помощью стандартной программы Microsoft Excel.

На рисунке 4 представлена методика построения кривой растяжения алюминиевого сплава по кривой индентирования.

По разработанной методике на первом этапе выявляют упругие участки диаграмм индентирования и растяжения, определяют точки упругопластического перехода, аппроксимируют нелинейные участки диаграмм, строят корреляционную зависимость между усилием при индентировании и растяжении.

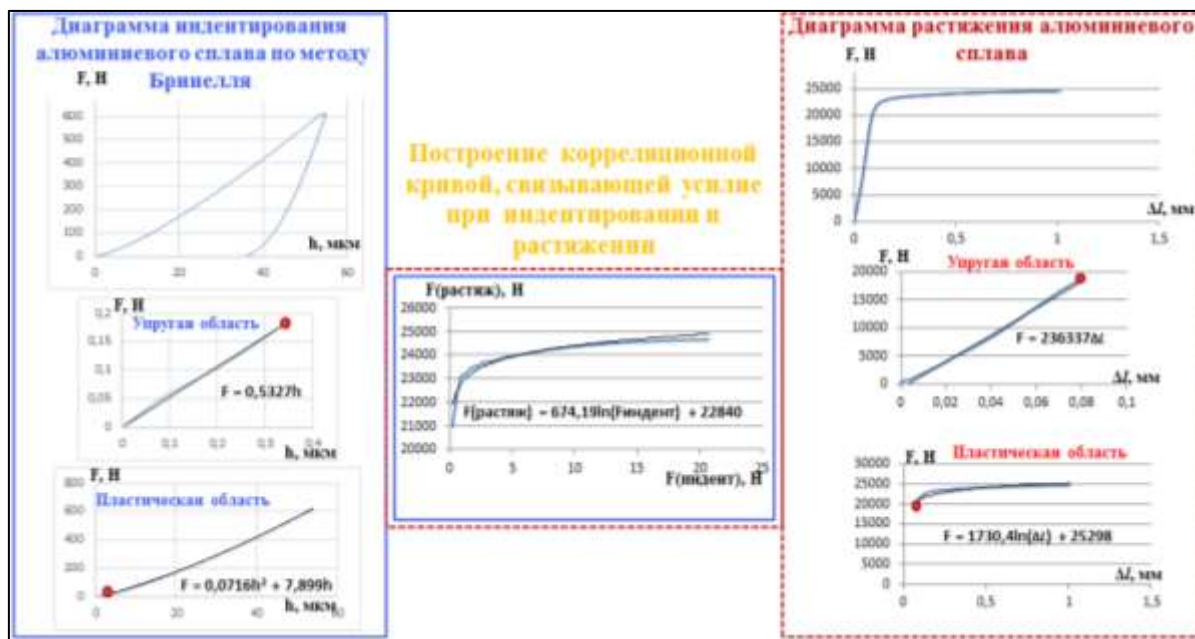


Рис. 4 – Построение кривой растяжения металлического материала по кривой индентирования

Точка упругопластического перехода характеризует нагрузку, которая впервые вызывает остаточную деформацию. Эта точка может быть определена как на диаграмме растяжения, так и на диаграмме индентирования.

Учитывая сложность определения величины деформации по кривой индентирования, принимаем, что в этой точке деформация при растяжении соответствует деформации при индентировании.

Далее получаем уравнение зависимости изменения длины разрывного образца от нагрузки на нелинейном участке и глубины индентирования от нагрузки для растущей ветви диаграммы.

При одних и тех же значениях степени деформации определяем расчетные значения деформирующего усилия при обоих видах нагружения на основе ранее определенных уравнений аппроксимации.

На рисунке 2 в центре изображена зависимость нагрузки при растяжении и индентировании, с помощью которой в дальнейшем возможно

построение кривых растяжения алюминиевого сплава по его кривым индентирования.

Разработка методики испытаний полимерных композиционных материалов на сдвиг

Разработанные способы определения адгезионной прочности «волоконно-матрица» можно классифицировать по различным критериям. Различают способы, в которых осуществляется нагружение единичных волокон в блоке матрицы или композита, и способы, в которых нагрузка действует на модельный образец или стандартный образец волокнистого композита. К первой группе относят следующие способы: вытягивание волокна из блока матрицы, из капли отвержденного связующего и другие варианты реализации данного метода; различные варианты выталкивания волокон из композита. Ко второй группе относятся метод фрагментации волокна, методы испытания образцов на межслойный сдвиг и межслоевую трещиностойкость. В большинстве методов измерения адгезионной прочности «волоконно-матрица» данную характеристику определяют в условиях действия сдвиговой нагрузки. В методах испытания на растяжение в условиях нормального (трансверсального) отрыва и на межслоевую трещиностойкость по моде I можно получить косвенные данные об адгезионной прочности «волоконно-матрица» в условиях отрыва [34].

Методы первой группы позволяют оценить адгезионную прочность «волоконно-матрица» на микроуровне, что является трудоемким методом по изготовлению образцов для испытаний и точности проведения испытаний. Существенно упростить процесс определения прочности «волоконно-матрица» могут испытания на макроуровне, при которых будет происходить выдавливание части образца под индентором, что позволит определить прочностные характеристики материала при сдвиге и рассчитать его прочность на границе «волоконно-матрица».

Была разработана специальная оснастка для испытаний на сдвиг полимерных композиционных материалов. На рисунке 5 представлены результаты испытаний образцов различной толщины из композиционного волокнистого углепластика. При уменьшении толщины образца уменьшалось максимальное усилие сдвига.

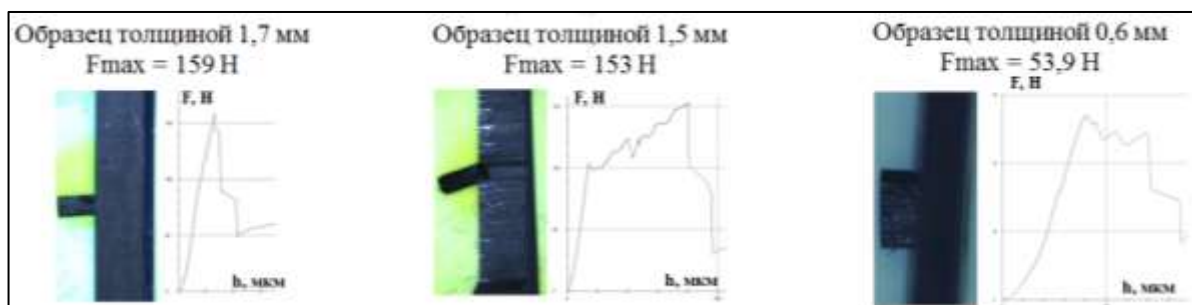


Рис. 5 – Результаты испытаний полимерных композиционных материалов на сдвиг методом индентирования

Разработанная методика испытания полимерных композиционных материалов на сдвиг позволит в дальнейшем определять прочность «волоконно-матрица» полимерного композиционного материала.

Результаты

Проведена оценка повреждаемости образца из алюминиевого сплава с помощью индентирования. По экспериментальным данным построена диаграмма растяжения образца. На полученной диаграмме для некоторых значений напряженного состояния материала были определены соответствующие им значения твердости. Результаты исследования показали, что твердость деформированного образца возрастает при приближении к центру из-за упрочнения материала, так как напряжения в этих точках наибольшие и приближаются к пределу прочности материала.

На основе анализа диаграмм индентирования сферическим индентором по методу Бринелля разработана методика построения расчетных диаграмм растяжения образцов из алюминиевых сплавов.

Разработана методика испытания волокнистых полимерных композиционных материалов на сдвиг методом индентирования, которая позволит в дальнейшем определять прочность «волокно-матрица» полимерного композиционного материала.

Литература

1. Чигарев А.В. ANSYS для инженеров: Справочное пособие /А.В. Чигарев, А.С. Кравчук, А.Ф. Смалюк – М: Машиностроение-1, 2004. – 512 с.
2. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Орешко Е.И. Экспериментально-теоретическое обоснование выбора метода и имплантатов для устранения воронкообразной деформации грудной клетки //Сборник «Научные труды (Вестник МАТИ)». 2012. №19(91). С. 331–336.
3. Коллеров М.Ю., Усиков В.Д., Куфтов В.С., Гусев Д.Е., Орешко Е.И. Медико-техническое обоснование использования титановых сплавов в имплантируемых конструкциях для стабилизации позвоночника //Титан. 2013. №1(40). С. 39–45.
4. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Луценко А.Н. Математическое моделирование деформирования конструкционного углепластика при изгибе //Авиационные материалы и технологии. 2016. №2 (41). С. 50–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-50-59.
5. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Луценко А.Н. Критические напряжения потери устойчивости в гибридных слоистых пластинах. Материаловедение. 2016. №11. С 17–21.
6. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Крылов В.Д. Построение трехмерных диаграмм деформирования для анализа механического поведения материала, испытанного при различных скоростях нагружения // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-59-66.

7. Antipov V.V., Oreshko E.I., Erasov V.S., Serebrennikova N.Y. Hybrid laminates for application in north conditions. *Mechanics of Composite Materials* 2016. Т.52, № 5. – С. 687–698.

8. Коллеров М.Ю., Егорова М.В., Ртищев С.Н., Орешко Е.И., Карачунский Г.М., Радванская С.Н. Экспериментально-теоретическое обоснование алгоритма раннего ортодонтического лечения детей с односторонней расщелиной губы и неба несъемными аппаратами // *Стоматология детского возраста и профилактика*. 2011. Т. 10. №1(36). С. 23–27.

9. Орешко Е.И., Ерасов В.С. Численные исследования устойчивости пластин с шарнирно закрепленными поперечными кромками. Деформация и разрушение материалов. 2018. №6. С. 7–11.

10. Махутов Н.А., Москвитин Г.В. Влияние условий нагружения на накопление повреждений и разрушение // *Машиностроение. Энциклопедия*. Т. II-I. Физико-механические свойства. Испытания металлических материалов. М.: Машиностроение, 2010. С. 220–221.

11. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Повреждаемость материалов при статическом растяжении // *Авиационные материалы и технологии*. 2015, №4 (37). С. 91–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-91-94.

12. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Силовой, деформационный и энергетический критерии разрушения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №10 (58). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-11-11.

13. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Площадь свободной поверхности как критерий хрупкого разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 69–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-69-79.

14. Аркуша А.И. Техническая механика. Теоретическая механика и сопротивление материалов. Учебник для учащихся машиностроительных специальностей техникумов. Издание второе. М., Высшая школа, 1989 г. С. 150–151.

15. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Орешко Е.И., Бурнаев А.В. Повышение характеристик работоспособности медицинских имплантатов из сплавов титана и никелида титана методом термической обработки. Технология легких сплавов, 2013. №3. С. 40–46.

16. Лебедев, А.А. Механические свойства конструкционных материалов при сложном напряженном состоянии / А.А. Лебедев, Б.И. Ковальчук, Ф.Ф. Гигиняк, В.П. Ламашевский. – Киев: Издательский дом «Ин Юре», 2003. – 540 с.

17. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М, Орешко Е.И. Взаимосвязь структуры и комплекса механических свойств в титановом сплаве ВТ6. Титан 2011. №1(31) С. 26–29.

18. Коллеров М.Ю., Александров А.А., Кузнецов С.Ю., Делло А.С., Константинов В.В., Овчинников А.В., Орешко Е.И., Лобастов В.А. Влияние метода и технологии плавки на структуру и свойства слитков сплавов на основе никелида титана. Титан 2011. № 2(32), С. 22–28.

19. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Деформация и разрушение как процессы изменения объема, площади поверхности и линейных размеров в нагружаемых телах //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №8 (44). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-11-11.

20. Димитриенко Ю.И., Луценко А.Н., Губарева Е.А., Орешко Е.И., Сборщиков С.В., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интегрированная информационная система для хранения данных по свойствам жаропрочных никелевых сплавов и расчета их механических характеристик //Авиационные

материалы и технологии. 2017. № 1. С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-86-94.

21. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Образование новых поверхностей в твердом теле на стадиях упругой и пластической деформаций, начала и развития разрушений. //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №2 (62). С. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 4.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-12-12

22. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца. Авиационные материалы и технологии. 2018. №3. С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.

23. Булычев С.И. Испытания материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В.П. Алехин. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.

24. Марковец М.П. Определение механических свойств материалов по твердости / М.П. Марковец. – М.: Машиностроение, 1979. – 191 с.

25. Краус Е.И. Малопараметрическое уравнение состояния твердого вещества при высоких плотностях энергии. // Вестник НТУ. Серия: Физика. 2007. Том 2, выпуск 2. С. 65–73.

26. Орешко Е.И., Уткин Д.А., Ерасов В.С., Ляхов А.А. Методы измерения твердости материалов (обзор). Труды ВИАМ. 2020. №1 (85). С. 101–117.

27. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Гриневиц Д.В., Шершак П.В. Обзор критериев прочности материалов. Труды ВИАМ, № 9. 2019. С. 108–126. DOI:10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126.

28. Трунов М.Л. Исследование времязависимого механического поведения материалов при испытаниях на нанотвердость / М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб //Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, Вып. 10. – С. 50–57.

29. Мильман Ю.В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором / Ю.В. Мильман // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К.: Наукова думка, 1998. – С. 637–656.

30. Федосов С.А. Определение микромеханических свойств материалов микроиндентированием: современные зарубежные методики / С.А. Федосов, Л. Пешек. – М.: Физический факультет МГУ, 2004. – 100 с.

31. Колмаков А.Г. Методы измерения твердости / А.Г. Колмаков, В.Ф. Терентьев, М.Б. Бакиров. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. – 128 с.

32. Кухарев И.Е. Применение индентирования для построения кривой растяжения. Вестник ХНАДУ, вып. 54, 2011. С. 33–39.

33. Каплун А.Б. ANSYS в руках инженера: практическое руководство / А.Б. Каплун, Е.М. Морозов, М.А. Олферьева. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 272 с.

34. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волокно-матрица» с применением наноиндентирования (обзор). Труды ВИАМ №3(75) 2019. №3. С. 56–64. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13

УДК 621.791.92; 621.791.754; 621.791.042

**Исследование процесса формирования объектов,
их структуры и свойств из присадочных материалов
09Г2С и 06Х19Н9Т объемной дуговой наплавкой**

Панкратов С.С.¹; Дунаев Д.А.¹; Юдин Д.М.¹; Харченко С.В.¹;
Жаткин С.С.¹; Никитин К.В.¹

pankratov.serega@inbox.ru;
dimjkee830@gmail.com;
d.yudin2011@yandex.ru;
serega-9710@mail.ru;
sergejat@mail.ru;
kvn-6411@mail.ru

¹ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Аннотация:

Приводятся результаты исследования влияния режимов процесса формирования объектов, их структуры и свойств из присадочных материалов 09Г2С и 06Х19Н9Т объемной дуговой наплавкой. Проведены механические испытания наплавленных образцов.

Ключевые слова:

наплавка, аддитивные технологии, исследования, моделирование, испытания.

Введение

Наплавка относится к одному из наиболее распространенных способов повышения износостойкости и восстановления деталей и конструкций. Кроме того, в сочетании с автоматизацией процесса наплавка начинает широко применяться и в аддитивных технологиях для формирования объемных деталей и изделий.

В отличие от традиционных технологий изготовления деталей вычитанием материала из заготовки, использование аддитивных технологий подразумевает построение объекта путем добавления слоя за слоем до получения готового изделия [1, 2]. Процессы наплавки и формирования изделий на основе лазерных и электронно-лучевых технологий относятся к ресурсоемким дорогим технологиям, что обусловлено высокой стоимостью оборудования и порошковых материалов.

Наряду с аддитивными технологиями на основе концентрированных потоков энергии начинает использоваться технология осаждения/наплавки металлической проволоки методом дуговой сварки в защитных газах 3DMP® (3D MetalPrint), к достоинствам которой следует отнести:

- 1) Издержки производства на 60% меньше;
- 2) Коэффициент использованного материала, находящийся в пределах 1,4-2;
- 3) Скорость 3D-печати до 600 см³/ч;
- 4) Более 100 доступных материалов, стоимость которых в 10 раз дешевле металлопорошков.

Сокращение производственных затрат при использовании 3DMP® при сравнении с рядом порошковых технологий может достигать до 60–70% [3]. Кроме того, сюда следует отнести на порядок более дешевое оборудование, доступность, широкая распространенность и разнообразие расходных материалов в виде проволоки, отсутствие требований высокой квалификации персонала, а также минимальные требования к помещению для установки.

В работе приводятся результаты исследования процесса формирования объектов, их структуры и свойств из присадочных материалов 09Г2С и 06Х19Н9Т объемной дуговой наплавкой при помощи сварочного инверторного аппарата на базе станка с числовым программным управлением.

Методики исследований

В исследованиях по объемной электродуговой наплавке использовался сварочный инверторный полуавтомат СВАРОГ MIG 200PRO (N229) – с системой подачи проволоки внутреннего исполнения. Для автоматизации процесса наплавки использовался сверлильно-фрезерный станок с ЧПУ МШ-2.2. Разработка модели наплавляемого образца проводилась с использованием программ КОМПАС-3D и Simplify-3D.

Реализация процесса объемной электродуговой наплавки включала в себя следующие этапы:

1. Разработка модели наплавляемой заготовки определенной формы со всеми необходимыми размерами;
2. Запуск модели в программном обеспечении Mach3Loader (профиль ReabinMill), предназначенном для станка с ЧПУ МШ-2.2;
3. Выбор режимов наплавки (скорость перемещения станка, рабочее напряжение дуги и скорость подачи присадочной проволоки) в зависимости от формы и размеров;
4. Процесс наплавки, выполняемый в автоматическом режиме на подготовленную подложку, закрепленную на трехкоординатном столе станка.

Исследования микроструктуры зон наплавки проводились на аналитическом растровом электронном микроскопе JSM-6390А фирмы JEOL, а механические испытания на растяжение – на разрывной испытательной машине ИР 5057-50.

В качестве присадочного материала использовались стальные проволоки марок 09Г2С и 06Х19Н9Т диаметром 0,8 мм (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав присадочной проволоки

Материал, ГОСТ	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Fe	Ti
09Г2С (ГОСТ 2246-70)	<0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	<0,3	<0,3	<0,3	96-97	-
06Х19Н9Т (ГОСТ 19281-89)	<0,06	<1	<2	9	19	-	67	<1

Для исследований выращивались образцы простых и сложных форм. Под простыми формами образцов подразумевалась наплавка кубов, а сложными – зубчатое колесо. Объёмная наплавка осуществлялась в непрерывном автоматическом режиме в среде аргона послойно по траекториям, разработанным в программе Simplify-3D.

Сформированные объёмной наплавкой образцы исследовались на соответствие их размеров с размерами модели, а также на однородность структуры по всей зоне наплавки и наличие дефектов.

Результаты исследований и их анализ

На рисунке 1 представлена модель образца простой формы в виде куба и траектории движения наплавки (G-коды), необходимые для работы в программе Mach3Loader, разработанные в программах КОМПАС-3D и Simplify-3D.



Рис 1 – Формирование модели в КОМПАС-3D (а) и Simplify-3D (б)

На рисунке 2 представлены наплавленные на основе модели образцы в виде куба из сталей 09Г2С и 06Х19Н9Т, полученные при различных заданных режимах наплавки.

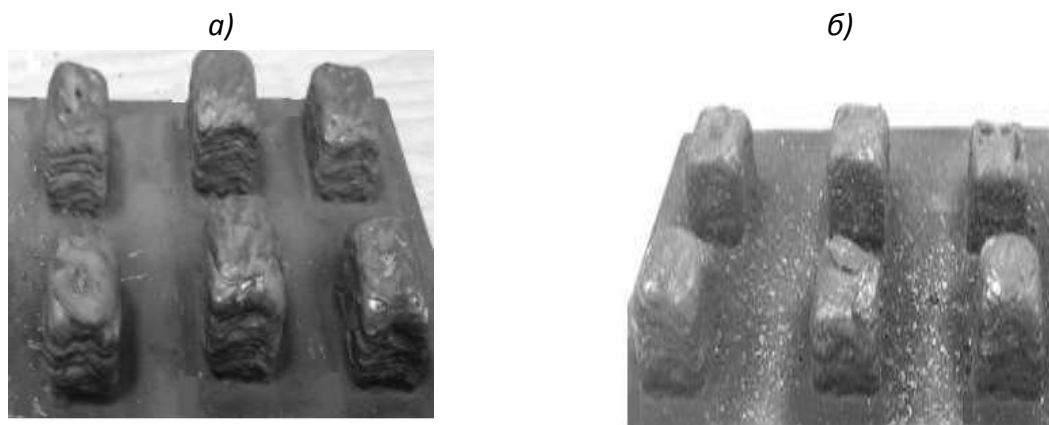


Рис. 2 – Примеры наплавленных кубов из сталей 09Г2С (а) и 06Х19Н9Т (б)

Как видно из рисунка, наплавленные образцы имеют не «идеальную» форму куба в связи с растеканием металла, что особенно проявляется в верхних слоях из-за перегрева материала. Размеры наплавленных образцов имеют отклонения от первоначальных размеров математической модели (20×20×20 мм) из-за усадки и растекания наплавляемого материала.

Наплавка проводилась в следующих режимах: скорость движения горелки $v_{дв}$ относительно стола менялась в пределах от 0,3 м/мин до 0,6 м/мин.; скорость подачи присадочной проволоки $v_{под}$ – от 3 м/мин до 4 м/мин; напряжение дуги U – от 15 В до 20 В.

Для дальнейшего исследования были выбраны образцы, близкие к размерам конечной модели, которые обеспечили высоту более 18 мм, т.к. по условию были заданы конечные размеры 18х18х18 мм:

1) Образец из стали 09Г2С, наплавленный при $v_{под} = 3$ м/мин, $U = 18$ В, $v_{дв} = 0,45$ м/мин;

2) Образец из стали 06Х19Н9Т, наплавленный при $v_{под} = 3$ м/мин, $U = 15$ В, $v_{дв} = 0,45$ м/мин;

Микроструктура зон наплавки представлена на рис. 3, 4.

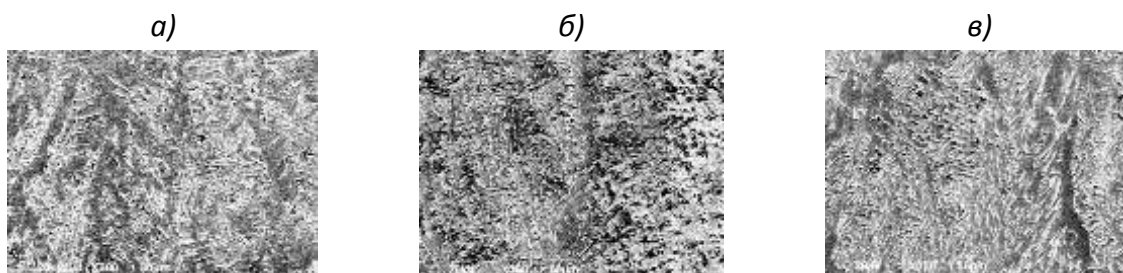


Рис. 3 – Микроструктура образца из стали 09Г2С ($\times 300$): а – верх зоны наплавки; б – середина зоны наплавки; в – низ зоны наплавки

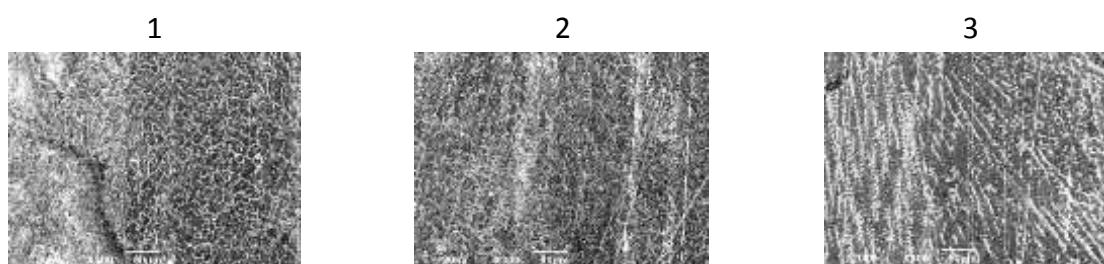


Рис.4 – Микроструктура образца из стали 06Х19Н9Т ($\times 300$):
1 – верх зоны наплавки; 2 – середина зоны наплавки; 3 – низ зоны наплавки

Видно, что образцы имеют незначительное количество пор и достаточно однородную структуру по высоте наплавки. В нижней части наплавленной стали 06Х19Н9Т из-за более высокого теплоотвода наблюдается выраженная дендритная структура. В ряде случаев наблюдаются границы между соседними наплаваемыми зонами при многопроходной наплавке.

Для механических испытаний выращивались прямоугольные заготовки размерами $70 \times 20 \times 25$ (рис. 5) в режиме: $v_{\text{под}} = 4$ м/мин, $U = 20$ В, $v_{\text{дв}} = 0,3$ м/мин.



Рис. 5 – Наплавленные заготовки для механических испытаний:
а – из стали 09Г2С; б – из стали 06Х19Н9Т

Затем заготовки точились под цилиндрические образцы для испытаний в соответствии с ГОСТ 1497-84. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на растяжение после наплавки

Материал образца	Номер образца	σ_B , МПа		σ_T , МПа		δ , %	
		эксп.	справ.	эксп.	справ.	эксп.	справ.
09Г2С	1	540	Не менее 510-520	410	Не менее 400-420	23	Не менее 22
	2	530		430		21	
	3	540		430		25	
06Х19Н9Т	1	680	Не менее 640	500	Не менее 430	44	Не менее 35
	2	680		480		42	
	3	690		500		36	

Примечание: эксп. - данные испытаний; справ. - справочные данные;

Как видно из таблицы механические свойства сформированных образцов превосходят минимально допустимые значения при наплавке данными присадочными проволоками, что указывает на качественное формирование слоев и отсутствие значительных зон несплавления и пор. На рисунке 6 приведены фотографии образцов после испытаний, в том числе и зоны излома.

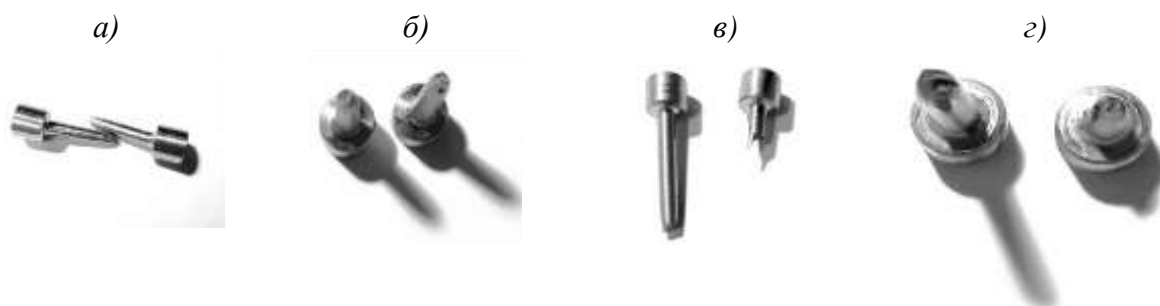


Рис. 6 – Образец из стали 06Х19Н9Т после испытаний (а, б) и образец из стали 09Г2С после испытаний (в, г)

Внешний осмотр образцов после испытаний также не выявил пор и несплавлений и указывает на хорошую механическую обрабатываемость сформированных образцов.

В работе также рассмотрена возможность создания более сложных наплавляемых форм. В качестве примера ниже приведены пробные результаты формирования объемной электродуговой наплавкой зубчатого колеса (рис. 7).



Рис. 7 – Наплавленная форма зубчатого колеса из стали 09Г2С. Режимы наплавки:
 $v_{\text{под}} = 3$ м/мин, $U = 15$ В, $v_{\text{дв}} = 0,6$ м/мин

Выводы:

1. На основе разработанного комплекса объемной электродуговой наплавки и управляющих программ проведена отработка режимов наплавки и получены опытные образцы объемных объектов из сталей 09Г2С и 06Х19Н9Т.

2. Экспериментально установлены следующие наиболее оптимальные режимы: при наплавке стали 09Г2С $U = 18$ В, $v_{\text{под}} = 3,5$ м/мин, $v_{\text{дв}} = 0,45$ м/мин, а при наплавке стали 06Х19Н9Т $U = 15$ В, $v_{\text{под}} = 3$ м/мин, $v_{\text{дв}} = 0,45$ м/мин. При этом обеспечивается максимальное соответствие размеров наплавленного объекта его компьютерной модели.

3. Исследования микроструктуры наплавленных опытных образцов показали, что при многопроходной наплавке в оптимальных режимах формируется достаточно однородная структура по высоте наплавки с минимальным количеством пор.

4. Проведенные механические испытания на растяжение наплавленных

образцов показали, что они обладают приемлемым комплексом механических свойств, превышающих справочные значения. Это подтверждает, что процесс формирования идет с высоким качеством без образования значительных пор и несплавлений между слоями.

5. На примере наплавленного зубчатого колеса показана возможность формирования более сложных объектов на базе разработанного комплекса, при этом по предварительным экспериментам наблюдается удовлетворительное соответствие сформированных объектов их моделям.

Литература

1. О.Н. Гончарова, Ю.М. Бережной, Е.Н. Бессарабов, Е.А. Кадамов, Т.М. Гайнутдинов, Е.М. Нагопетьян, В.М. Ковина Аддитивные технологии – динамично развивающееся производство // Инженерный вестник Дона. №4 2016.

2. М.А. Зленко, А.А. Попович, И.Н. Мутылина Аддитивные технологии в машиностроении // Уч.-методич. изд. СПбГПУ. 2013. 222 с.

3. Д. Трубашевский Проволочные аддитивные технологии: инновации и традиции в одном продукте/ Д. Трубашевский // Умное производство. – 2018. - №2 (42). – С. 28-31.

4. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.07.84 № 2515: дата введения 1986-01-01 / разработан и внесен Министерством черной металлургии СССР. - М.: Стандартиформ, 2005. – 22 с.

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

**Адгезионные свойства клеевых соединений пленок
полимеров, модифицированных в плазме**

Пискарев М.С.¹, к.х.н.; Зиновьев А.В.²; Кечекьян А.С.¹;

Гильман А.Б.¹, к.х.н.; Кузнецов А.А.¹, д.х.н.

mikhailpiskarev@gmail.com,
zinovev.97@inbox.ru,
kес-alexander@yandex.ru,
plasma@ispm.ru,
kuznets24@yandex.ru

¹*Институт синтетических полимерных материалов им.*

Н.С. Ениколопова РАН

²*РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им.*

М.В. Ломоносова

Аннотация:

С помощью Т-теста согласно ASTM 1876–01 исследованы адгезионные свойства ряда полимерных пленок, модифицированных в разряде постоянного тока. Показано, что воздействие плазмы на поверхность позволяет существенно улучшить адгезионные свойства полимеров к адгезивам разных типов.

Ключевые слова:

разряд постоянного тока, модифицирование поверхности полимеров, адгезионные свойства.

Введение

Для практического использования полимеров, в том числе в составе ламинированных материалов, определяющим свойством является хорошая адгезия с помощью клеев, однако, как правило, поверхность полимеров обладает гидрофобными свойствами и низкими адгезионными характеристиками. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, обеспечивающих существенное улучшение контактных и адгезионных свойств полимеров за счет изменения химической структуры и морфологии поверхности, не затрагивая их объемных характеристик, является воздействие низкотемпературной плазмы [1–3]. Нами было показано, что под действием разряда постоянного тока поверхности таких полимеров, как политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полипиромеллитимид (ПИ) приобретают свойство гидрофильности [4–6]. В данной работе впервые в России методом Т-теста по ASTM 1876-01 проведены исследования адгезионных свойств ПТФЭ, ПЭТФ и ПИ, модифицированных в разряде постоянного тока, в различных парных комбинациях с использованием клеев различной природы.

Материалы и методики

Объектами исследования служили пленки ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург (толщина 60 мкм), промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм и промышленная пленка ПИ марки ПМ-1 толщиной 50 мкм (Россия, ГОСТ 6–10–121–85). Перед использованием образцы обезжировали этиловым спиртом, сушили и хранили в эксикаторе.

Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно изложенным нами в работе [7]. Условия обработки в плазме были выбраны на основании проведенных ранее исследований и обеспечивали максимальную гидрофилизацию поверхности полимеров [4–6]. Образцы пленок помещали на аноде, рабочим газом служил

фильтрованный воздух, давление ~ 20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 60 с. Для пленки ПТФЭ исходное значение величины краевого угла смачивания (θ) по воде составляло 123° , тогда как после обработки в указанных выше условиях – $\theta=33^\circ$; для пленки ПЭТФ – 80 и 12° , соответственно, а для пленки ПИ – 80° до $\sim 13^\circ$, соответственно. Изначально гидрофобные поверхности пленок полимеров приобретали свойство гидрофильности.

Для проведения адгезионных испытаний была использована методика Т-теста по ASTM 1876-01 [8]. На рисунке представлена схема образца для испытаний по определению сопротивления отслаиванию клеевых соединений пленок методом Т-теста. Пленки склеивали по схеме, а затем нарезали на полоски шириной 10 мм. Испытания по определению сопротивления отслаиванию (А) проводили на разрывной машине Hounsfield Н1К со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений – усреднение по 10 тестам.

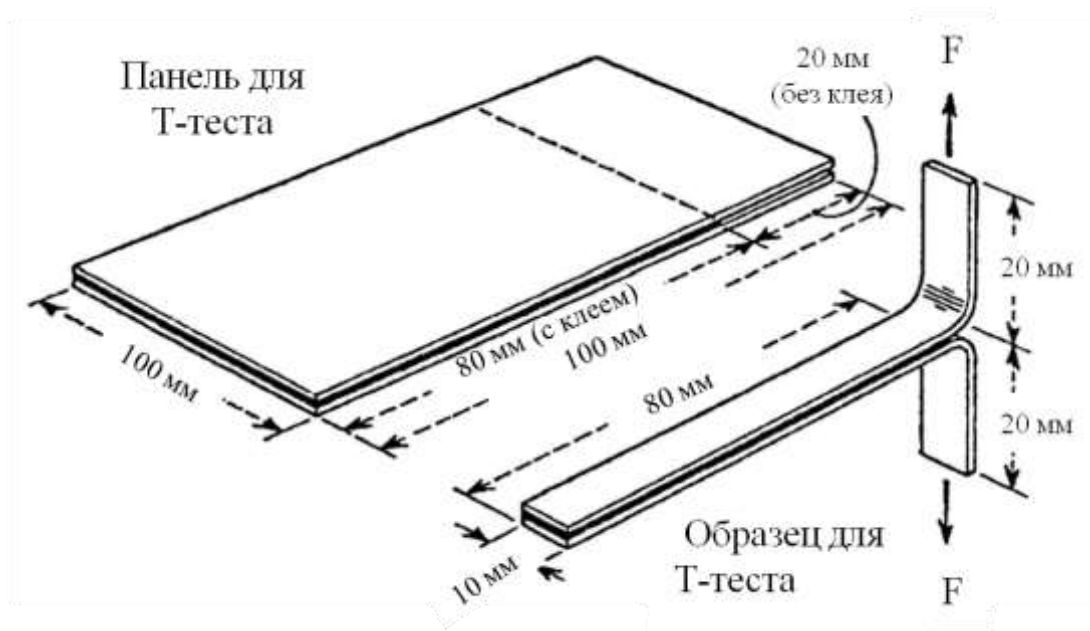


Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаиванию (А) клеевых соединений пленок методом Т-теста – панель и образец для Т-теста

В экспериментах использовали несколько типов популярных клеев:

1. Клей марки «Уран» – раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – (ПУ) наносили на склеиваемые поверхности, сушили при 90 °С в течение 5 мин, затем поверхности соединяли и выдерживали под прессом при давлении 3 кгс/см² и T=100 °С в течение 1 мин.

2. Модифицированную смолу ЭД-20 горячего отверждения смешивали с отвердителем полиэтиленполиамином, наносили на склеиваемые поверхности, соединяли их и выдерживали при T=160 °С в течение 1 час.

3. Циановый эфир (ЦЭ) – кристаллы 4,4-метилен-бис(2,6-диметил-фенил-цианата) – плавил при 120 °С, расплав наносили на склеиваемые поверхности, которые затем соединяли и выдерживали в термошкафу, постепенно повышая температуру, при следующих режимах: T=150 °С, 15 мин; T=170 °С, 15 мин; T=200 °С, 25 мин; T=230 °С, 10 мин; T=250 °С, 10 мин.

4. Сополимер этилена с винилацетатом (ЭВА) – Evathene UE654-04 (USI, Китай), после его нанесения образец для Т-теста прогревали в прессе при температуре 100 °С в течение 20 с.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний по определению сопротивления отслаиванию (*A*) клеевых соединений исходных и модифицированных в плазме пленок ПТФЭ, ПЭТФ и ПИ методом Т-теста представлены в таблице 1. Приведены данные для склеивания двух образцов каждой из пленок с использованием различных адгезивов (клеев). Видно, что для всех трех полимеров после модифицирования для всех использованных клеев различной природы наблюдается значительное увеличение значений *A*. Так, при использовании для склеивания эпоксидной смолы ЭД-20 величина *A* в зависимости от полимера возрастала в 10–20 раз. Для клея ПУ в случае ПТФЭ значения *A* увеличивались почти в 30 раз, а для ПЭТФ в 4 раза и для ПИ более чем в 1.6

раза. При склеивании клеем ЦЭ сопротивление отслаиванию для ПТФЭ возрастало в ~40 раз, а для ПИ – в 10 раз. Увеличение A в 2.5 раза было найдено для ПЭТФ с клеем ЭВА.

Таблица 1

Сопротивление отслаиванию (A) по Т-тесту стандарта ASTM 1876 для исходных и модифицированных в разряде постоянного тока пленок полимеров в контакте с различными клеями

Образец	Клей	Сопротивление отслаиванию (A), Н/м	
		Исходный образец	Обработанный в плазме
ПТФЭ/ПТФЭ	ПУ	10 ± 1	290 ± 26
	ЭД-20	10 ± 1	160 ± 19
	ЦЭ	5 ± 0.5	190 ± 14
ПИ/ПИ	ПУ	1360 ± 120	2260 ± 190
	ЭД-20	15 ± 1.2	170 ± 23
	ЦЭ	10 ± 1	100 ± 7
ПЭТФ/ПЭТФ	ПУ	139±14	566±45
	ЭД-20	10±1	231±20
	ЭВА	197±15	533±47

В таблице 2 приведены данные по величине сопротивления отслаиванию, полученные при склеивании пар полимеров различной природы с использованием различных клеев. Видно, что во всех комбинациях полимеров и клеев наблюдается существенный рост величины A . В зависимости от пары полимеров и вида клея это увеличение может составлять от более 2 раз до почти 30 раз.

В работах [4–6] с помощью методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) были проведены исследования поверхности модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПТФЭ, ПЭТФ и ПИ. Было показано, что воздействие плазмы в атмосфере рабочего газа–воздуха на пленки ПТФЭ приводит к уменьшению содержания атомов фтора и образованию полярных кислородсодержащих групп различного строения [4], а для пленок ПЭТФ к увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности [5].

Таблица 2

Сопротивление отслаиванию (А) по Т-тесту ASTM 1876 для исходных и модифицированных в плазме пленок в контакте с различными полимерами и клеями

Образец	Клей	Сопротивление отслаивания (А), Н/м	
		Исходный образец	Обработан в плазме
ПТФЭ/ПИ	ПУ	10 ± 1	300 ± 27
ПТФЭ/ПЭТФ		10 ± 1	280 ± 24
ПТФЭ/СВМПЭ*		10 ± 1	280 ± 24
ПЭТФ/ПИ		142±13	550±47
ПЭТФ/СВМПЭ		22±2	470±30
ПЭТФ/ПИ	ЭД-20	10±1	261±21
ПЭТФ/ПТФЭ		10±1	160±19
ПЭТФ/СВМПЭ		28±3	283±25
ПЭТФ/ПИ	ЭВА	205±16	610±51
ПЭТФ/ПТФЭ		10±1	233±16
ПЭТФ/СВМПЭ		20±2	461±32

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен, пленка толщиной 50 мкм, для пары СВМПЭ/ СВМПЭ без обработки с клеем ПУ $A=12\pm1$ Н/м, а после модифицирования 470 ± 30 Н/м.

Для ПИ обработка в разряде приводила к заметному увеличению содержания на поверхности пленки NH– и COOH–групп, по-видимому, за счет частичной расциклизации имидных циклов [6]. По-видимому, кислородсодержащие группы, образующиеся на поверхности полимеров, взаимодействуют с активными группами адгезивов, что и приводит к существенному увеличению адгезии. Методом АСМ было показано, что после воздействия разряда наблюдается заметное увеличение шероховатости поверхности модифицированных пленок, что также способствует росту их адгезионных характеристик [4–6].

Выводы и рекомендации

Представленные результаты свидетельствуют, что модифицирование поверхности таких полимеров, как ПТФЭ, ПЭТФ, ПИ и СВМПЭ в разряде постоянного тока позволяет многократно увеличить их адгезионные свойства при склеивании с помощью адгезивов (клеев) различной природы. Показано, что обработка в плазме действительно является эффективным способом повышения адгезии полимерных материалов и может найти широкое использование в промышленности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Cvelbar U. White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles / U.Cvelbar, J. Walsh, M. Černák, H.W. de Vries // Plasma Proc. Polym. – 2019. V.16. № 1 – 1700228.
2. Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields / Eds. S. Thomas, M. Mozetič, U. Cvelbar, P. Spatenka, K.M. Praveen – Amsterdam : Elsevier, 2019 – 494 p.
3. Weltmann K.-D. The future for plasma science and technology / K.-D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D.Uhrlandt, M. Šimek // Plasma Proc. Polym.– 2019. V. 16. № 1 – 1800118.
4. Гильман А.Б. Модификация свойств и структуры поверхности пленок полифторолефинов под действием разряда постоянного тока / А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева (Рос. Хим. ж.) – 2013. Т. 57. № 3 – С. 99–107.
5. Пискарев М.С. Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на свойства поверхности, химическую структуру и морфологию пленок полиэтилентерефталата / М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, А.К. Гатин, А.И.

Гайдар, Т.С. Куркин, А.А. Кузнецов. // Химия высоких энергий – 2019. V. 57.
№ 1 – Р. 64–70.

6. Пискарев М.С. Адгезионные свойства пленок полипиромеллитимида, модифицированных в разряде постоянного тока / М. С. Пискарев, А. Б. Гильман, А. С. Кечекьян, А. А. Кузнецов // Клеи, герметики, технологии – 2018. №1– С. 16–19.

7. Demina T.S. DC discharge plasma modification of chitosan films: an effect of chitosan chemical structure / T.S. Demina, M.G. Drozdova, M.Y. Yablokov, A.I. Gaidar, A.B. Gilman, D.S. Zaytseva-Zotova, E.A. Markvicheva, T.A. Akopova, A.N. Zelenetskii // Plasma Proc. Polym. – 2015. V. 12. № 8. P. 710–718.

8. ASTM 1876-2001 // Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).

УДК 669-1; 621.791.92

Восстановление торца пера компрессорной лопатки методом лазерной порошковой наплавки

Шамов Д.С.¹; Иванов А.М.¹; Старков Д.А.¹

shamov-ds@avid.ru;

ivanov-am@avid.ru;

starkov-da@avid.ru

¹*Акционерное общество «Объединенная двигателестроительная корпорация
– Авиадвигатель» (АО «ОДК–Авиадвигатель»)*

Аннотация:

На сегодняшний день существует проблема износа торца пера рабочих лопаток в процессе эксплуатации компрессора высокого давления (КВД) газотурбинных установок. Разработана технология ремонта торца лопатки методом лазерной порошковой наплавки (LMD).

Ключевые слова:

лазерная порошковая наплавка, ремонт, лопатка, компрессор высокого давления.

Введение

Износ торца пера рабочих лопаток в процессе эксплуатации компрессора высокого давления (КВД) газотурбинных установок приводит к увеличению радиального зазора, нарушению расчетной формы проточной части компрессора, что сопровождается падением его КПД, увеличением удельного расхода топлива и температуры газа перед турбиной [1]. Основным методом ремонта используемый для восстановления длины пера рабочих лопаток – холодное вальцевание. Данный метод имеет ряд особенностей, таких как невозможность достигнуть сохранения усталостных характеристик лопатки, ограниченное количество проходов торца пера лопаток через валки. После второго вальцевания ремонтировать лопатки данным методом не представляется возможным в связи с критичным утончением пера.

Разработана технология ремонта после второй вальцовки торца лопатки методом лазерной порошковой наплавки (LMD). Использование метода LMD обусловлено локальностью воздействия, что приводит к снижению короблений деталей и уменьшению зоны термического влияния [2].

Методика проведения исследований

Восстановительный ремонт образцов имитаторов компрессорных лопаток (лопатки) производился на обрабатывающем центре TruLaser Cell 7020 фирмы TRUMPF (Германия). Наплавка торца пера лопаток из материала марки ЭИ787-ВД производилась присадочным порошком ЭП648-ВИ. Перед проведением наплавки присадочный порошок просушивался на печи в атмосфере воздуха при температуре 180...200 °С в течение 2 часов. Лазерная наплавка LMD проводилась в среде аргона (ГОСТ 10157-79). Подача порошка проводилась в среде гелия (ТУ 51-940-80). Схематичное изображение процесса наплавки изображено на рисунке 1.

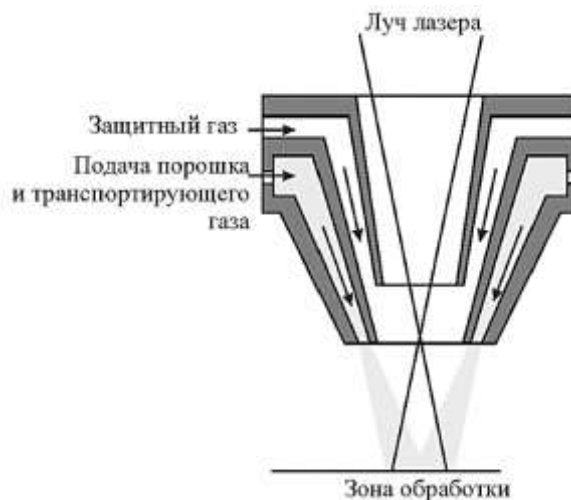


Рис. 1 – Процесс лазерной порошковой наплавки

После наплавки производились металлографические исследования шлифов на оптическом микроскопе Observer D1m фирмы Carl Zeiss (Германия) в продольных и поперечных сечениях. Измерения пористости производились с помощью программы ThixometPro. Перед усталостными испытаниями лопатки механически обработаны. Согласно действующим техническим документами предприятия лопатки признаны годными после прохождения специальных видов контроля: ЛЮМ1-ОВ и рентгенография. Усталостные испытания лопаток выполнены на воздушно-пульсирующем стенде ВПС-35 при колебаниях с симметричным циклом напряжений. База испытаний 20×10^6 циклов.

Результаты исследования

Снимки в продольном и поперечном сечениях (рисунок 2) полученные на оптическом микроскопе показывают однородность наплавленной структуры, отсутствие трещин и несплавлений. Объемная доля пор в материале наплавки составила 0,9% с максимальными размерами пор 60 мкм.



Поперечное сечение



Продольное сечение

Рис. 2 – Снимки микрошлифа наплавленных слоев

Результаты усталостных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний

Номер, п/п	Напряжение, кгс/мм ²	Число наработанных циклов ×10 ⁶	Частота, Гц	Примечание
1	44	7,6	13550	Разрушилась
2	44	3,3	13580	Разрушилась
3	44	1,3	13650	Разрушилась
4	42	20,00	13500	
5	42	15,6	13680	Разрушилась
6	42	5,7	13710	Разрушилась
7	42	3,5	13585	Разрушилась
8	40	20,00	13510	
9	40	20,00	13665	
10	40	20,00	13440	
11	40	16,3	13620	Разрушилась
12	40	11,2	13545	Разрушилась
13	40	8,2	13210	Разрушилась
14	38	20,00	13580	
15	38	20,00	13670	
16	38	20,00	13630	
17	38	20,00	13660	
18	38	20,00	13600	
19	38	20,00	13555	

Рабочие лопатки, отремонтированные методом лазерной порошковой наплавки, имеют предел выносливости по высокочастотной форме колебаний: $\sigma_{-1} = 38 \text{ кгс/мм}^2$, что соответствует пределу выносливости вновь изготовленной лопатки.

Выводы

1. Исследованы образцы имитаторы компрессорных лопаток, отремонтированные методом лазерной порошковой наплавки присадочным порошком ЭП648-ВИ. Металлографические исследования показали отсутствие трещин и несплавлений в наплавленных слоях. Усталостные испытания выявили предел прочности $\sigma_{-1} = 38 \text{ кгс/мм}^2$.

2. Рассмотрен восстановительный ремонт торца пера рабочих лопаток КВД методом лазерной порошковой наплавке на обрабатывающем центре TruLaser Cell 7020 присадочным порошком ЭП648-ВИ. Произведены металлографические исследования лопаток после наплавки, результаты показали отсутствие трещин и несплавлений в наплавленных слоях. Произведены усталостные испытания восстановленных лопаток, показавшие предел прочности $\sigma_{-1} = 38 \text{ кгс/мм}^2$.

Литература

1. Иноземцев А.А. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок / А.А. Иноземцев, Н.А. Нихамкин, В.Л. Сандрацкий. – М.: Машиностроение, 2008. – Т.2. – С. 24–28.

2. Ермолаев А.С. Лазерные технологии и процессы при изготовлении и ремонте деталей газотурбинного двигателя / А.С. Ермолаев, А.М. Иванов, С.А. Василенко // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2013. - №35. – С. 49–63.

УДК 539.24

**Деградация поверхности и влагоперенос
в углепластике ВКУ-38ТР при тепловом старении**

Старцев В.О.¹, д.т.н.; Валева Е.О.¹, к.т.н.

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

Аннотация:

Методами термогравиметрии, анализа 3D изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма теплового старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур в углепластике ВКУ-38ТР. Доказано, что поверхностный слой углепластика за 200 часов теплового старения при 330°C разрушает в большей степени, чем за 1000 часов выдержки при 300°C. Высота рельефа поверхности возрастает от 1,2 мкм до 2,2 мкм и 7,3 мкм, соответственно. Термоокислительная разрушение поверхности углепластика ВКУ-38ТР является доминирующей причиной уменьшения его пределов прочности при статическом изгибе и межслойном сдвиге.

Ключевые слова:

тепловое старение, углепластик, рельеф поверхности, термоокислительная разрушение, прочность, влагосодержание, коэффициент диффузии влаги.

Введение

К числу важных инновационных разработок ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года является создание углепластиков (УП) для термонагруженных узлов и агрегатов газотурбинных двигателей (спрямляющие лопатки, лопатки высокоскоростной ступени компрессора, воздухозаборник, входное устройство сепаратора) и размеростабильных конструктивных элементов (обтекатель, носок крыла, элероны, киль), работающих при температурах, превышающих 300 °С [1–5]. Для этих целей разработан УП марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего ВСН-31, которое после расплавления образует низковязкую подвижную жидкость и перерабатывается в пластики безавтоклавным методом [2–4].

Под воздействием факторов внешней среды происходит старение УП, проявляющееся в необратимых изменениях его структуры и свойств [6]. Если доминирующим фактором воздействия является температура, то для определения работоспособности УП изучаются кинетика и механизм теплового старения. Для этого производят выдержку образцов материалов при температурах эксплуатации с контролем потерь массы, измерением показателей свойств и исследованием физико-химических превращений структурно-чувствительными физическими методами [7–13].

Ранее в [14,15] была изучена стойкость ВКУ-38ТР к воздействию высоких температур. Было показано, что данный УП способен сохранять упруго-прочностные свойства до 1000 часов при температуре 300 °С и 200 часов при температуре 330 °С.

Целью данной работы является исследование механизма термического старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур на ВКУ-38ТР с учетом полученных ранее данных об изменении прочностных показателей этого материала [14,15], с помощью методов

термогравиметрии [8], анализа 3D изображений рельефа поверхности [10–13] и кинетики влагопереноса [16–18].

Материалы и методы

Исследовали конструкционный углепластик марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31, которое представляет собой смесь порошкообразных продуктов — тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4'-(м-фенилендиокси)дифталонитрила и аминного отвердителя, и равнопрочной ткани УТ-900И (ТУ 1916-001-45680943-10) [2,14,15]. Углепластик изготавливали в виде плит по технологии поперечной вакуумной пропитки сухого пакета ткани расплавом связующего с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с конечной температурой формования $(300\pm 5)^\circ\text{C}$ и последующей термообработкой при температуре $(350\pm 5)^\circ\text{C}$. Плотность углепластика ВКУ-38ТР составляет 1570 ± 10 кг/м³, содержание матрицы в исследуемом углепластике составляет 30–36% масс [2–5].

Тепловое старение образцов УП проводили при температурах $300\pm 2^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение 1000 часов и $330\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 200 часов.

Необратимые структурные и химические превращения в материале после старения исследовали методом кинетики влагопереноса аналогично [6–8]. Для исследования сорбции влаги из плит углепластика ВКУ-38ТР подготовили серию образцов размерами $50\times 50\times 2$ мм. Перед началом испытаний образцы кондиционировали в течение 88 часов при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50\pm 5\%$ в условиях, исключающих воздействие света (ГОСТ 12423). После кондиционирования образцы в держателях, выполненных из нержавеющей стали и обеспечивающих равномерную циркуляцию влажного воздуха, помещали в испытательную камеру с температурой $60\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажностью $85\pm 3\%$ в течение 64 суток. При экспонировании образцы периодически извлекали, удаляли с поверхности влагу с помощью фильтровальной бумаги и

производили контроль массы на аналитических весах с ценой деления 0,0001 г, класс точности I (ГОСТ Р 53228).

Влагоперенос в УП моделировали вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями аналогично [16-18]. Для каждого образца определяли предельное влагосодержание M_0 и коэффициент диффузии D . Примеры аналогичного моделирования показателей влагопереноса представлены в работах [6–8,13,16–18].

Для оценки рельефа поверхности исследуемого материала использовали лазерный сканирующий микроскоп, позволяющий за одно сканирование получить трехмерную матрицу значений высоты поверхности исследуемой области $M[i,j]$, где $i=1,2,\dots,768$, $j=1,2,\dots,1024$. Размер сканируемой области, а также шаг сканирования между точками матрицы определяется выбранным объективом. Максимальное разрешение составляет 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении. Методика вычисления показателей профиля поверхности и распределения высоты неоднородностей образцов УП рассмотрена в [11,12].

Результаты и обсуждение

По результатам термогравиметрического анализа установлено [2], что температура начала деструкции отвержденного связующего ВСН-31 составляет 520 °С как в окислительной, так и в инертной средах. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в обоих случаях выявлен экзотермический максимум при 520–530 °С [2]. Поэтому при однократном температурном нагреве основные процессы деструкции ВСН-31 происходят без участия кислорода воздуха.

В случае продолжительной высокотемпературной выдержки в воздухе термоокислительная деструкция имеет ярко выраженный характер. На рис. 1 показаны кинетические кривые изменения массы для образцов УП при воздействии температур 350 °С, 375 °С и 400 °С [15]. Видно, что данный углепластик, термообработанный в инертной среде, имеет меньшие значения

величины потери массы за один и тот же промежуток времени и меньшую скорость ее потери, и, следовательно, более устойчив к воздействию высоких температур.

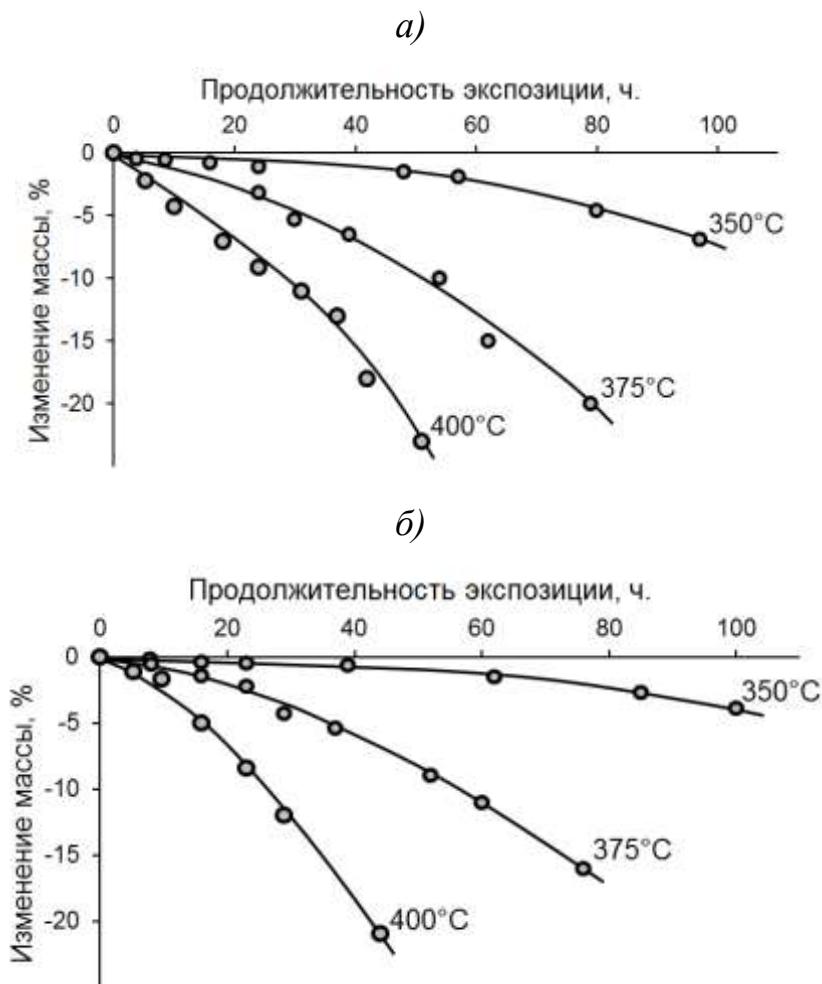


Рис. 1 – потеря массы образцов углепластика ВКУ-38ТР, подвергнутого термической обработке на воздухе (а) и в инертной среде (б)

Для расчета кажущейся энергии активации процесса теплового использована экспоненциальная зависимость Аррениуса, характерная для активационных процессов, имеющая вид

$$E_i = R \frac{T_j T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j} \ln \frac{\tau_{T_j}}{\tau_{T_{j+1}}} \quad (1)$$

где T_j, T_{j+1} — температуры испытаний, K ; $j=1,2, \dots, (n-1)$; τ_{T_j} и $\tau_{T_{j+1}}$ — продолжительность испытаний до достижения соответствующего значения

показателя X_i при температурах T_j и T_{j+1} , E_i — кажущаяся энергия активации (кДж/моль), характеризующая скорость процесса старения.

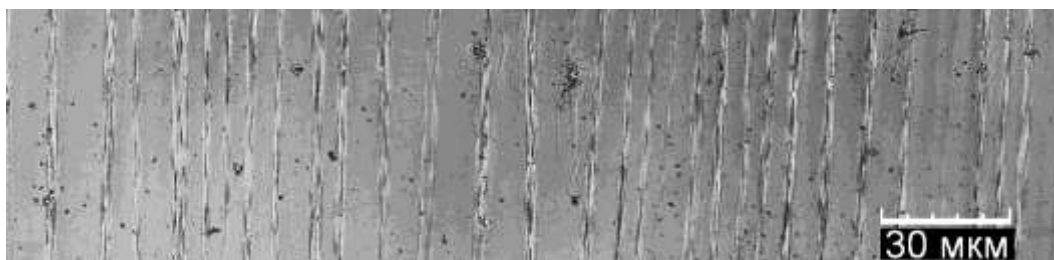
Критерием корректности использования соотношения (1) для ускоренных испытаний является совпадение или незначительное отклонение значений E_i для любых пар температур испытаний T_j и T_{j+1} . В этом случае продолжительность испытаний до достижения определенного заданного значения потери массы при любой температуре испытания рассчитывают по формуле

$$\ln \tau_{T_j} = \frac{E_i(T_{j+1} - T_j)}{RT_j T_{j+1}} + \ln \tau_{T_{j+1}} \quad (2)$$

Обработка проведенных измерений показала, что при температурах испытаний от 300 °С до 400 °С вычисленные по формуле (1) значения E_i отличаются по абсолютной величине не более, чем на 10-12%, что позволило определить значение $E_i = 47,8$ кДж/моль. Установлено, что экспериментально полученные кинетические кривые изменения массы образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса, вследствие чего процесс теплового старения может рассматриваться как имеющий активационную природу.

Микрофотографии поверхности образцов углепластика в исходном состоянии и после старения при температуре 300 °С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 часов представлены на рис. 2.

а)



б)



в)



Рис. 2 – Микрофотографии поверхности образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии (а), и после теплового старения при температуре 300 °С в течение 1000 часов (б) и при температуре 330 °С в течение 200 часов

Изменение внешнего вида поверхности характерно для полимерных композиционных материалов (ПКМ), подвергнутых окислительной деструкции под воздействием агрессивных факторов внешней среды, которые наблюдались, например, в работах [6, 7, 9–13, 17, 18]. Видно, что в исходном состоянии волокна плотно и равномерно расположены на поверхности и скрыты слоем полимерной матрицы. После длительной выдержки при повышенных рабочих температурах поверхностный слой матрицы разрушается, и рельеф поверхности становится отчетливо выраженным.

Был проведен анализ полученных изображений поверхности и построены профили поверхности и распределения высот неоднородностей образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после теплового старения при температуре 300°С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 часов, рассчитанные по методике [11, 12] аналогично [6, 7] (рис. 3).

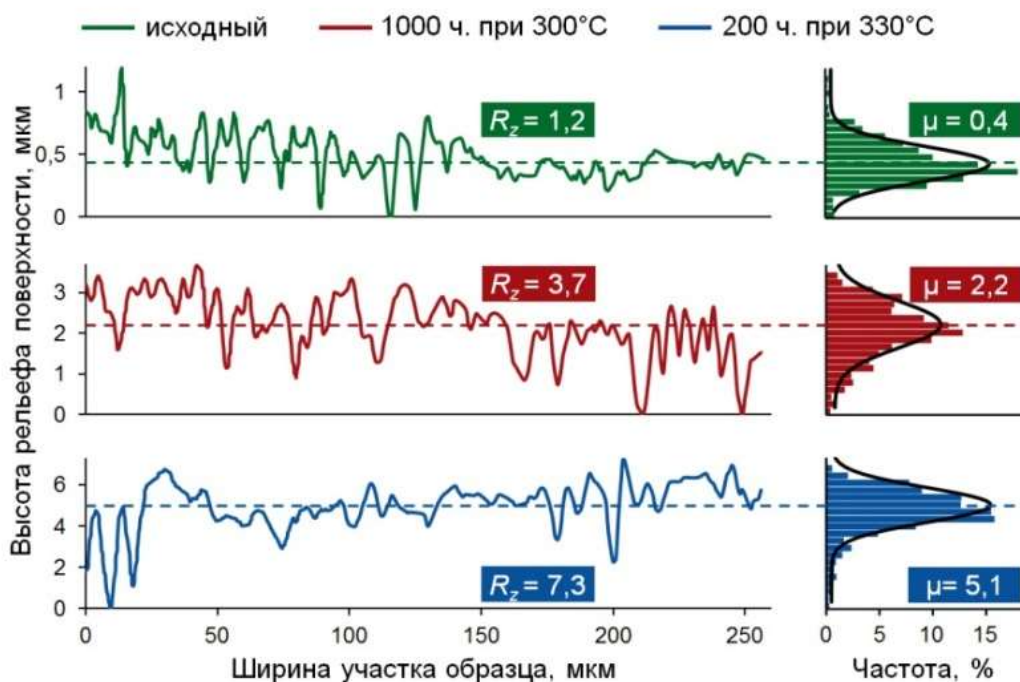


Рис. 3 – профили поверхности и распределение высот неоднородностей образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после теплового старения при температуре 300 °С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 часов

Результаты этих профилометрических исследований показывают, что поверхностный слой УП за 200 часов теплового старения при 330 °С деструктирует в большей степени, чем за 1000 часов выдержки при 300 °С. Высота рельефа поверхности возрастает от 1,2 мкм до 3,7 мкм и 7,3 мкм, соответственно. При этом подтверждается предположение, что изменение массы УП обусловлены уносом полимерной матрицы в поверхностном слое при термоокислительной деструкции.

Изменение величины высоты рельефа поверхности (поверхностного слоя полимерной матрицы) от потери массы углепластика в первом приближении можно описать линейной зависимостью (рис. 4).

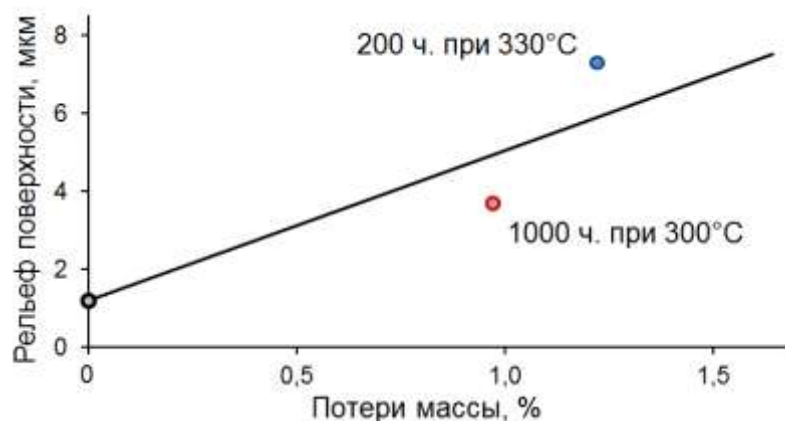


Рис. 4 – взаимосвязь высоты рельефа поверхности и потерь массы углепластика ВКУ38-ТР после 1000 часов теплового старения при 300 °С и 200 часов при 330 °С

Далее для оценки изменения влагопереноса в состаренных образцах ВКУ-38ТР были проведены термовлажностные испытания в исходном состоянии и после теплового старения и построена кинетика относительного изменения массы образцов, представленная на рис. 5.

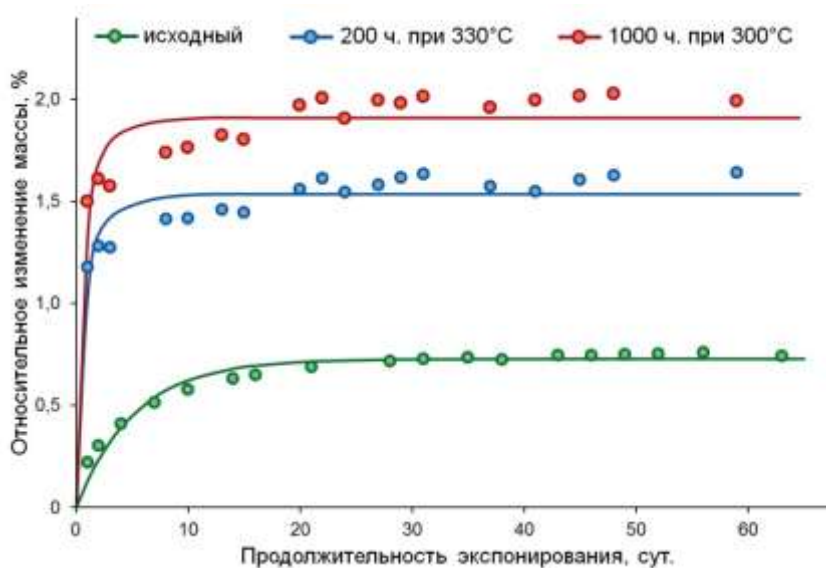


Рис. 5 – Кинетика относительного изменения массы образцов ВКУ-38ТР при термовлажностных испытаниях в исходном состоянии и после теплового старения;

точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель Фика [6]

Значения коэффициентов диффузии и предельного влагосодержания, рассчитанные аналогично [6–8, 16–18], приведены на рис. 6.

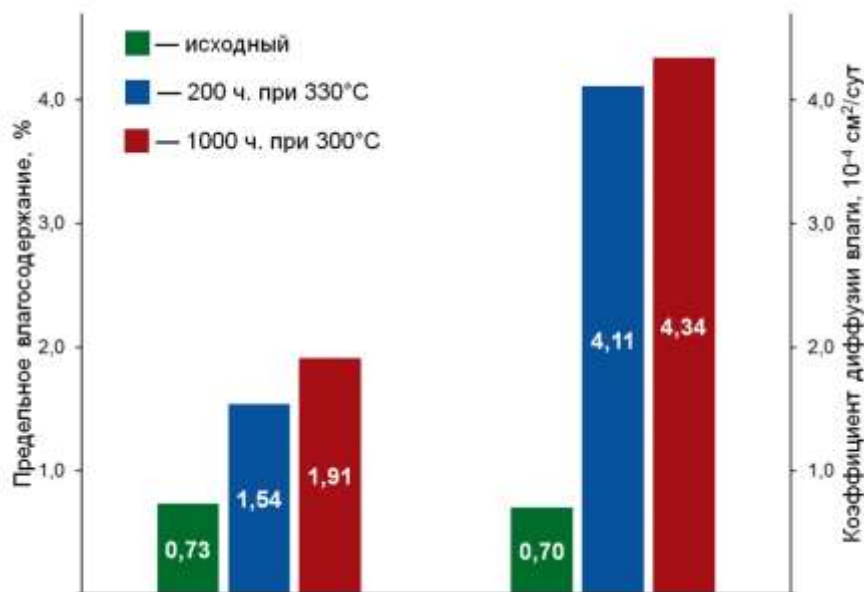


Рис. 6 – значения предельного влагосодержания и коэффициентов диффузии влаги образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после теплового старения

Выполненные расчеты подтверждают закономерность, рассмотренную для ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях [6–10, 17–21] или в условиях открытого космоса [22–24]: предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии влаги увеличиваются по мере деструкции поверхности ПКМ. Эта закономерность представлена на рис. 7, который устанавливает линейную связь потерь массы при термоокислительной деструкции поверхности ВКУ-38ТР и его предельным влагонасыщением вне зависимости от температуры термического старения.

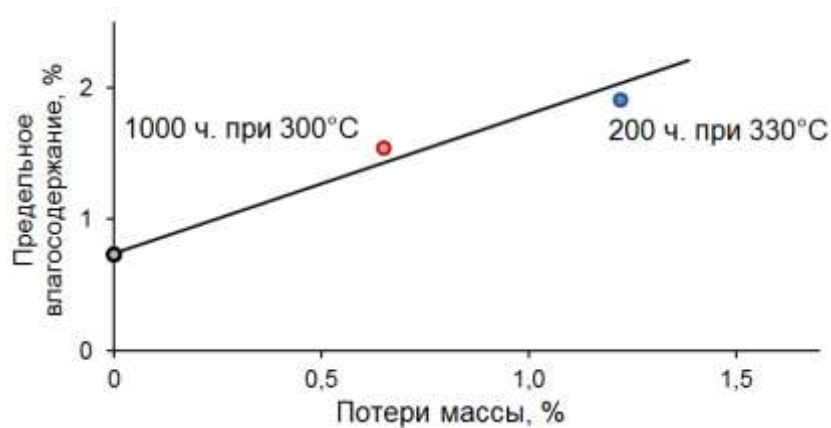


Рис. 7 – взаимосвязь предельного влагонасыщения и потерь массы углепластика ВКУ-38ТР после 1000 часов теплового старения при 300°C и 200 часов при 330 °C

В работах [15, 25] было показано, что для образцов углепластика после длительного увлажнения в стационарном режиме при температуре 60 °С и относительной влажности 85% в течение 1 месяца предел прочности при изгибе при температуре 300 °С снижается не более 12% относительно образцов в исходном неувлажненном состоянии.

После наработки теплового ресурса при 300 °С в течение 1000 ч и последующего увлажнения значения равновесного влагопоглощения увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с образцами, не подвергнутых тепловому старению. Таким образом, с увеличением влагопоглощения и ростом дефектности поверхности материала, можно ожидать более существенное изменение свойств материалов не только за счет теплового старения, но и за счет последующего влияния влажности.

Несмотря на то, что главным фактором эксплуатации термостойких ПКМ является воздействие повышенной рабочей температуры, было выявлено значительная деградация поверхности материала (увеличение высоты рельефа поверхности с 1,2 мкм до 3,7 мкм и 7,3 мкм в зависимости от температуры старения) в процессе наработки теплового ресурса, что приводит к существенному увеличению коэффициентов диффузии влаги и увеличению сорбционной способности материала. Таким образом, влияние сорбированной влаги в процессе эксплуатации изделий из ПКМ с рабочими температурами выше 250 °С является актуальным вопросом и требует дальнейшего исследования.

Заключение

1. Методами термогравиметрии, анализа 3D изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма теплового старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур на углепластик ВКУ-38ТР.

2. Профилометрическими исследованиями доказано, что поверхностный слой углепластика ВКУ-38ТР за 200 часов теплового

старения при 330 °С деструктирует в большей степени, чем за 1000 часов выдержки при 300 °С. Высота рельефа поверхности возрастает от 1,2 мкм до 3,7 мкм и 7,3 мкм, соответственно. При этом выявлено, что потери массы ВКУ-38ТР обусловлены термоокислительной деструкцией фталонитрильной матрицы в поверхностном слое.

3. Показано существенное влияние термостарения на влагопоглощение. Экспонирование образцов ВКУ-38ТР при 300 °С и 330 °С приводит к увеличению его предельного влагосодержания в 2,1 и 2,6 раза, а коэффициента диффузии влаги в 5,9 и 6,2 раза.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта №18-29-18029.*

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. С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 37–42.
3. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 349–367.
4. Гуляев И.Н., Железняк В.Г., Зеленина И.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Полимерное связующее и препрег на его основе // Патент РФ №2510408. 2014. Бюл. №9.

5. Гуляев И.Н. Опыт ВИАМ в разработке высокотемпературных ПКМ // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 29 нояб. 2018 г.). М.: ФГУП ВИАМ, 2018. С. 27–36.

6. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2018. 308 с.

7. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2018. № 9. С. 71–82.

8. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // Перспективные материалы. 2004. № 1. С. 20–26.

9. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16.

10. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21.

11. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 1. Российские и зарубежные стандарты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 6. С. 32–38.

12. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 2.

Полимеры, полимерные композиционные материалы и алюминиевые сплавы
// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 7. С. 24–29.

13. Startsev V.O., Lebedev M.P., Molokov M. V., Nizin D.R. The Gradient of Dynamic Mechanical Characteristics across the Thickness of Epoxy Polymers during Environmental Exposure // Polymer Science, Series D. 2019. Т. 12, № 4. С. 381–391.

14. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2016. № 2. С. 64–71.

15. Валедин Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2018. 130 с.

16. Старцев В.О., Гуляев И.Н., Павловский К.А., Улькин М.Ю. Влияние масштабного фактора на влагоперенос в углепластике // Материаловедение. 2017. № 8. С. 39–46.

17. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // Doklady Physical Chemistry. 2014. Т. 456, № 1. С. 77–81.

18. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2014. № 7. С. Ст. 09.

19. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58.

20. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического

воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.

21. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Т. 30, № 2. С. 190–194.

22. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В., Насонов А.Д., Скурыдин Ю.Г., Коваленко А.А.Н.Е.Ф. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // В сборнике: Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред Труды Всероссийской научно-технической конференции. Под редакцией О.В. Старцева, Ю.Г. Ворова. 1997. С. 32–39.

23. Issouпов V.V., Krotov A.S., Startsev O.V., Nikishin E.F., Viel-Inguimbert V., Dinguirard M., Lacabanne C. Moisture diffusion properties of carbon/epoxy and glass/epoxy composite materials after exposure to low earth orbit space environment // *Water Transport in Synthetic Polymers*. New York, 2003. С. 179–189.

24. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 11. С. 2–16.

25. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валевин Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // *Конструкции из композиционных материалов* 2015, №3(139). С. 55–61.

УДК 666.9-16

**Исследование процессов фазообразования и формирования структуры
при синтезе золь-гель методом стронцийалюмосиликатной
стеклокерамики, модифицированной
тугоплавким оксидом циркония**

Чайникова А.С.¹, к.т.н.; Щеголева Н.Е.¹, к.т.н.;

Ковалева В.С.¹; Беляченков И.О.¹; Журавлева П.Л.¹;

Житнюк С.В.¹, к.т.н.; Гращенков Д.В.¹, к.т.н.

anna-chanikova@mail.ru

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

Аннотация:

Золь-гель методом синтезирована стронцийалюмосиликатная стеклокерамика, модифицированная добавкой оксида циркония в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия. Показано, что введение тугоплавкого оксида интенсифицирует спекание стеклокерамики, приводит к снижению температуры начала кристаллизации гелей и повышению критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) стеклокерамики более, чем в 2 раза. Установлено, что увеличение значение K_{IC} при введении ZrO_2 реализуется за счет действия механизма трансформационного упрочнения. При этом показано, что введение стабилизирующего оксида иттрия затрудняет мартенситный переход тетрагональной формы ZrO_2 в моноклинную.

Ключевые слова:

композиционные материалы, Sr-анортит, стеклокерамика, золь-гель.

Создание авиационной техники нового поколения невозможно без применения новых высокотемпературных стеклокерамических материалов для изготовления элементов конструкций, эксплуатирующихся при воздействии высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Большой интерес с этой точки зрения представляет стронцийалюмосиликатная стеклокерамика доминирующей кристаллической фазой в которой является моноклинный стронциевый анортит ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), характеризующийся уникальным сочетанием высокой температуры плавления ($1650\text{ }^\circ\text{C}$), достаточно низкого значения ТКЛР – $(26-48)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ и малого веса (низкой плотности $3,08\text{ г/см}^3$) [1, 2]. Однако низкая трещиностойкость (критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{\text{IC}} < 2,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) существенно ограничивает применение данных материалов. Возможным способом решения этой проблемы является модифицирование стронцийалюмосиликатной стеклокерамики различными армирующими тугоплавкими наполнителями, большой интерес среди которых представляют частицы оксида циркония.

Уникальность ZrO_2 заключается в его способности осуществлять локальный мартенситный фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу под действием растягивающих напряжений в области микроконцентраторов (микротрещин, пор и др.). Локальный фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхности трещин. В результате существующие или вновь образовавшиеся микротрещины становятся стабильными при сохранении уровня внешней нагрузки. Данный эффект получил название трансформационного упрочнения и был продемонстрирован на примере различных оксидных керамических и стеклокерамических материалов [3–5].

Анализ литературных данных показал, что одним из перспективных способов получения композиционных материалов на основе алюмосиликатной стеклокерамики, является золь-гель метод [6]. Данный метод позволяет

обеспечить равномерное распределение компонентов на молекулярном уровне и может способствовать формированию армирующих частиц ZrO_2 , распределенных в объеме матрицы стеклокерамики, непосредственно в процессе синтеза материала, то есть «in-situ». Достигнутая таким образом высокая однородность микроструктуры обеспечивает достижение повышенных значений физико-механических свойств СККМ.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процессов фазообразования и формирования структуры при синтезе золь-гель методом стронцийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной тугоплавким оксидом циркония.

Для синтеза стеклокерамики использовали составы, соответствующие стехиометрическому составу стронциевого анортита $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (SAS) с добавками ZrO_2 в количестве 10 масс.% в присутствии стабилизирующего оксида иттрия (в количестве 3% от молярного содержания ZrO_2) и без него.

Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов. Образование золя с последующим переходом в гель происходило на воздухе при комнатной температуре. Полученные гели подвергали сушке.

Изучение процессов фазообразования, протекающих при высокотемпературной обработке высушенных гелей, проводили путем сопоставления данных их ДСК/ТГ и рентгено-фазового анализа. Было установлено, что при термообработке высушенных гелей вплоть до температур порядка $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит удаление из них кристаллогидратной воды и изопропилового спирта, а также разложение неорганических прекурсоров – нитратов, используемых при синтезе, что сопровождается значительными потерями массы. Кристаллизация гелей начинается в интервале температур $980\text{--}1010\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается выделением силикатов стронция с последующим их переходом в гексагональный, а за тем в моноклинный стронциевый анортит при температуре порядка $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Установлено, что повышение содержания оксида циркония способствует снижению температуры начала кристаллизации гелей. Введение стабилизирующего оксида иттрия приводит к снижению температуры фазового перехода гексагональной формы анортита в моноклинную.

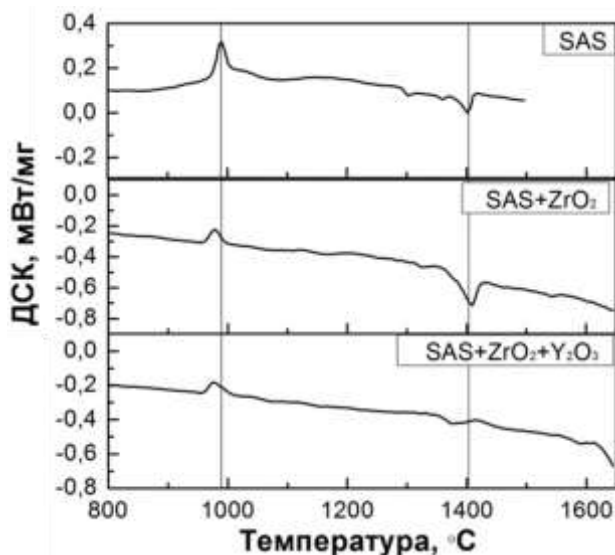


Рис. 1 – Результаты ДСК/ТГ кальцинированных порошков

По результатам проведенного анализа высушенные гели подвергали кальцинации и высокотемпературной обработке до образования фазы моноклинного стронциевого анортита. Полученные стеклокерамические порошки измельчали до достижения среднего размера частиц 3 мкм и подвергали полусухому холодному прессованию.

Изучение процесса спекания стеклокерамики проводили путем исследования кривых непрерывной линейной усадки образцов и ее скорости в процессе неизотермической высокотемпературной обработки до 1600 °С. Было установлено, что интенсивное спекание образцов начинается при температурах порядка 1300 °С и достигает максимальной скорости в интервале 1500–1600 °С. Установлено, что с введением оксида циркония наблюдается снижение общей усадки образцов, достигаемой при температуре 1600 °С, однако максимальная скорость уплотнения увеличивается. Введение стабилизирующего оксида иттрия способствует усилению данного эффекта.

Основываясь на данных высокотемпературной дилатометрии, был

осуществлен обжиг образцов с изотермической выдержкой при температуре 1550 °С и изучена их открытая пористость, микроструктура, фазовый состав и трещиностойкость. Установлено, что обжиг при 1550 °С позволяет получить образцы, характеризующиеся открытой пористостью менее 1%. При этом с введением оксидов циркония и иттрия пористость стеклокерамики уменьшается, что свидетельствует об интенсификации процесса спекания.

Изучение сколов образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что все синтезированные материалы характеризуются однородной микроструктурой с наличием зерен оксида циркония с размерами на уровне единиц микрометра, распределенных в стеклокерамической матрице. В образцах присутствует незначительное количество пор с размерами порядка 1–5 мкм.

На рисунке 2 представлена характерная микроструктура модифицированной стеклокерамики на примере образцов, содержащих оксид циркония в сочетании с оксидом иттрия. Было установлено, что применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение частиц ZrO_2 в объеме стеклокерамики. Оксид иттрия при этом сконцентрирован вблизи оксида циркония, что свидетельствует о его действии как стабилизатора тетрагональной формы ZrO_2 .

Изучение полученных образцов методом РФА показало, что преобладающей фазой в них является моноклинный стронциевый анортит ($m\text{-SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Независимо от наличия оксида иттрия, ZrO_2 присутствует в образцах преимущественно в тетрагональной форме ($t\text{-ZrO}_2$). Моноклинная фаза оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) содержится во всех образцах в незначительном количестве. Это свидетельствует о том, что окружение стеклокерамической матрицей, так же как и введение оксида иттрия, способствует стабилизации $t\text{-ZrO}_2$.

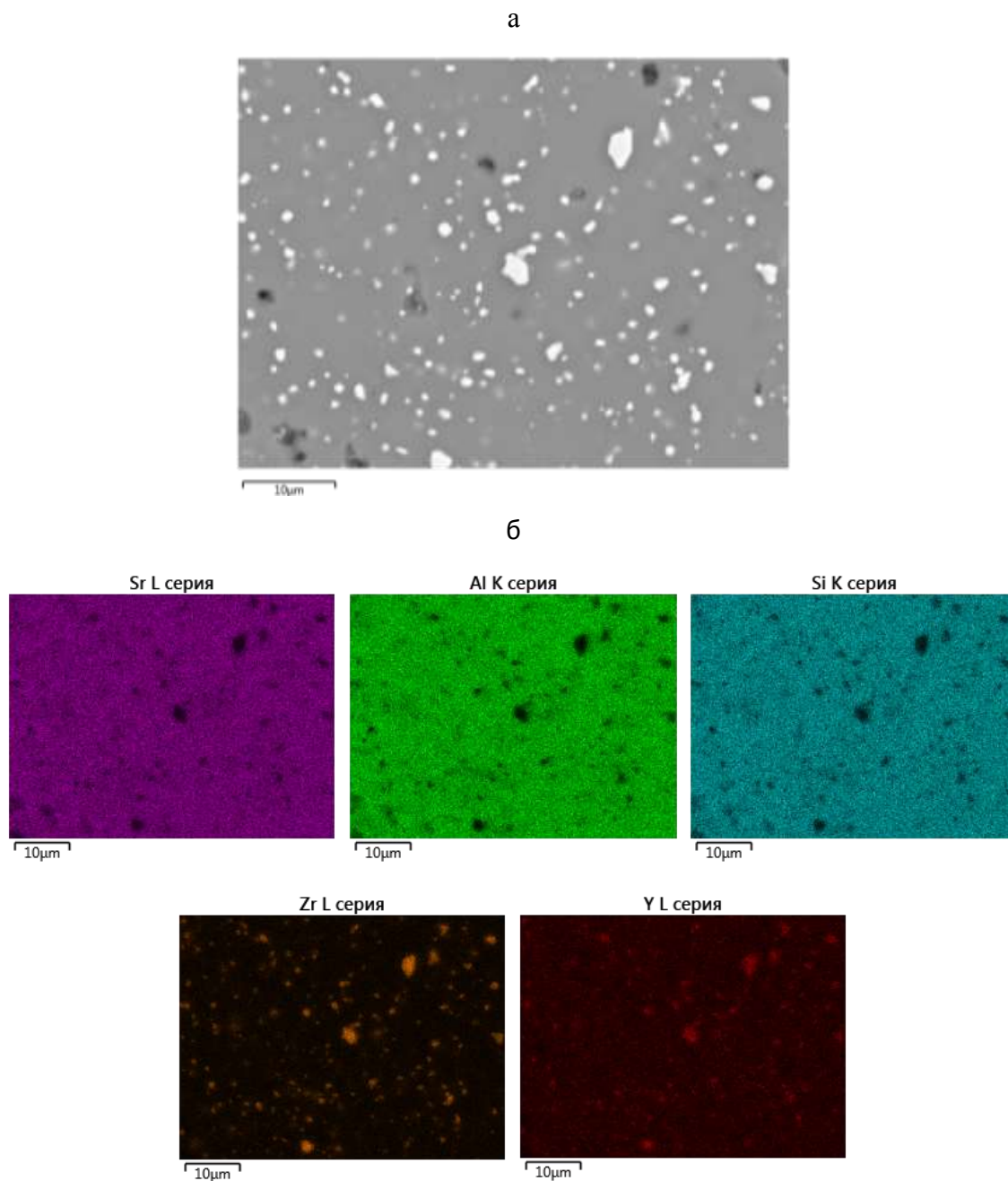


Рис. 2 – Результаты СЭМ (а) и сканирования по площади методом электронно-зондового микроанализа (б, Sr – розовый, Al – зеленый, Si – голубой, Zr – оранжевый, Y – красный) образца модифицированной стеклокерамики, содержащего 10 масс.% ZrO_2 в сочетании с оксидом иттрия

Достижение равномерной микроструктуры синтезированных материалов в сочетании с присутствием в их фазовом составе преимущественно моноклинного стронциевого анортита и тетрагонального оксида циркония

позволило достичь повышенных значений их трещиностойкости по сравнению с исходной стеклокерамикой (таблица 1). Определение трещиностойкости проводили с применением метода индентирования по методике, описанной в работе [7]. Значение K_{IC} рассчитывали по следующей формуле:

$$K_{IC} = 0.035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{H_V}{E\Phi}\right)^{-2/5} \left(\frac{H_V a^{1/2}}{\Phi}\right).$$

Было показано, что увеличение содержания модифицирующей добавки приводит к повышению критического коэффициента интенсивности напряжений SAS стеклокерамики в 2 раза для состава, модифицированного 10 масс.% ZrO_2 .

Таблица 1

Значения критического коэффициента интенсивности напряжений образцов

Природа и содержание добавки	Без добавок	10 масс.% ZrO_2	10 масс.% $ZrO_2+Y_2O_3$
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	1,2±0,2	2,4±0,2	2,0±0,2

С целью изучения механизма упрочнения модифицированной стеклокерамики проводили качественный и количественный рентгенофазовый анализ поверхности образцов до и после приложения нагрузки. Приложение нагрузки проводили путем шлифования алмазным диском в течение 30 минут. Расчет содержания кристаллических фаз проводили по методу Ритвельда [8].

На рисунке 3 представлены результаты РФА поверхности образцов до и после шлифования на примере стеклокерамики, содержащей 10 масс.% ZrO_2 . Было установлено, что после приложения нагрузки на дифрактограммах образцов наблюдается рост интенсивности пиков моноклинной формы оксида циркония и снижение интенсивности пиков $t-ZrO_2$, что свидетельствует о мартенситном фазовом переходе $t \rightarrow m-ZrO_2$ и является подтверждением действия механизма трансформационного упрочнения стеклокерамики.

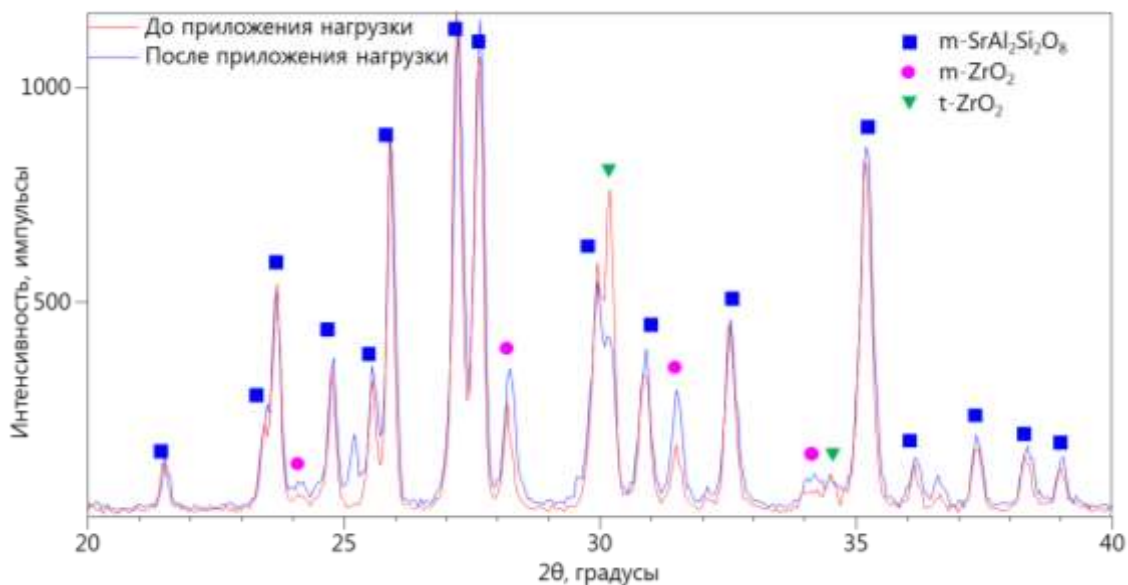


Рис. 3 – Дифрактограммы поверхности образцов, содержащих 10 масс.% ZrO₂, до и после приложения нагрузки

Полученные данные согласуются с результатами количественного расчета содержания кристаллических фаз. При этом показано, что введение стабилизирующего оксида иттрия препятствует мартенситному превращению. Так, после приложения нагрузки соотношение между содержанием тетрагональной и моноклинной фаз снижается в 2,9 и 2 раза для образцов, содержащих 10 масс.% ZrO₂ в присутствии и без оксида иттрия, соответственно. Такое влияние стабилизирующей добавки Y₂O₃ согласуется с данными о трещиностойкости материалов. Значение критического коэффициента интенсивности напряжений стеклокерамики, содержащей оксид иттрия, находятся несколько ниже по сравнению с материалами, модифицированными только оксидом циркония.

Таким образом, в результате проделанной работы исследованы процессы фазообразования и формирования структуры при синтезе золь-гель методом стронцийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной тугоплавким оксидом циркония.

Установлено, что процесс кристаллизации стеклокерамики носит сложный характер. Образование моноклинного стронциевого анортита

происходит путем последовательных фазовых превращений силикатов стронция в гексагональную, а затем в моноклинную форму $m\text{-SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Введение оксида циркония способствует снижению температуры начала кристаллизации гелей, присутствие Y_2O_3 приводит к снижению температуры фазового перехода гексагональной формы анортита в моноклинную.

Показано, что введение модифицирующих добавок приводит к увеличению скорости уплотнения стеклокерамики, что способствует интенсификации процесса ее спекания. Установлено, что синтезированные образцы характеризуются однородной микроструктурой с наличием равномерно распределенных зерен оксида циркония с размерами порядка единиц микрометра. Преобладающей фазой в них является моноклинный стронциевый анортит. Независимо от наличия оксида иттрия, ZrO_2 присутствует в образцах преимущественно в тетрагональной форме ($t\text{-ZrO}_2$). Моноклинная фаза ($m\text{-ZrO}_2$) содержится во всех образцах в незначительном количестве.

Установлено, что достижение равномерной микроструктуры синтезированных материалов в сочетании с присутствием в их фазовом составе преимущественно моноклинного стронциевого анортита и тетрагонального оксида циркония позволило достичь повышенных значений их трещиностойкости. Введение 10 масс.% оксида циркония привело к увеличению критического коэффициента интенсивности напряжений SAS стеклокерамки в 2 раза. Подтверждено, что повышение K_{IC} реализуется за счет действия механизма трансформационного упрочнения. При этом показано, что введение стабилизирующего оксида иттрия затрудняет мартенситный переход $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00325).

Литература

1. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // J. of the European Ceramic Society, 2009. No. 29. P. 1211–1219.
2. Sung Y.M., Kim S. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses // J. of Materials Science, 2000. No. 35. P. 4293–4299.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000. Vol. 83. P. 461 – 487.
4. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformation. Overview № 48 // Acta Metall, 1986. Vol. 34. No. 5. P. 761–800.
5. Sridharan S., Tomozawa M. Toughening of glass-ceramics by both transformable and transformed zirconia // Journal of Non-crystalline Solids, 1995. Vol. 182. P. 262–270.
6. Гращенко Д.В., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. и др. Высокотемпературный стеклокристаллический материал барийалюмосиликатного состава, полученный с применением золь-гель синтеза, и композиционные материалы на его основе // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 290–305. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-290-305.
7. Niihara K., Marshall M., Hasselmann D.P.H. Evolution of K_{1C} brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios// J. Mater. Sci. Lett., 1982. Vol.1. No. 1. P. 13–16.
8. Rietveld H.M. The Rietveld Method: a retrospection // Z. Kristallogr., 2010. Vol. 225. P. 545–547.

УДК 678.8:620.179

Исследование физико-механических свойств ПКМ ультразвуковым методом

Чулков Д.И.¹; Терехин А.В.¹, к.т.н.;

Минин С.И.¹, к.т.н.; Типикин М.Е.¹

info@technologiya.ru

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» Государственный научный
центр Российской Федерации

Аннотация.

Рассмотрен вопрос определения физико-механических характеристик (направления армирования, модуля упругости вдоль направления армирования, плотности, содержания связующего) стеклопластиков акустическими методами, а именно приведены существующие в настоящее время способы оценки перечисленных параметров полимерных композиционных материалов, отраженные в литературных источниках, а также приведено описание и результаты исследований зависимости физико-механических характеристик стеклопластиков радиотехнического назначения на основе неорганических ориентированных тканевых кварцевых наполнителей от акустических свойств материала.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, неразрушающий контроль, ультразвуковой контроль, физико-механические характеристики.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) представляют большой коммерческий и технологический интерес благодаря своим особым свойствам: высокие удельные прочность, жесткость и модуль упругости; хорошая демпфирующая способность и коррозионная стойкость; высокая усталостная долговечность и низкий коэффициент теплового расширения [1–4].

Из всего многообразия ПКМ следует выделить стеклопластики – ПКМ на основе неорганических ориентированных тканевых кварцевых, стеклянных и кремнеземных наполнителей. Стеклопластики являются одним из наиболее распространенных ПКМ, сочетающих высокую прочность, небольшую плотность, хорошие диэлектрические свойства и приемлемую цену [5–7].

Для обеспечения высокого качества элементов ответственных конструкций, изготовленных из стеклопластиков необходимо применение новых решений при разработке и создании методов и средств неразрушающего контроля (НК). Это позволит исключить брак на ранних стадиях изготовления изделий, контролировать правильность параметров технологии, оценивать надежность, технологичность [8].

Важным направлением НК качества материалов, деталей, изделий и конструкций из ПКМ является определение физико-механических характеристик, которое позволяет перейти от выборочной проверки этих свойств на специально изготовленных образцах к их контролю на готовых изделиях без их разрушения или повреждающих воздействий. Это повышает достоверность оценки качества продукции и сокращает материальные расходы.

Методы НК физико-механических характеристик ПКМ

Определение физико-механических характеристик ПКМ методами НК является сложной задачей, что обусловлено большим разнообразием видов ПКМ, специфическими особенностями конструкций из них и технологии изготовления, большим разбросом физико-механических характеристик, разнообразием видов дефектов, возникающих в процессе изготовления [9].

Основные способы НК физико-механических характеристик ПКМ [10]: по диэлектрической проницаемости; по тепловым эффектам; по электросопротивлению; акустическими методами.

Широкое применение получили акустические методы, с помощью которых определяют следующие физико-механические свойства ПКМ: упругие (модуль упругости, модуль сдвига, коэффициент Пуассона), прочностные (прочность при растяжении, сжатии, изгибе, кручении, срезе и др.), технологические (плотность, влажность, содержание отдельных компонентов и др.), структурные (анизотропия материала), содержание включений и другие свойства [11].

В стандарте [12] НК ПКМ осуществляют с помощью ультразвуковых (УЗ) волн реверберационно-сквозным методом (РВск) по корреляционной зависимости критерия SWF (stress wave factor) от параметра диагностики. Выделяют следующие основные варианты критерия SWF: амплитудный, когда критерий определяется как максимум амплитуды сигнала; счетный критерий, основанный на количестве превышений сигналом порогового значения; энергетический критерий, определяемый энергией сигнала (интеграл амплитуды по времени или интеграл спектра сигнала, в интересующем частотном диапазоне). Недостаток способа в том, что он не позволяет определить физико-механических характеристик, а лишь дает возможность выявить структурные неоднородности.

В работах [11, 13] для определения прочностных характеристик ПКМ предлагается использовать в качестве критерия SWF интеграл оптимального спектра сигнала:

$$\sigma = \varphi \left(\int_{f_{min}}^{f_{max}} [S(f)] \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [S_{i1}(f) - S_{i2}(f)] df \right),$$

где σ – прочность; φ – знак корреляционной связи; $S(f)$, $S_{i1}(f)$ и $S_{i2}(f)$ – спектры импульсов УЗ колебаний, прошедших в ПКМ образцов-свидетелей после их изготовления и подвергшихся повреждающим воздействиям; n – число образцов-свидетелей; i – порядковый номер измерений; f_{min} и f_{max} – граничные частоты спектрального диапазона. Способ позволяет определять лишь прочностные характеристики углепластиков.

В работах [14–17] представлены способы определения физико-механических характеристик ПКМ по корреляционной зависимости скорости, амплитуды или затухания ультразвуковых волн от параметра диагностики при сквозной или эхо-импульсной схеме контроля. Недостатком способов является низкая точность определения характеристик ПКМ в направлении армирования.

Известны способы определения физико-механических характеристик методом акустического резонанса [18] и методом акустической эмиссии [19]. Недостатками этих методов является необходимость нагружения конструкции, сложность аппаратуры и малая достоверность контроля.

Каждый из перечисленных способов имеет свои недостатки, ограничивающие их применение для НК физико-механических характеристик разнотолщинных изделий оживальной формы из стеклопластиков с тканевой косоугольной выкладкой.

Для решения данной задачи предлагается использовать комплексный метод контроля, заключающийся в применении двух методов измерения параметров УЗ волн: вдоль слоев стеклоткани при определении упругих свойств (модуль упругости) и перпендикулярно слоям ПКМ при определении

структурных свойств (плотность, содержание связующего). Измерение параметров УЗ волн перпендикулярно слоям позволяет повысить чувствительность контроля за счет возможности применения большей частоты сигнала и позволяет проводить локальный контроль (область диаметром 5 мм) структурных характеристик материала, что представляется невозможным при контроле стандартным способом [12]. При высокой пористости материала точность определения упругих свойств вдоль направления армирования может быть снижена, из-за влияния пористости на скорость УЗ волн. Для компенсации этого влияния при расчете можно использовать не только параметры УЗ сигнала, полученного РВск методом, но и параметры УЗ волн, распространяющихся перпендикулярно слоям ПКМ на частотах 5-20 МГц, в зависимости от затухания УЗ волн и толщины объекта контроля. На рисунке 1 приведены схемы измерения скоростей и амплитуд УЗ волн.

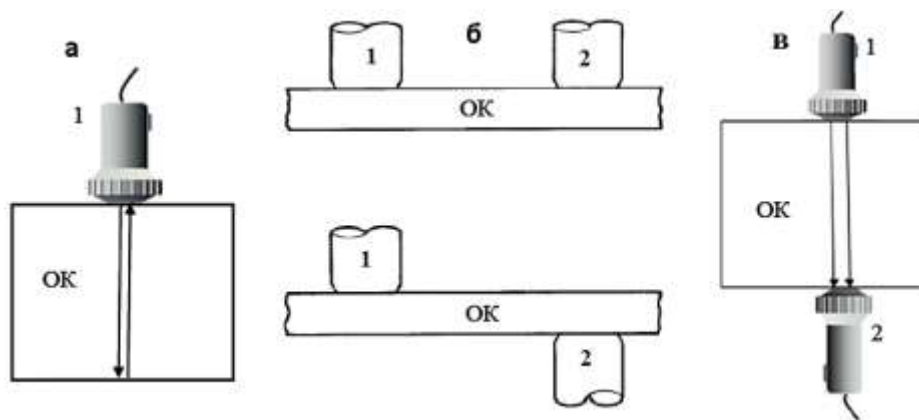


Рис. 1 – Схемы измерения параметров акустических сигналов:
а – эхо-метод, б – РВск метод, в – метод прохождения;
1, 2 – источник и приемник ультразвуковых волн

В качестве приемника и источника ультразвуковых колебаний используются прямые контактные пьезоэлектрические преобразователи (ПЭП). С помощью эхо-метода и метода прохождения определяется скорость распространения УЗ волн ($C_{УЗК}$) и амплитуда сигнала ($A_{УЗК}$) перпендикулярно слоям ПКМ. Причем контроль ведется в диапазоне частот от 5 до 20 МГц.

При более высоких частотах повышается чувствительность метода, но, в тоже время, растет затухание УЗ сигнала в ПКМ. Поэтому точное значение рабочей частоты определяется экспериментально в зависимости от толщины стенки, формы изделия, затухания УЗ волн, акустического контакта.

Между физико-механическими характеристиками ПКМ и параметрами УЗ колебаний, распространяющихся в нем, существует корреляционная связь, в частности, УЗ волны взаимодействуют с порами: рассеиваются, огибают их. При увеличении числа пор, этих взаимодействий происходит все больше, что приводит к большему затуханию и уменьшению скорости УЗ волн. К тому же, скорости ультразвуковых волн в составляющих ПКМ (армирующее волокно, полимерная матрица) различны, поэтому при изменении содержания того или иного компонента скорости также будут изменяться. Благодаря таким связям по заранее построенным корреляционным зависимостям определяемых параметров от измеренных параметров УЗ волн можно определять физико-механические характеристики ПКМ.

При контроле РСкв методом скорость и амплитуда УЗ волн определяется вдоль направления армирования. Контроль ведется на частотах от 0,2 до 1,5 МГц, рабочая частота определяется экспериментально для конкретного стеклопластика. С помощью РВск метода можно определить направление преимущественного армирования (направления, число армирующих волокон вдоль которого максимально), упругие и прочностные свойства ПКМ по предварительно построенным корреляционным зависимостям. Для получения многопараметровой корреляционной связи можно рассчитывать критерий SWF, содержащий информацию о параметрах акустических сигналов, измеренных различными методами.

Предлагаемый комплексный ультразвуковой способ определения физико-механических характеристик стеклопластиков кратко можно представить следующими этапами:

1. Контроль нарушения сплошности (непроклеи, расслоения, трещины и т.д.) неразрушающими методами (импедансным, тепловизионным, ультразвуковым теневым, методом компьютерной радиационной томографии и т.д.);

2. Измерение скоростей ультразвуковых волн в перпендикулярном слоем направлении методом прохождения или эхо-импульсным методом прямыми ПЭП на частоте 5–20 МГц. Определение структурных характеристик ПКМ измеренным скоростям по предварительно построенным корреляционным зависимостям.

3. Измерение амплитуд и скоростей ультразвуковых волн вдоль направления армирования реверберационно-сквозным методом с помощью ПЭП на частоте 0,2–1,5 МГц. Определение физико-механических характеристик ПКМ в направлении армирования по предварительно построенным корреляционным зависимостям, в том числе по многопараметровым, включающим параметры УЗ волн как в вдоль, так и поперек слоев стеклоткани.

Предложенные способы реализуются с применением серийно выпускаемого оборудования и могут быть использованы для оценки и определения упругих, прочностных и структурных параметров изделий из ПКМ.

Результаты экспериментальных работ

Скорости УЗ волн вдоль слоев ПКМ зависят от угла (α°) между направлением армирования и линией, соединяющей источник и приемник УЗ волн. При необходимости определения модуля упругости в направлении, для которого не построена экспериментальная зависимости модуля упругости от скорости, для корректных расчетов необходимо внести поправку в измеренную скорость УЗ волн. Для этого необходимо иметь зависимости скорости УЗ волн от угла α° . Для построения экспериментальной зависимости было изготовлено три партии по 6 образцов размером

120×120×1,5 мм, представляющих собой ПКМ на основе фенолформальдегидного связующего армированного шестью слоями кварцевой ткани ТС 8/3 К-ТО. Выкладка первой партии однонаправленная, второй партии [0; +33; -33; +63; -63; 0].

С помощью ультразвукового дефектоскопа и широкополосных ультразвуковых ПЭП в образцах измерялись скорости ($C_{УЗК}$) и амплитуды ($A_{УЗК}$) УЗ волн на частоте 500 кГц на базе 100 мм под разными углами (α°) к направлению армирования. Полученные результаты представлены на рисунке 2. Из представленных данных видно, что для всех образцов максимальные скорости УЗ волн наблюдаются в том случае, когда α° соответствует направлению армирования (рисунок 2, б, г), что свидетельствует о возможности определения направления армирования ПКМ по максимальному значению скорости УЗ волн вдоль слоев стеклоткани.

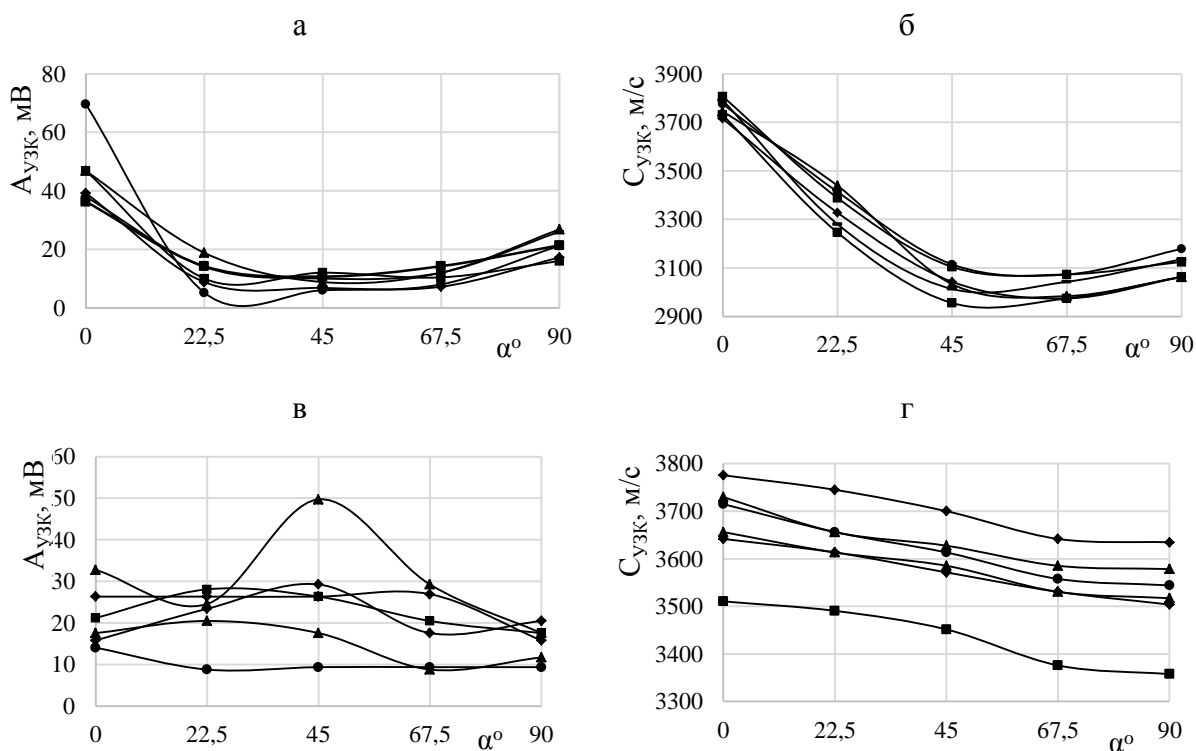


Рис. 2 – Скорости и амплитуды ультразвукового сигнала; а, б – в образцах с однонаправленной выкладкой; в, г – в образцах с выкладкой [0; +33; -33; +63; -63; 0]

На графике (г) видно, что несмотря на изменение средней скорости, вызванной разной плотностью и пористостью образцов, зависимость скорости УЗ волн от направления армирования отчетливо видна. По данным на графиках (а, в) можно сделать вывод, что использование амплитуды сигнала в качестве информативного параметра может быть применено только для однонаправленной выкладки слоев.

Для исследования зависимостей между плотностью (ρ), содержанием связующего (γ) и скоростью УЗ волн было изготовлено 2 партии образцов размером $20 \times 10 \times 1,5$ мм на основе фенолформальдегидного и эпоксидного связующего армированных шестью слоями ткани ТС 8/3 К-ТО. Измерение скоростей УЗ волн осуществлялось методом прохождения (рисунок 1, в) с помощью ПЭП на частоте 10 МГц. Плотность и содержание связующего определялись методом непосредственного взвешивания. Плотность определялась как отношение массы образца к его объему, а содержание связующего как отношение разницы между массой образца и массой стекловолокна, полученного после выжигания связующего, к массе образца. Полученные зависимости плотности и содержания связующего образцов от измеренных скоростей УЗ волн представлены на рисунках 3 и 4.

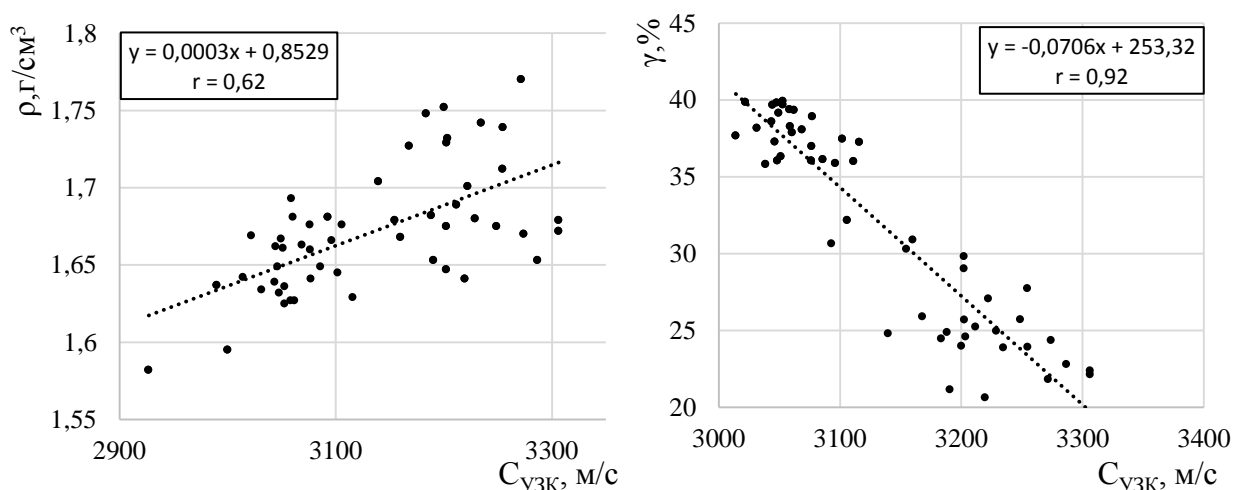


Рис. 3 – Зависимость плотности и содержания связующего образцов с фенолформальдегидной матрицей от скорости УЗ волн

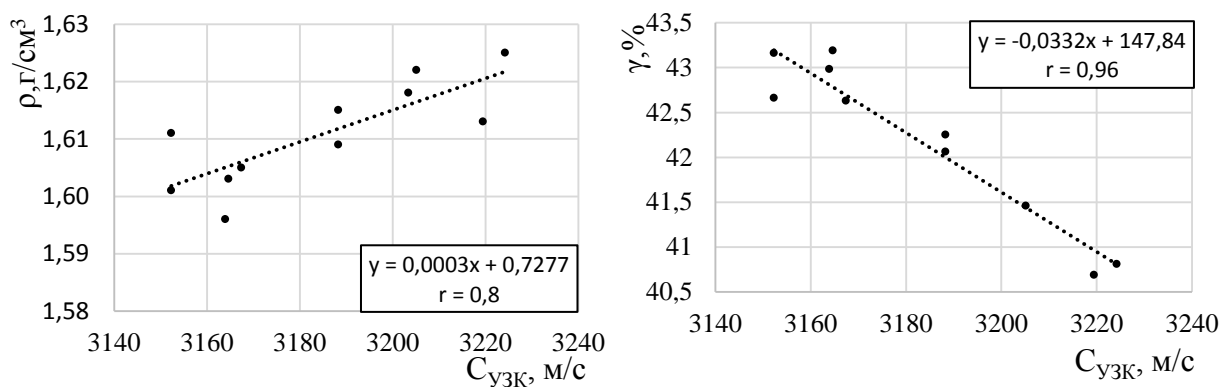


Рис. 4 – Зависимость плотности и содержания связующего образцов с эпоксидной матрицей от скорости УЗ волн

Из зависимостей на рисунках 3 и 4 видно, что между скоростью УЗ волн вдоль слоев и содержанием связующего существует тесная корреляционная связь, которую можно объяснить следующим образом. Стеклопластик – это в основном двухкомпонентный материал, который состоит из стекла в виде стекловолокна и связующего – смолы. Скорость УЗ волн в стеклонаполнителе 5500–6000 м/с, в связующем 2500–2800 м/с, в стеклопластиках скорость распространения упругих волн имеет какое-то промежуточное значение между скоростью в смоле и в стекле в зависимости от содержания стеклонаполнителя или смолы. Поэтому увеличение содержания связующего приводит к уменьшению скорости УЗ волн.

Между скоростью УЗ волн и плотностью также наблюдаются зависимости, однако менее сильные чем между содержанием связующего и скоростью УЗ волн, что объясняется влиянием пористости материала на его плотность. Например, средняя пористость образцов из стеклопластика на основе эпоксидного связующего составляет 1,2%, а образцов из стеклопластика на основе фенолформальдегидного связующего 9,9%, что и приводит к большему разбросу плотности образцов и меньшей корреляции со скоростью (рисунок 3).

Для исследования зависимостей между модулем упругости при изгибе ($E_{изг}$) и скоростью УЗ волн было изготовлено 3 панели на основе фенолформальдегидного и эпоксидного связующего армированных шестью

слоями ткани ТС 8/3 К-ТО с однонаправленной выкладкой и выкладкой [0; +33; -33; +63; -63; 0]. Из панелей были изготовлены образцы размером $32 \times 10 \times 1,5$ мм, причем часть образцов была изготовлена вдоль нитей основы, а часть вдоль нитей утка. Скорости УЗ волн измерялись на частоте 1 МГц вдоль слоев ПКМ. После измерения скоростей определялся модуль упругости при трехточечном изгибе. Полученные зависимости статического модуля упругости при изгибе от скорости УЗ волн вдоль слоев представлены на рисунках 5 и 6. Стоит отметить, что образцам изготовленным вдоль основы соответствуют более высокие модули упругости и скорости УЗ волн, что отчетливо видно на графиках.

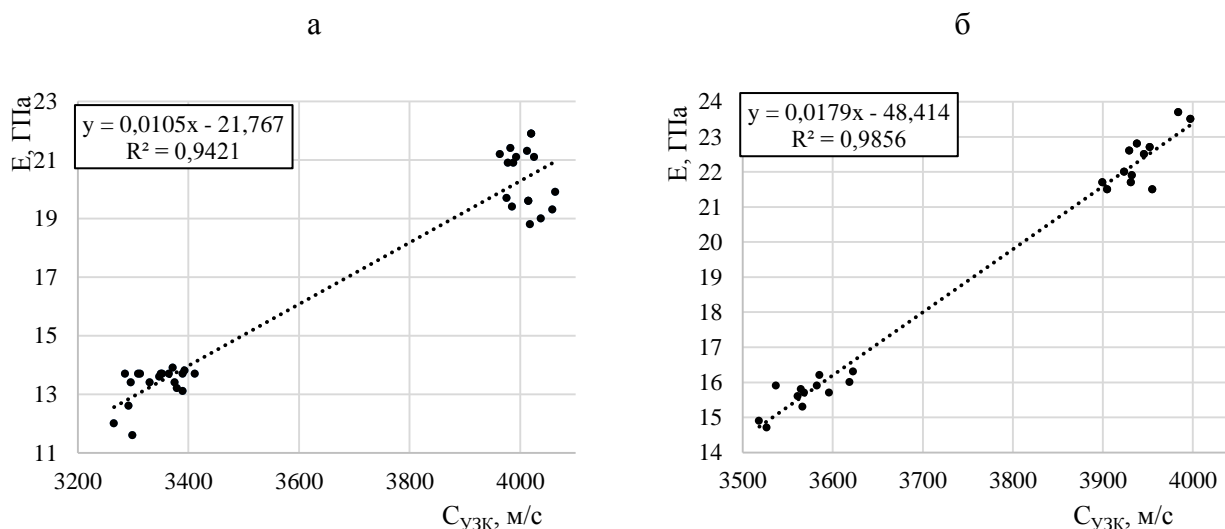


Рис. 5 – Зависимость модуля упругости при изгибе в образцах с однонаправленной выкладкой на основе фенолформальдегидного (а) и эпоксидного (б) связующего от скорости УЗ волн

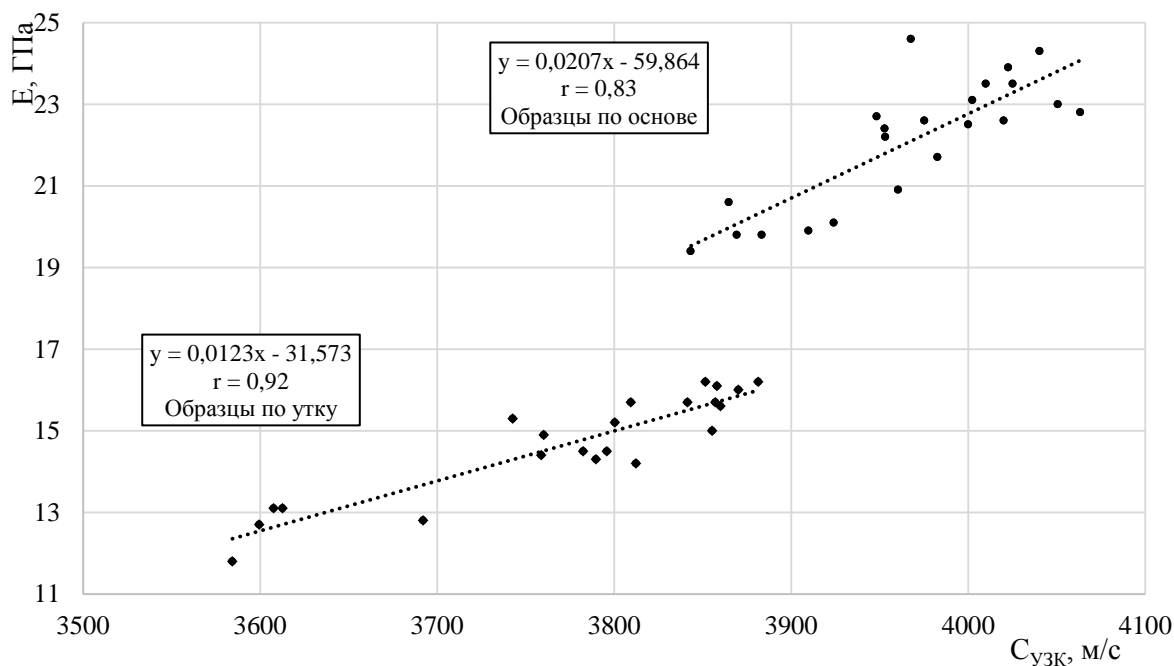


Рис. 6 – Зависимость модуля упругости при изгибе в образцах с выкладкой [0; +33; -33; +63; -63; 0] на основе фенолформальдегидного связующего от скорости УЗ волн

Результаты проведенных экспериментальных работ показывают, что между статическим модулем упругости и скоростью УЗ волн наблюдаются корреляционные зависимости.

Заключение

В ходе проведения исследований физико-механических свойств ПКМ ультразвуковыми методами достигнуты следующие результаты:

Получены экспериментальные зависимости амплитуды и скорости УЗ волн вдоль слоев стеклоткани от угла (α°) между направлением армирования и линией, соединяющей источник и приемник УЗ волн для стеклопластиков с однонаправленной и косоугольной выкладкой. Установлена возможность определения направления армирования однонаправленных стеклопластиков по амплитуде или скорости УЗ волн и преимущественного направления армирования стеклопластиков с косоугольной выкладкой, в том числе с разной степенью пропитки по скорости УЗ волн.

Получены экспериментальные зависимости структурных параметров (плотность и содержания связующего) стеклопластиков на основе эпоксидного и фенолформальдегидного связующего от скорости

ультразвуковых волн поперек слоев стеклоткани, что позволяет проводить оценку структурных параметров изделий из стеклопластиков.

Построены зависимости статического модуля упругости при изгибе от скорости распространения ультразвуковых колебаний вдоль слоев стеклоткани. Из полученных зависимостей можно сделать вывод о возможности определения модуля упругости по скорости УЗ волн. Для повышения точности моделей можно использовать многопараметровую зависимость, т.е. использовать для расчета не только скорости УЗ волн вдоль, но и поперек слоев стеклоткани на более высоких частотах УЗ волн, что приведет к уменьшению длины волны и позволит учитывать влияние мелких структурных неоднородностей.

Литература

1. Боголюбов В.С. и др. Технология производства изделий из композиционных материалов, пластмасс, стекла и керамики. Машиностроение: энциклопедия. В 40 т. Раздел III. Технология производства машин. Т. III-6; под общ. ред. В.С. Боголюбова. М.: Машиностроение 2006 г., 576 с.
2. Кондратьев А.В. Обзор и анализ мировых тенденций и проблем расширения применения в агрегатах ракетно-космической техники полимерных композиционных материалов / А.В. Кондратьев, В.А. Коваленко // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2011. – № 3(67). – С. 7–18.
3. Конструкционные материалы. Полный курс: учеб. пособие / М. Эшби, Д. Джонс. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 672 с.
4. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник [и др.]; под ред. В.И. Соколова. – М.: Мир, 2003. – 368 с.

5. Шаяхметдинов, У. Ш. Композитные материалы на основе нитрида кремния и фосфатных связующих / У. Ш. Шаяхметдинов. – М.: СП интермент инжиниринг, 1999. – 128 с.
6. Армированные пластики: справ. пособие / под ред. Г.С. Головкина. – М.: МАИ, 1997. – 404 с.
7. Справочник по КМ: В 2 т. Т. 1 / под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 467 с.
8. Колганов В. И. «Ультразвуковой бесконтактный метод и программно-аппаратные средства автоматизированного неразрушающего контроля качества изделий из полимерных композиционных материалов» // диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, 2001, 249 с.
9. Неразрушающий контроль: Справочник: В 8 т. / Под общ. ред. В. В. Ключева. Т. 3. И. Н. Ермолов, Ю. В. Ланге. Ультразвуковой контроль. – 2-е изд., испр. – М.: Машиностроение, 2006. – 864 с.
10. Потапов А. И., Пеккер Ф. П. Неразрушающий контроль конструкций из композиционных материалов. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977. 192 с.
11. Генералов А.С. Определение прочностных свойств углепластиков ультразвуковым реверберационно-сквозным методом (диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук), Москва, 2005, 158 с.
12. ASTM E 1495 – 02 Standard Guide for Acousto-Ultrasonic Assessment of Composites, Laminates, and Bonded Joints.
13. Патент RU 2461820 C1 Способ определения прочностных характеристик полимерных композиционных материалов.
14. Патент EP 0322446 Bond strength measurement of composite panel products.

15. Патент СССР 77708 Способ исследования тел упругими или электромагнитными волнами.

16. Патент СССР 808930 Способ определения физико-механических характеристик материала.

17. Горбунов А.И. Контроль прочности склеивания ультразвуковым эхо-методом. 1968 Дефектоскопия №2. С. 42–50.

18. Schliekelmann R.I. Non-destructive testing of bonded joints Nondestructive testing, April, 1975, v.8, №2, p.100–103.

19. Березин А.В. и Козинкина А.И. Анализ накопления повреждений в слоистых композитах методом акустической эмиссии с учетом напряженно-деформированного состояния Сб. XIII ВНТК: Неразрушающие физические методы и средства контроля, Санкт-Петербург, 1993 с.113.

20. Алешин Н.П., Белый В.Е., Вopilкин А.Х. Методы акустического контроля металлов (М.: Машиностроение) 1989 г., 456 с.

УДК 678.067

**Перспективы повышения физико-механических свойств
полимерно-композиционных материалов с использованием
методов нано-структурирования армирующих наполнителей
и полимерных матриц для производства изделий РКТ**

Шайдурова Г.И.¹, д.т.н.; Васильев И.Л.¹, к.т.н.;

Шевяков Я.С.¹; Лобковский Д.С.¹; Зубарев С.А.¹

sgi615@iskra.perm.ru;

vil022@iskra.perm.ru;

sys615@iskra.perm.ru;

lds615@iskra.perm.ru;

zsa615@iskra.perm.ru

¹*Публичное акционерное общество «Научно-производственное объединение
«Искра», г. Пермь, Россия*

Аннотация:

Представлена методология подхода к формированию границ межфазного взаимодействия на границе раздела фаз волокнистых наполнителей и полимерных матриц в обеспечение гарантийного скрепления разнородных компонентов. Приведены результаты исследований по методам активирования на примере углеродсодержащих наполнителей перед пропиткой полимерными связующими и их влиянием на физико-механические характеристики углепластиков.

Ключевые слова:

композит, активирование, гидрофильность, поверхностная энергия, нано-структурирование.

Введение

Макрогетерогенные системы из композиционных материалов эффективно используются как в ракетно-космической технике (РКТ), так и в других отраслях промышленности. Для успешного применения композитов необходима разработка новых концепций, таких, которые позволили бы реализовать их преимущества и скомпенсировать недостатки [1–4]. Эксплуатационные характеристики этого класса материалов в значительной степени определяются работоспособностью границ раздела между структурными составляющими полимерной матрицы и волокнистого наполнителя. Номенклатура изделий из волокнистых композиционных материалов (КМ) становится все больше, что связано с их низкой плотностью, высокими прочностными показателями, устойчивостью к коррозии и другими превосходящими свойствами.[5] Прочностные свойства КМ определяются адгезией между волокном и полимерной матрицей, поэтому важным является образование межмолекулярного взаимодействия между молекулами поверхности волокна и функциональными группами связующих. Изменение поверхностной энергии субстратов может в значительной степени повлиять на межфазное взаимодействие на границах наполнителей с полимерными матрицами, как в исходном состоянии, так и в процессе хранения изделий до этапа эксплуатации.

Анализ информационных источников показывает, что учеными Франции, Японии, Израиля и др. уделяется большое внимание методам воздействия на физическое состояние поверхности с целью достижения супергидрофобности или гидрофильности, исходя из поставленных технических задач по условиям эксплуатации. Результаты исследований структуры арамидных наполнителей марок «Армос» и «Русар», а также – углеродных волокон марки «Урал» привели к необходимости углубленного изучения возможности поверхностной модификации волокнистых

наполнителей с целью изменения энергии Гиббса при смачивании полимерными матрицами.

Целью исследований является экспериментальное изучение возможности изменения поверхностной энергии армирующих наполнителей и установление зависимостей физико-механических характеристик композитов от вариантов активирования субстратов.

Модификация поверхности субстратов – это реальный путь достижения монолитности структуры создаваемых композитов, используя методы активирования, избирательные для конкретного класса наполнителя [6].

Углеродные ткани, подвергнутые, например, электроосаждению меди, при отрицательно-заряженных эпоксигруппах, способных взаимодействовать с частицами меди, позволяют получить повышение физико-механических характеристик в углекомпозитах на 35–40%. Предпочтительной технологией пропитки при этом является метод вакуумной инфузии. В связи с тем, что наличие меди в углекомпозите приводит к повышению теплопроводности, параллельно производился поиск химического модификатора, позволяющего достигнуть аналогичный эффект более простым для технологии способом. Из множества теоретически изученных и экспериментально опробованных поверхностно-активных веществ было обращено внимание на механизм взаимодействия роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Экспериментально установлено, что тиоцианат железа, представляющий собой комплексное соединение, взаимодействует адсорбционно-химически с атомами углерода на поверхности материала при этом мицеллы организуются таким образом, что их гидрофобные концы направлены внутрь, а гидрофильные – наружу. При этом ингредиенты связующего переносятся вглубь, обволакивая и насыщая структуру волокна с увеличением контакта с полимерным связующим.

Наименование материала	Структура углепластиковых образцов
а) исходный углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88, пропитанный связующим ЭДТ-10П.	
б) углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88, обработанный раствором тиоцианата железа (III) и пропитанный связующим ЭДТ-10П.	
в) углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88 «омедненный» и пропитанный связующим ЭДТ-10П.	

Рис. 1 – Структура углепластиковых образцов, изготовленных методом прямого прессования. Снимки получены методом оптической микроскопии с помощью прибора МЕТАМ ЛВ-31 на образцах $20 \times 20 \times h$ мм с увеличением – $\times 25$

Структура и ФМХ модифицированных углекомполитов, изготовленных методом прямого прессования представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Физико-механические характеристики, достигнутые при изготовлении углепластиков на основе тканей Урал Т-22Р ЭХО-А, УТ-900ПМ, Porcher арт. 3692, методом вакуумного формования, представлены в таблицах 2, 3, 4.

Таблица 1

ФМХ углепластика Урал Т-22Р ЭХО-А + ЭДТ-10П,
изготовленного методом прямого прессования

Наименование показателя	Исходная ткань Урал Т-22Р ЭХО-А		Модифицированная ткань			
			Fe(CNS)з		Cu	
	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1. Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа, 10×10×15 мм, ОСТ 92-1460-77	122,7	117,0	156,7	144,1	151,7	119,6
2. Предел прочности при смятии, $\sigma_{смят}$, МПа, (60±1)×15 _{-0,2} ×(6÷10) мм, ОСТ 92-1475-78	50	-	49	-	74	-
3. Предел прочности при срезе, $\sigma_{срез}$, МПа, 60±1×10 _{-0,1} ×(6÷10) мм, ОСТ 92-1474-78	71	-	60	-	85,3	70,6
4. Предел прочности при растяжении, σ_r , МПа, 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	147	34	240	82	170	49
5. Модуль упругости при растяжении, E_r , ГПа, 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	11,7	5,8	15,7	14,1	13,8	8,5
6. Плотность, ρ , кг/м ³ , 20×20×h мм, ОСТ 92-0903-78	1270		1310		1540	

Таблица 2

ФМХ углепластика Урал Т-22Р ЭХО-А+ЭДТ-10П,
изготовленного методом вакуумной инфузии

Наименование показателя	Исходная ткань Урал Т-22Р ЭХО-А		Модифицированная ткань			
			Fe(CNS)з		Cu	
	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1. Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа, 10×10×15 мм, ОСТ 92-1460-77	127,1	121,0	156,7	148,6	207,9	139,2
2. Предел прочности при растяжении, σ_r , МПа, 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	166	53	259,9	101,9	219	87,2
3. Модуль упругости при растяжении, E_r , ГПа, 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	11,7	6,8	16,9	14,9	15,0	10,0
4. Плотность, ρ , кг/м ³ , 20×20×h мм, ОСТ 92-0903-78	1300		1330		1450	

ФМХ углепластика УТ-900ПМ + ЭДТ-10П,
изготовленного методом вакуумной инфузии

Наименование показателя	Исходная ткань УТ-900ПМ		Модифицированная ткань			
			Fe(CNS)з		Cu	
	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1. Разрывная нагрузка исходного наполнителя, Н, размер 300×60 мм	8470	6170	12500	9733	12550	9800
2. Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа. 10×10×15 мм, ОСТ 92-1460-77	107	99,8	130,7	113	151,7	119,6
3. Предел прочности при смятии, $\sigma_{смят}$, МПа. (60±1)×15 _{-0,2} ×(6÷10) мм ОСТ 92-1475-78	115	50	165	80	155	75
4. Предел прочности при срезе, $\sigma_{срез}$, МПа. (60±1)×10 _{-0,1} ×(6÷10) мм ОСТ 92-1474-78	142,4	154,6	190	200	180	192
5. Предел прочности при растяжении, σ_r , МПа. 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	394	285	415	340	170	49
6. Модуль упругости при растяжении, E_r , ГПа. 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	69,5	58,4	71,7	69	70	69
7. Предел прочности при сдвиге, $\tau_{сдв}$, МПа. (59+1)×(6-0,2)×(6,5±0,5) мм ОСТ 92-1472-78	19	14	28	24	25	21
8. Предел прочности при сколе, $\tau_{скол}$, МПа. (60±1)×(15-0,2)×(9±1) мм ОСТ 92-1472-78	17,4	17,1	22	21	20	19
9. Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа. (120±2)×(15±0,5)×(8÷10) мм ОСТ 92-1462-77	241,3	195,2	340	240	310	220
10. Плотность, ρ , кг/м ³ , 20×20×h мм, ОСТ 92-0903-78	1470		1430		1410	

ФМХ углепластика Porcher арт. 3692 + ЭДТ-10П,
изготовленного методом вакуумной инфузии

Наименование показателя	Углепластик на основе ткани Porcher 3692		Модифицированная ткань			
			Fe(CNS)з		Cu	
	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1. Разрывная нагрузка исходного наполнителя, Н, размер 300×60 мм	2052	1920	3579	2372	2363	1546
2. Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа. 10×10×15 мм, ОСТ 92-1460-77	257	246	340	330	310	300
3. Предел прочности при смятии, $\sigma_{смят}$, МПа. (60±1)×15 _{-0,2} ×(6÷10) мм ОСТ 92-1475-78	92	100	123	130	120	125
4. Предел прочности при срезе, $\sigma_{срез}$, МПа. (60±1)×10 _{-0,1} ×(6÷10) мм ОСТ 92-1474-78	125	132	160	180	150	165
5. Предел прочности при растяжении, σ_r , МПа. 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	280	274	350	340	332	321
6. Модуль упругости при растяжении, E_r , ГПа. 235×25×(3-4) мм, ОСТ 92-1459-77	56,3	46,8	66	60	65	62
7. Предел прочности при сдвиге, $\tau_{сдв}$, МПа. (59±1)×(6-0,2)×(6,5±0,5) мм ОСТ 92-1472-78	28	31,4	38	40	36	39
8. Предел прочности при сколе, $\tau_{скол}$, МПа. (60±1)×(15-0,2)×(9±1) мм ОСТ 92-1472-78	21	25	32	33	28	30
9. Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа. (120±2)×(15±0,5)×(8÷10) мм ОСТ 92-1462-77	247	298	347	370	310	320
10. Плотность, ρ , кг/м ³ , 20×20×h мм, ОСТ 92-0903-78	1420		1480		1600	

Структура модифицированных углекомполитов, изготовленных методом вакуумного формования, представлена на рисунках 2 (а-з).

Структура углепластиковых образцов

Наименование материала



а) углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88, пропитанный связующим ЭДТ-10П.
(исходное состояние)



б) углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88, обработанный раствором тиоцианата железа (III) и пропитанный связующим ЭДТ-10П.



в) углеродный волокнистый материал УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88 с «электроосаждением меди» и пропитанный связующим ЭДТ-10П.



г) исходный углеродный волокнистый материал УТ-900ПМ СТО 1916-502-75969440-2006, пропитанный связующим ЭДТ-10П.



д) углеродный волокнистый материал УТ-900ПМ СТО 1916-502-75969440-2006, обработанный раствором тиоцианата железа (III) и пропитанный связующим ЭДТ-10П.



е) углеродный волокнистый материал УТ-900ПМ СТО 1916-502-75969440-2006 с «электроосаждением меди» и пропитанный связующим ЭДТ-10П.



е) исходный углеродный волокнистый материал Porcher арт. 3692, пропитанный связующим ЭДТ-10П.



ж) углеродный волокнистый материал Porcher арт. 3692, обработанный раствором тиоцианата железа (III) и пропитанный связующим ЭДТ-10П.



з) углеродный волокнистый материал Porcher арт. 3692 «» и пропитанный связующим ЭДТ-10П.

Рис. 2 – Визуализация структуры углепластиковых образцов, изготовленных методом вакуумной инфузии. Снимки получены методом оптической микроскопии с помощью прибора МЕТАМ ЛВ-31 на образцах 20×20×h мм (увеличение – ×25)

Следует отметить, что углеродные ткани типа «Урал» позволяют рассматривать и вариант непосредственного нанообразования на них (как на субстратах) с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), теоретически предполагая изменение поверхностной энергии Гиббса, способное оказать существенное влияние на повышение уровня физико-механических характеристик. Формирование нанообразований (рисунок 3) непосредственно на субстрате приводит к максимальной прочности благодаря более прочной адгезионной связи в системе «субстрат – переходный наноструктурированный слой – связующее» на границе контакта (рисунки 4, 5, 6).

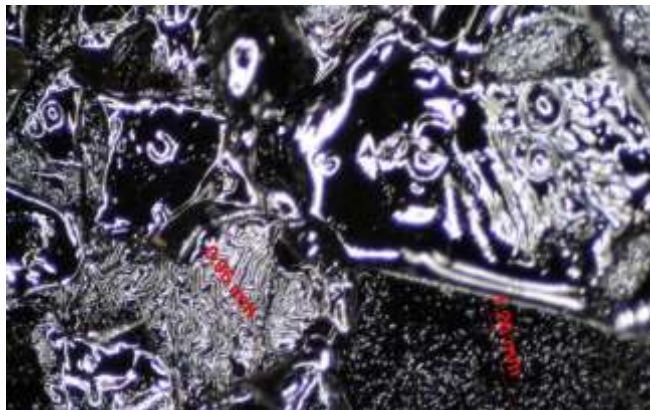


Рис. 3 – Ткань «Урал» после обработки ПАВ
и 2-х ступенчатого термостатирования

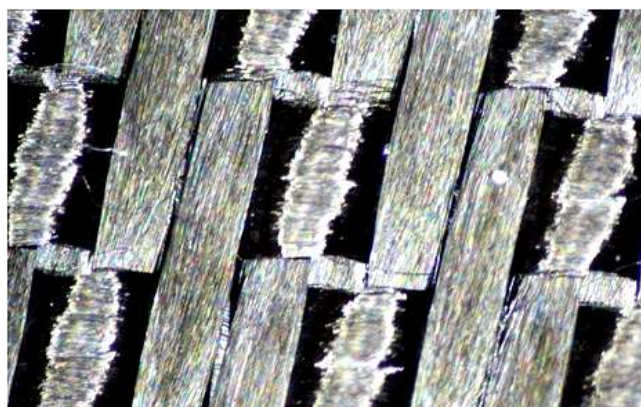


Рис. 4 – Внешний вид ткани «Урал» по основе и утку после термообработки
в присутствии ПАВ



Рис. 5 – Углеродный композит на срезе после прессования
по штатной технологии



Рис. 6 – Углеродный композит на срезе после прессования с предварительной модификацией волокнистого наполнителя

Таблица 5

Сравнительные результаты физико-механических характеристик углепластиков

Исследуемые показатели	Метод определения	№ образца		
		№1	№2	№3
		Штатные	Конц. (оптимум)	Конц. 25%
1. Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа (кгс/см ²) основа	ОСТ 92-1460-77 размер образцов 10×10×15 мм	1305	2750	1290
2. Предел прочности при растяжении, σ_r , МПа (кгс/см ²), основа	ОСТ 92-1459-77 размер образцов 235×25×(3-4) мм	1355	2725	1238
3. Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа (кгс/см ²) основа	ОСТ 92-1462-78 размер образцов (120±2)×(15±0,5)×(8÷10) мм	1347	2627	-
4. Предел прочности при сдвиге, $\tau_{сдв}$, МПа (кгс/см ²) основа	ОСТ 92-1472-78 размер образцов (59+1)×(6-0,2)×(6,5±0,5) мм	15,25	21,1	18,85
5. Плотность, ρ , кг/м ³	ОСТ 92-0903-78 метод гидростатического взвешивания	1050	1277	840
6. Содержание связующего %	ОСТ 92-0903-78 метод растворения в азотной кислоте.	30,6	31,7	33,8

Безусловно, для каждого материала, как армирующего, так и связующего должны рассматриваться индивидуальные подходы в области усиления адсорбционно-химического взаимодействия на макро-границе «субстрат – полимерная матрица». Эффект малых добавок достигается при эффективной концентрации вводимого активатора, создающего определенное пограничное состояние, выходящее за рамки макроскопического объекта на уровне макро- и микромир, при этом следует отметить ряд специфических особенностей, а именно:

- самоорганизацию гетерогенных структур,
- поверхностную энергию Гиббса,
- квантово-волновые свойства.

С точки зрения уточненной терминологии, композит – это объемное сочетание двух или более разнородных материалов с четкой границей раздела фаз и с гарантированным соединением компонентов (не допускающим взаимного проскальзывания) [8]. Модифицирование наноразмерными частицами субстратов и связующих в процессе полимеризации формирует новые структуры, отличающиеся от штатно-существующей для условно-чистого материала. На деформационно-прочностные свойства композитов максимальное влияние оказывают концентраторы напряжений (чаще всего – дефекты на границе контакта). При образовании наноструктур меняется кинетика кристаллизации за счет зародышеобразования. Учитывая этот фактор, предпочтительно использование коллоидных паст с модификатором с целью создания более регулярной надмолекулярной структуры. При этом образуется новая система «модифицируемая среда – нанокомпозит». Исходя из теоретических и экспериментальных данных, можно утверждать, что развитие трещин в полимерных матрицах является первичной формой разрушения ПКМ. В случае наноструктурированного композита при нагружении наблюдается самозалечивание макротрещин за счет присутствия разветвленной формы

присутствия нанообразований, что, в конечном итоге, предотвращает дальнейший рост трещинообразования и снижает уровень внутренних напряжений. Такой эффект наблюдается, например, при введении в органо-композит нано-дисперсного диоксида кремния, ультрадисперсных цинка или меди, в этом случае при образовании микротрещин при хранении ухудшения физико-механических свойств не наблюдается [11].

При комплексном подходе в области создания активированных волокнистых наполнителей и нано-структурированных связующих реально становится возможным достижение максимальных физико-механических характеристик с повышенной термодинамической стабильностью. При таком подходе становится возможным даже достижение высокой адгезионной прочности связи между поверхностью полиэтилена и защитными покрытиями, используя специальную технологию механической обработки полиметакрилатным порошком (в виде шлифовальной шкурки или дробы) и химического активирования. Химическая обработка полиэтилена способствует обеспечению изменению поверхностной энергии в сторону повышения гидрофильности [10].

Результаты проведенных инициативных исследований в НПО «Искра» при участии НИЦ РКТ г. Москва, ИТХ РАН г. Пермь и НИЦ «АКМ» при ПНИПУ г. Пермь продемонстрировали, что направленная модификация различных субстратов на органической и неорганической основе позволяет значительно повысить уровень физико-механических характеристик композиционных материалов и обеспечить их конкурентоспособность в области прикладной химии для применения в перспективных проектах новых изделий. При этом, для каждого материала и с учетом особенностей технологического формования необходимы оптимальные подходы к выбору способа активирования поверхности, исходя из расчетов технической и экономической целесообразности. Следует отметить, что в отечественной практике конкуренция между органопластиком и углепластиком не

состоялась. В повышении прочности отечественного угле-волокна, наблюдается отставание остается по сравнению с зарубежными материалами, поэтому концентрация внимания на совершенствовании формирования гетерогенных макроструктур с точки зрения взаимодействия армирующих активированных наполнителей органической и неорганической структуры на границе с полимерными связующими различного класса является своевременной и достаточно актуальной.

Выводы

1. Комплекс представленных результатов исследований в области получения композитов на примере углепластиков показывает важность значения изменения поверхностной энергии субстратов перед пропиткой.

2. Углепластики с углеродными тканями типа «Урал» позволяют реально рассматривать вариант непосредственного осаждения нано-трубок с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), используя благоприятное влияние нано-структурирования на повышение уровня физико-механических характеристик.

3. Целесообразно расширение направления работ с нано-осаждением и на других субстратах, индивидуально подходя к выбору способных к сублимации полимеров при относительно невысоких температурах и без выделения вредных химических веществ в окружающую среду.

4. Развитие комплексного подхода к созданию нано-структурированных композитов и нано-технологий для их формирования - принципиально новое и экономичное направление для перспективного материаловедения композитов.

Литература

1. Берлин А.А. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники /И.А. Ассовский // Космический вызов XXI века. – М. 2007, с. 17–26.

2. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы.// Пермь, Пермский государственный университет. – 2009, 342 с.

3. Шайдурова Г.И. Влияние структурных особенностей арамидных волокон на ФМХ органопластиков / А.Ю. Лузенин, Ю.Г. Лузенин //Материалы XI Всероссийской научно-технической конференции Пермь, - 2008 г, с.43–44.

4. Милехин Ю.М. Пути совершенствования корпусов ракетных двигателей твердого топлива в России и за рубежом / С.А. Гусев, А.К. Яницкий, В.В. Соколов // Журнал «Вопросы оборонной техники». Серия 15, 2015.

5. Димитриенко И.П. К вопросу о подтверждении длительного срока эксплуатации изделий из ПКМ / С.Н. Сычугов // Журнал «Вопросы оборонной техники», серия 15 , 1998, -с. 19–23

6. Шайдурова Г.И. Аналитические исследования в области разработки и применения нанокompозитов / С.А. Лобковский, Е.В. Зубова // журнал «Вопросы оборонной техники», серия 15 , - 2014, - с.63-66

7. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи./ Е.Н. Каблов // Энциклопедический справочник, 2007 г., №1.

8. Карпов Я.С. Проектирование деталей и агрегатов из композитов./ Я.С. Карпов// Харьков «ХАИ» ,2010 г., с.14-16

9. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис //Техносфера, / 2003 г., 336 с.

10. Патент РФ МПК 2 694 765 С1.// Способ защиты от влаги корпусов из композиционных материалов./ Шайдурова Г.И., Васильев И.Л., Зубарев С.А., Гаврилович. Патент №2694765 от 28.08.2018. г.

11. Шатров В.Б. Экспериментальные исследования влияния малых добавок на ФМХ органопластиков / Шайдурова Г.И., Ощепкова М.Ю. // Журнал «Вопросы оборонной техники, серия 15, №4 2006 г. С. 26–29.

УДК 620.179.1

Дисперсия волн Лэмба для неразрушающей диагностики слоистых композитов

Авершьева А.А.¹

anna.aversheva@rsce.ru

¹ПАО «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им. С.П. Королева»

Аннотация:

В докладе представлено аналитическое исследование распространения волн Лэмба в слоистых композитах и дана оценка применению соответствующего теоретического решения для облегчения экспериментальной неразрушающей диагностики свойств внутренних слоев в композиционных материалах.

Ключевые слова:

волны Лэмба, неразрушающая диагностика, поверхностные волны, формализм Коши.

1. Введение

В авиакосмической промышленности для ответственных деталей конструкции все чаще применяются композиционные материалы. Неразрушающая диагностика играет существенную роль на всех этапах производства и эксплуатации самолетов и космических аппаратов, для которых надежность компонентов имеет решающее значение, особенно учитывая, что реальный срок службы изделия часто превосходит предполагаемый срок эксплуатации, а возможные аварии могут привести к катастрофическим последствиям. Большинство классических методов неразрушающей диагностики оказываются малоэффективными для исследования композиционных материалов.

Большим потенциалом обладает акустическая диагностика с использованием поверхностных волн. Благодаря своим дисперсионным свойствам и высокой проникающей способности наибольший интерес для исследования представляют волны Лэмба. Одним из перспективных направлений применения волн Лэмба для неразрушающей диагностики является использование дисперсионных кривых для определения физико-механических свойств слоя в слоистой среде и диагностики расслоений в композиционных материалах.

Волны Лэмба позволяют обнаруживать трещины, пустоты, коррозию и расслоения между слоями, оценивать качество клеевого соединения компонентов, определять физико-механические свойства, как в только что изготовленных материалах, так и при эксплуатации. Они способны значительно сократить время осмотра, обеспечивая более быстрое получение данных, поэтому экономически выгодны. Применение акустических волн в авиакосмической промышленности рассмотрено в [1].

Понимание процесса распространения волн Лэмба формирует теоретическую основу алгоритмов обработки результатов экспериментальных исследований. Если в основе алгоритма обработки

результатов экспериментальных исследований физико-механических свойств будет лежать сравнение экспериментально полученных дисперсионных кривых с кривыми, найденными теоретически, это позволит определять свойства любого из внутренних слоев. Пока же получение объективных и достоверных результатов при проведении диагностики при помощи волн Лэмба даже в случае малого количества слоев очень затруднительно и зависит от опыта персонала, а из-за отсутствия точного аналитического решения для многослойных систем такая диагностика становится практически невозможной.

По данному направлению следует особо выделить первые теоретические исследования [2], а также более поздние теоретические и экспериментальные исследования [3–7]. Для исследования распространения волн Лэмба в слое разработаны весьма эффективные подходы: метод потенциалов, трехмерный и шестимерный комплексный формализмы. При исследовании многослойных систем обычно используется трехмерный формализм совместно с методом передаточных матриц [8] или методом Глобальной матрицы [9]. Также разработаны различные приближенные методы. Однако эти методы обладают численной неустойчивостью, особенно при рассмотрении высоких частот и большого количества слоев.

Особый интерес представляют вопросы распространения волн Лэмба в материалах с отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетиках), которые находят все большее применение как составляющая многослойных материалов.

Точные аналитические решения позволят получить точные корреляционные зависимости между дисперсионными характеристиками волн и характеристиками материалов, что существенно упростит и ускорит процесс настройки оборудования и обработки результатов, полученных экспериментально и сделать диагностику более эффективной.

2. Основные уравнения теории волн и методы их решения.

Для упругой однородной анизотропной среды при отсутствии объемных сил уравнение движения можно представить в векторной форме

$$\operatorname{div}_x \mathbf{C} \cdot \nabla_x \mathbf{u} - \rho \ddot{\mathbf{u}} = 0 \quad (1)$$

где \mathbf{u} – поле перемещений, ρ – плотность материала среды, \mathbf{C} – положительно определенный четырехвалентный тензор упругости.

Решение уравнения (1) можно представить в экспоненциальной форме:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{f}(\zeta) e^{ir(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - ct)} \quad (2)$$

где $x \equiv \{x, y, z\}$ – радиус-вектор; \mathbf{f} – неизвестная векторная функция от мнимой координаты $\zeta = ir(\mathbf{x} \cdot \mathbf{v})$ в направлении, определяемом вектором \mathbf{v} , \mathbf{v} – единичный вектор нормали к срединной поверхности слоя; \mathbf{n} – единичный вектор, задающий направление распространения волны.

Для исследования волн Лэмба, распространяющихся в анизотропной пластине, необходимо преобразовать векторное уравнение движения второго порядка к системе уравнений первого порядка. Это может быть выполнено с помощью шестимерных формализмов.

В формализме Коши представление для гармонических волн Лэмба определяется в виде (2). При введении новой вектор-функции

$$\mathbf{V}(\zeta) = \partial_\zeta \mathbf{f}(\zeta) \quad (3)$$

уравнение движения (1) при условии положительной определенности \mathbf{C} преобразуется к нормальной форме Коши

$$\partial_\zeta \begin{pmatrix} \mathbf{f} \\ \mathbf{V} \end{pmatrix} = \mathbf{G} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{f} \\ \mathbf{V} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $(\mathbf{f}, \mathbf{V})^T$ – шестимерная векторная функция; \mathbf{G} – фундаментальная матрица 6×6 ; \mathbf{O} – нулевая матрица 3×3 :

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{O} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{A}_1^{-1} \cdot \mathbf{A}_3 & -\mathbf{A}_1^{-1} \cdot \mathbf{A}_2 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{v}; \quad \mathbf{A}_2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{v}; \quad \mathbf{A}_3 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{n} - \rho c^2 \mathbf{I}. \quad (6)$$

При помощи (5), общее решение (4) может быть представлено в Эйлеровой экспоненциальной форме

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}(\zeta) \\ \mathbf{V}(\zeta) \end{pmatrix} = e^{\zeta \mathbf{G}} \cdot \mathbf{X}_6, \quad (7)$$

где \mathbf{X}_6 – шестимерный комплексный вектор неизвестных коэффициентов, определяемый через граничные условия.

Вектор напряжений \mathbf{t}_v и матрица \mathbf{A}_4 определяются по формулам

$$\mathbf{t}_v(\zeta) = (\mathbf{A}_1 \partial_\zeta + \mathbf{A}_4) \cdot \mathbf{f}(\zeta), \quad (8)$$

$$\mathbf{A}_4 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}. \quad (9)$$

Объединяя (7) и (8), получим перемещения на поверхности на обеих сторонах слоя

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}(\pm irh) \\ \mathbf{t}_v(\pm irh) \end{pmatrix} = \mathbf{Z} \cdot e^{\pm irh \mathbf{G}} \cdot \mathbf{X}_6. \quad (10)$$

В уравнении (10):

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{O} \\ \mathbf{A}_4 & \mathbf{A}_1 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Уравнение (10) позволяет исключить \mathbf{X}_6 , выражая перемещения и поверхностные усилия на одной стороне слоя через соответствующие векторы с другой стороны.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}(-irh) \\ \mathbf{t}_v(-irh) \end{pmatrix} = \mathbf{T} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{f}(+irh) \\ \mathbf{t}_v(+irh) \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где $2h$ – толщина слоя, а матрица \mathbf{T} имеет вид

$$\mathbf{T} = \mathbf{Z} \cdot e^{-2irh\mathbf{G}} \cdot \mathbf{Z}^{-1} \quad (13)$$

Представление (7) справедливо, если матрица \mathbf{G} является вырожденной. Условием вырожденности матрицы является следующее выражение

$$\det \left[(\mathbf{O} \ \mathbf{I}) \cdot \mathbf{T} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{O} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (14)$$

где $(\mathbf{O}, \ \mathbf{I})$ – перемещения от нулевых усилий на поверхности, а $(\mathbf{I}, \ \mathbf{O})^T$ – нулевые перемещения от усилий. Матрица T является основной матрицей для получения дисперсионных соотношений.

3. Постановка задачи и полученные результаты

Решение задачи о распространении волн Лэмба в слоистых средах строилось с использованием комбинированного метода, объединяющего шестимерный комплексный формализм Коши и модифицированный метод передаточных матриц, позволяющий значительно повысить устойчивость решения, обеспечивая более высокую точность результатов.

Вначале рассматривалось решение для двухслойной среды, а затем было спроектировано решение для многослойной среды.

Рассмотрим незакрепленную двухслойную среду, толщина каждого слоя которой изменяется от $-h_k$ до $+h_k$, $k = 1, 2$ – номер слоя (рисунок 1).

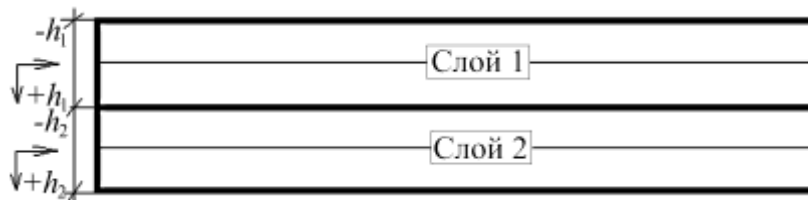


Рис. 1 – Незакрепленная двухслойная среда

Наружные поверхности слоев предполагаются свободными:

$$\{t_v |_{x \cdot v = -h_1} = 0\} \quad (15)$$

где t_v и t_{-v} – напряжения на поверхностях первого и второго слоев соответственно. Условия совпадения на границе контакта

$$\{u|_{x \cdot v = +h_1} = u|_{x \cdot v = -h_2} \} . \quad (16)$$

Шестимерное поле для каждого слоя представляется в терминах фундаментальной матрицы $e^{irG_k x}$

$$(u_k(x, t) | \quad) , \quad (17)$$

где $v_k(x, t) = V_k e^{ir(n \cdot x - ct)}$; V_k определяется по формуле (4); x – координата по глубине слоя; X_{6k} – шестимерный комплексный вектор, соответствующих вектору \mathbf{X}_6 формул (7) и (10).

Подстановка (17) в условие (16) дает (18)

$$\begin{pmatrix} I & O \\ (A_4)_1 & (A_1)_1 \end{pmatrix} \cdot (e^{-irG_1 h_1} X_{61}) = \begin{pmatrix} I & O \\ (A_4)_2 & (A_1)_2 \end{pmatrix} (e^{+irG_2 h_2} X_{62}). \quad (18)$$

Если тензор C_k , $k = 1, 2$, положительно определен, то все матрицы размером 6×6 невырожденные, и шестимерный вектор X_{62} можно представить в терминах X_{61} :

$$X_{62} = (e^{-irG_2 h_2}) \cdot \begin{pmatrix} I & O \\ (A_4)_2 & (A_1)_2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I & O \\ (A_4)_1 & (A_1)_1 \end{pmatrix} (e^{-irG_1 h_1}) X_{61}. \quad (19)$$

Выражение (21) составляет основу метода передаточных матриц, в то время как матрицы, появляющиеся с правой стороны, известны как передаточные матрицы. Принимая во внимание выражение (21), граничные условия (17) могут быть представлены в следующей форме

$$M \cdot X_{61} = 0, \quad (20)$$

где матрица \mathbf{M} размером 6×6 для материала, состоящего из $n > 0$ однородных моноклинных контактирующих слоев представляет собой выражение:

$$M = \left(\left((A_4)_1, (A_1)_1 \right) \cdot (e^{+irG_1 h_1}) \right) | \quad) . \quad (21)$$

В (21) $(A_4)_k$, $(A_1)_k$, $k = 1, 2$ – матрицы 6×6 . Существование нетривиального решения для уравнения (20) эквивалентно удовлетворению условия

$$\det(M) = 0, \quad (22)$$

При расчетах свойства одного из слоев оставались постоянными. Коэффициент Пуассона одного из слоев оставался постоянным и равен 0,3, коэффициент Пуассона другого слоя изменялся от -0,95 до 0,45, $c_{p1} = c_{p2} = 1$, $\rho_1 = \rho_2 = 1$, $h_1 = h_2 = 1$. Полученная дисперсионная кривая представлена на рисунке 2.

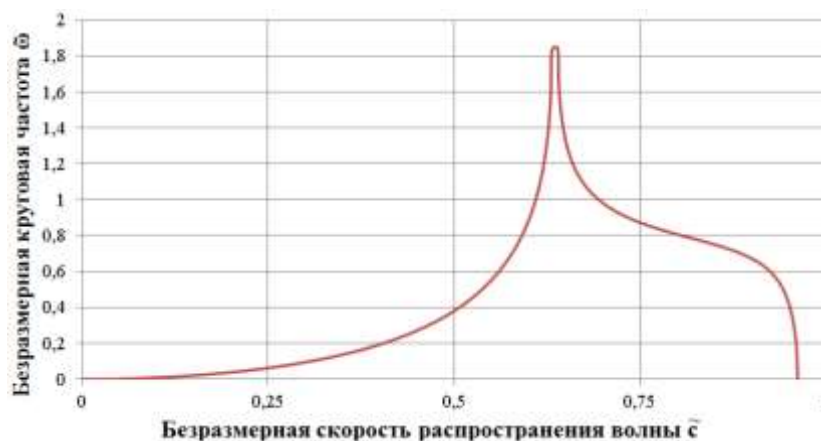


Рис. 2 – Фундаментальные моды дисперсионной кривой для двухслойной среды

График зависимости второй предельной скорости $c_{2\text{lim}}$ от коэффициента Пуассона представлен на рисунке 3, где $\tilde{\omega} = \omega h / c_{p2}$ – безразмерная круговая частота; $\tilde{c} = c / c_{p2}$ – безразмерная скорость распространения волны; c_{p2} – скорость продольной волны во втором слое.

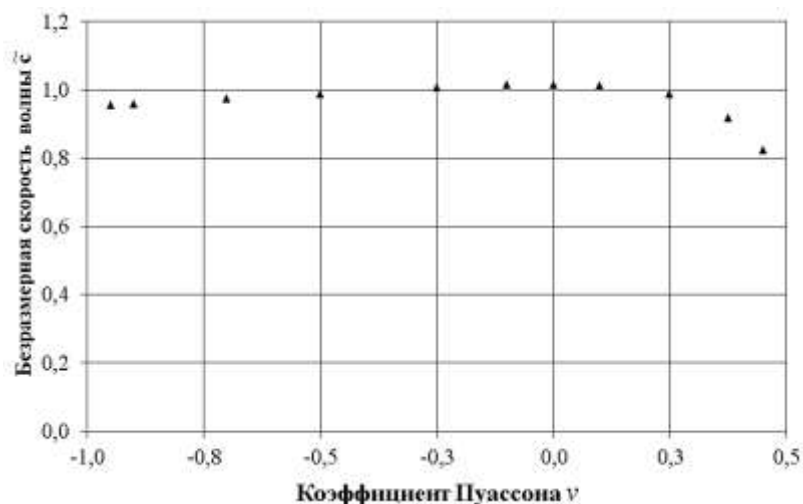


Рис. 3 – График зависимости второй предельной скорости c_{2lim} от коэффициента Пуассона

Представленный аналитический метод был апробирован на экспериментальных результатах [10]. Рассматривалось распространение волн Лэмба в углепластике с характеристиками: $E_{11}=143\text{ГПа}$, $E_{22}=9,1\text{ГПа}$, $G_{12} = 4,8\text{ГПа}$, $\nu_{12}=\nu_{23}=0,3$, $\rho=1650\text{ кг/м}^3$. Укладка слоев толщиной 0,17 мм произведена по следующей схеме – $[0/90/+45/-45]_{SYM}$. Результаты сравнения представлены на рисунке 4.

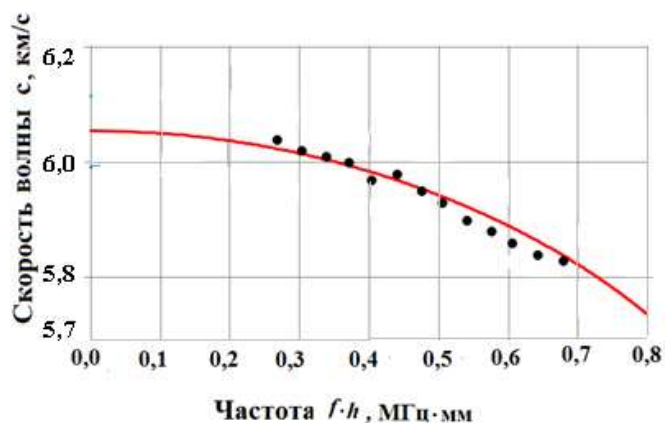


Рис. 4 – Сравнение результатов экспериментальных исследований [10] с результатами аналитического решения

4. Выводы

Установлены корреляционные зависимости скорости распространения волн Лэмба с физико-механическими характеристиками слоя в многослойной системе. В итоге можно сделать вывод, что дисперсионные кривые являются репрезентативными для оценки свойств внутренних слоев недоступных для прямых методов.

Используемый метод, объединяющий формализм Коши и метод передаточных матриц Томсона – Хаскела, позволяет получать дисперсионные кривые для волн Лэмба, распространяющихся в слоистых средах при любом количестве слоев. Результаты настоящих исследований необходимы для применения при диагностике композиционных материалов в авиакосмической отрасли с помощью волн Лэмба.

Литература

1. Rose, J.L. Ultrasonic guided waves for the detection of anomalies in aircraft components / J.L. Rose, L. Soley // *Materials Evaluation*. – 2000. – Vol. 50. – Pp. 1080–1086.
2. Lamb H. On Waves in an Elastic Plate // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1917. – Vol. 93(648). – Pp. 114–128.
3. Викторов И.А. Ультразвуковые волны Лэмба. Обзор // *Акустический журнал*. – 1965. – Т.11. – С. 1–18.
4. Ewing W.M., Jardetzky W.S., Press F. *Elastic waves in layered media* . – McGraw-hill book company: New-York, Toronto, London, 1957. – 390 p.
5. Бреховских Л.М. *Волны в слоистых средах*. – М.: Наука, 1973. – 343 с.
6. Lowe, M.J.S. *Plate waves for the NDT of diffusion bonded titanium: PhD Thesis* – London: Imperial College, 1992.

7. Alleyne D.N., Cawley P. The Interaction of Lamb Waves with Defects // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. –1992. – Vol. 39. –Pp. 381–397.

8. Haskell, N.A. Dispersion of surface waves on multilayered media / N.A. Haskell // Bulletin of the Seismological Society of America. – 1953. – Vol. 43. – Pp. 17–34.

9. Mal, A.K. A differential equation for surface waves in layers with varying thickness / A.K. Mal, L. Knopoff // Journal of Mathematical Analysis and Applications. –1968. – Vol. 21. – Pp. 431–444.

10. Pant S. Lamb Wave Propagation and Material Characterization of Metallic and Composite Aerospace Structures for Improved Structural Health Monitoring (SHM): PhD Thesis / S. Pant. – Carleton University Ottawa, Ontario, 2014. – 235 p.

УДК 620.179.16

Ультразвуковой контроль тонкостенных титановых сварных швов с исключением слипания

Исхужин Р.Р.¹; Борисов В.Н.¹, д.т.н.;

Атавин В.Г.¹, к.т.н.; Узких А.А.¹;

Хафизова К.К.¹

bvn@ted.ch70.chel.su

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»

Аннотация:

Приведена методика прецизионного ультразвукового контроля тонкостенного сварного шва титановой оболочки с помощью волн Лэмба. Слипание материала в сварном шве исключается по сигналу от малой проточки в зоне корня сварного шва. Контроль осуществляется в иммерсионной среде с помощью прецизионной аппаратуры и фокусирующих преобразователей.

Ключевые слова:

неразрушающий ультразвуковой контроль, титан, волны Лэмба.

Введение

В атомной технике применяются тонкостенные оболочки ответственного назначения. К сварным швам (СШ) таких оболочек предъявляются жесткие требования по прочности и, соответственно, бездефектности. С целью обеспечения контроля качества СШ оболочек разрабатываются специализированные методики и системы ультразвукового контроля (УЗК). Выбор ультразвукового метода обусловлен требованием высокой чувствительности контроля в условиях криволинейных швов со сложной разделкой, а также одностороннего доступа к шву. При этом, к наиболее сложным СШ, с точки зрения УЗК, относятся швы с подкладными кольцами и выполненные из материалов, склонных к образованию слипаний – участков СШ, хорошо проводящих ультразвуковые волны, но не обеспечивающих механической прочности. В данной статье приведены методические решения УЗК СШ криволинейной оболочки из сплава ВТ-20, осложненного перечисленными факторами.

Объект контроля

Оболочка выполнена из двух полусфер толщиной 0,6 мм. Сварка выполняется электронно-лучевым методом. Под сварной шов устанавливается подкладное кольцо-подложка сечением 2×0,6 мм из сплава ВТ-20, ограничивающее выход электронного луча на внутреннюю поверхность. Исходя из требуемых прочностных характеристик оболочки, СШ должен быть проварен на полную глубину с допуском внедрением в подкладное кольцо.

Как известно, например из [1], многие сплавы при сварке имеют склонность к образованию слипаний. К таким сплавам относятся и титановые. С целью исключения влияния слипаний на достоверность УЗК в конструкцию СШ введена проточка размером $0,13^{+0,025} \times 0,13^{+0,025}$ мм. Схема разделки шва приведена на рисунке 1. Проточка является физическим

индикатором проплавления корня СШ. Если проплавления не произошло, то проточка служит хорошим отражателем ультразвуковых волн. Схема системы иммерсионного контроля оболочки приведена на рисунке 2.

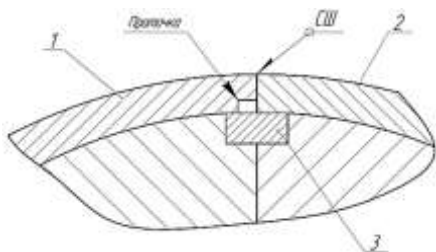


Рис. 1 – Схема разделки шва:
1 – полусфера 1; 2 – полусфера 2;
3 – подкладное кольцо

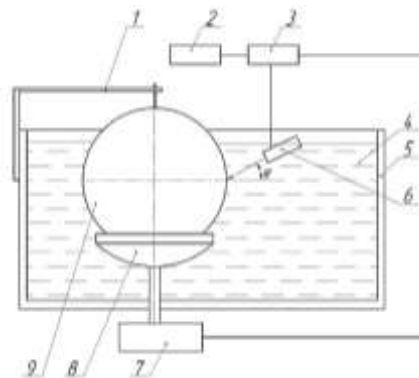


Рис. 2 – Схема системы контроля:
1 – кронштейн; 2 – ПК; 3 – дефектоскоп;
4 – иммерсионная жидкость; 5 – ванна;
6 – ПЭП; 7 – двигатель; 8 – опора;
9 – оболочка.

На рисунке 2 датчик настроен на сканирование поперек СШ. Сканирование вдоль СШ выполняется аналогично путем перемещения ПЭП с помощью механического манипулятора.

Волны контроля

В неразрушающем контроле листов, труб и оболочек, имеющих толщину стенки менее 5 мм наиболее эффективно [1–3] используются волны Лэмба. Параметры их распространения в материале рассчитываются с помощью дисперсионных уравнений [2]. Для сплава ВТ-20 толщиной 0,6 мм зависимости основных параметров имеют вид, представленный на рисунке 3. Из графиков видно, что моды выше нулевых распространяются при частотах от 3 МГц и более. При этом зависимости углов возбуждения нулевых мод с высшими модами сближаются на частотах более 7 МГц. В этой связи, для обеспечения хорошей чувствительности и, при этом, недопущения влияния на результат контроля ненулевых мод (слияния сигналов) выбрана частота ПЭП – 5 МГц. Фокусировка ПЭП – сферическая, как наиболее чувствительная. Информативная мода контроля и угол её возбуждения для

материала оболочки определены с помощью фазированного антенного сканирования по методике [4]. В результате анализа выбрана мода a_0 и угол возбуждения 32° .

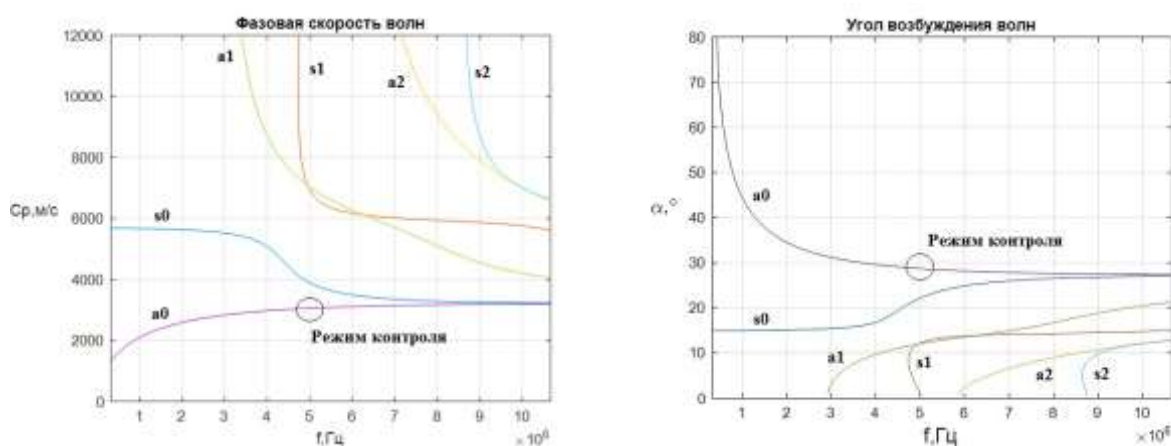


Рис. 3 – Зависимости параметров волн Лэмба от частоты в сплаве VT-20 толщиной 0,6 мм

Аппаратура контроля

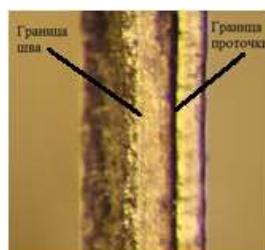
Контроль СШ оболочки выполняется с помощью дефектоскопа Р163-Л8, имеющего расширенные возможности работы с волнами Лэмба. В частности, в ПО прибора включена функция анализа сигналов волн одновременно по времени и частоте (вейвлет-анализ). Это позволяет детализировать частотно-скоростные зависимости мод для правильного подбора фильтров. Прецизионная фильтрация сигналов осуществляется по частоте с шагом 1 МГц и по времени с шагом 10 нс.

Оценка чувствительности контроля

Возможности УЗК оценивались путем сканирования СШ оболочек, выполненных на различных режимах сварки и, соответственно, имеющих различную глубину провара. Далее результаты ультразвукового сканирования сопоставляли с данными металлографического анализа СШ. Участки шва с непроваром разламывали вдоль, на проваренных участках делали поперечные шлифы. Фотографии шлифов характерных дефектов приведены на рисунке 4.



Поперечный шлиф,
пора диаметром 0,1 мм



Продольный разлом,
непровар глубиной
около 0,3 мм



Поперечный шлиф,
качественный СШ

Рис. 4 – Фотографии шлифов дефектов СШ

Метрологическая оценка чувствительности методики контроля показала, что она позволяет выявлять продольные трещины глубиной 0,13 мм и более, поперечные трещины глубиной 0,3 мм и более, объемные дефекты типа пор диаметром 0,3 мм и более. Вероятность выявления минимальных пороговых дефектов не менее 0,95.

Заключение

Результаты работы показали эффективность применения проточки в качестве индикатора непровара при УЗК слипающихся сплавов. Проточка размером $0,13^{+0,025} \times 0,13^{+0,025}$ мм уверенно выявляется волной Лэмба а0 с помощью сферически-сфокусированного датчика на частоте 5 МГц. Высокая информативность сигнала волн достигнута с применением вейвлет-анализа и прецизионных цифровых фильтров с малым шагом – 1 МГц по частоте и 10 нс по времени.

Литература

1. Щербинский В.Г., Алешин Н.П. Ультразвуковой контроль сварных соединений. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. – 496 с., ил.
2. Викторов И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике. М.: Наука, 1966. – 169 с.

3. Неразрушающий контроль: Справочник: В 8 т./ Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 3. И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. Ультразвуковой контроль. – 2-е изд., испр. – М.: Машиностроение, 2008. – 864 с.: ил.

4. Исхужин Р.Р., Атавин В.Г. Определение оптимального угла возбуждения волн Лэмба с применением фазированной антенной решетки. ХХI Всероссийская конференция по неразрушающему контролю и технической диагностике: сборник трудов. – М.: Издательский дом «Спектр», 2017. – 364 с.: ил.

УДК 620.179.16

**Мониторинг усталостных повреждений в сварных швах
дифракционно-временным методом при продлении сроков
эксплуатации конструкций**

Кочергин Д.В.¹; Садкин К.Е.¹, к.т.н.; Топинко А.Ю.¹

topinkoaleksey@yandex.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург

Аннотация:

Усталостная прочность сварных конструкций, подвергаемых циклическому нагружению, лимитируется ресурсом сварных соединений, как наиболее уязвимого места по отношению к возможности возникновения усталостного повреждения. В статье рассмотрена возможность применения УЗК с использованием дифракционно-временного метода для объективного контроля сварных соединений на предмет наличия усталостных повреждений в начальной стадии, что является актуальным при продлении сроков эксплуатации.

Ключевые слова:

дифракционно-временной метод, сварные соединения, ультразвуковой контроль, измерение трещин.

Введение

Неотъемлемой частью продления сроков эксплуатации сварных стальных конструкций, подвергающихся циклическому нагружению, является определение их остаточного ресурса по отношению к возможности возникновения усталостного повреждения. Такие оценки выполняются, как правило, на базе расчетных методик с учетом данных о напряженно-деформированном состоянии и истории нагружения конкретного изделия. Однако, нередки случаи, когда исчерпывающая информация о истории нагружения отсутствует. В таких ситуациях целесообразным является проведение фактической оценки состояния конструкции в части наличия/отсутствия усталостных повреждений.

Циклическая прочность сварных конструкций лимитирована циклической прочностью сварных соединений. Иными словами, именно сварные соединения являются наиболее вероятным местом зарождения усталостных повреждений (за исключением изделий машиностроения). Обусловлено это рядом факторов, к которым в первую очередь следует отнести концентрацию напряжений по границе усиления и основного металла. Вид типичной усталостной трещины в концентраторе формы шва (КФС, в англоязычной литературе «Weld Toe») приведен на рисунке 1.

Из рисунка видно, что трещина стартует по линии сплавления с дальнейшим продолжением в основной металл, перпендикулярно направлению первых главных напряжений в поле, обусловленном суперпозицией приложенной нагрузки и остаточных сварочных напряжений.

Неразрушающий контроль таких трещин методами визуального осмотра, магнитопорошковой дефектоскопии, либо капиллярной дефектоскопии затруднен в силу их расположения по границе сварного шва. Достоверно определить наличие трещины в таких условиях, с учетом возможного наличия продуктов коррозии представляется возможным при их

раскрытии от 0.5 мм и более. При таком раскрытия глубина дефектов может быть уже существенно выше допускаемой.

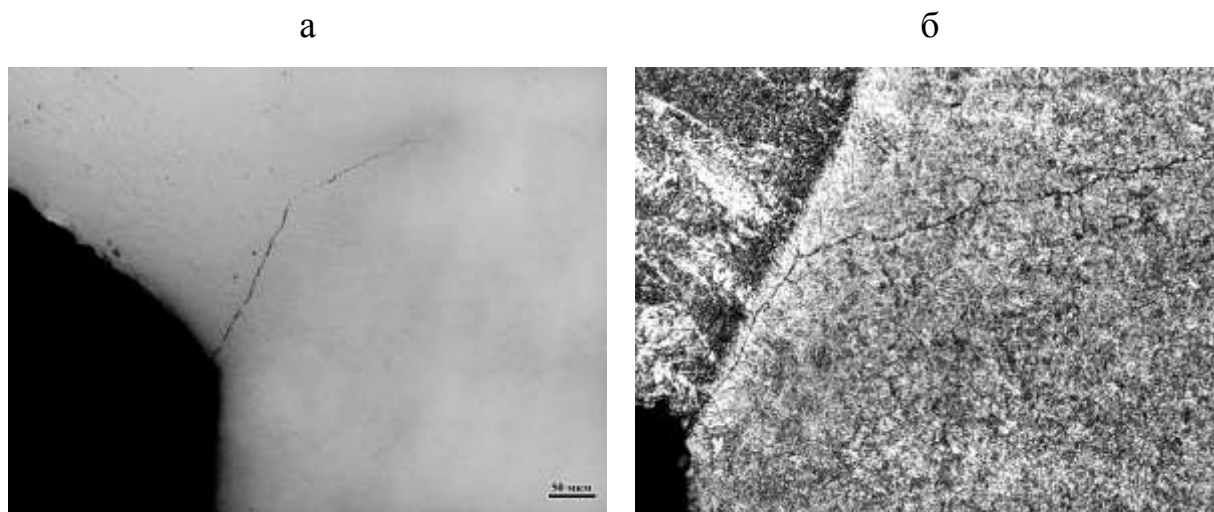


Рис. 1 – Трещина в концентраторе формы шва
а – макрошлиф усталостной трещины до травления; б – макрошлиф усталостной трещины после травления

В рамках настоящей работы предложен подход к обнаружению начальной стадии усталостного повреждения в КФШ сварных соединений УЗК с использованием дифракционно-временного метода (ДВМ).

Дифракционно-временной метод, известный в англоязычной литературе как метод TOFD (Time-of-flight Diffraction), основан на анализе волн, дифрагированных на концах дефекта, и представляется весьма перспективным с точки зрения получения информации о размере и координатах дефектов.

Подробное описание принципов работы метода освещалось во многих отечественных статьях, таких как «Дифракционно-временной метод» Ермолова И.Н [1], «Определение размеров трещин ультразвуковым методом» [2] и «Ультразвуковой способ определения размеров трещин» [3] Григорьева М. В., Гребенникова В. В., Семерханов С.В. и Гурвича А.К., но полноценные книги о ДВМ написаны только зарубежными авторами, например «Engineering applications of ultrasonic time-of-flight diffraction» Charlesworth

J.P. и Temple J.A.G. [4]. Также отсутствует отечественная методическая документация по данному методу, в то время, как существует полноценная зарубежная документация по проведению контроля. Для получения наиболее полного представления методики контроля ДВМ, рекомендуются к изучению BS 7706:1993 [5], BS EN ISO 16828:2014 [6] и ISO 10863:2011 [7].

Определение параметров дифракционно-временного метода при поиске и измерении поверхностных усталостных трещин в сварном соединении

Ультразвуковой контроль с помощью ДВМ основан на анализе времени распространения волн, дифрагированных на несплошностях. На рисунке 2 приведена схема контроля ДВМ.

В данной работе исследовались сварные тавровые соединения с усталостными трещинами, показанные на рисунке 3, имитирующие реальную конструкцию. Основной и притыкаемый элементы выполнены из высокопрочной стали, а сварка проведена аустенитными и ферритными материалами.

Традиционным УЗК в подобных соединениях такой эксплуатационный дефект не выявляется на фоне отражений от валиков усиления шва. Стоит отметить, что с помощью контроля головными волнами с основного элемента (стенки таврового соединения), возможно выявить и оценить усталостную трещину, но при этом в силу амплитудного характера оценки, однозначно определить его размер не представляется возможным. ДВМ же позволяет определить глубину залегания и положение усталостной трещины, и провести расчётную оценку остаточного ресурса.

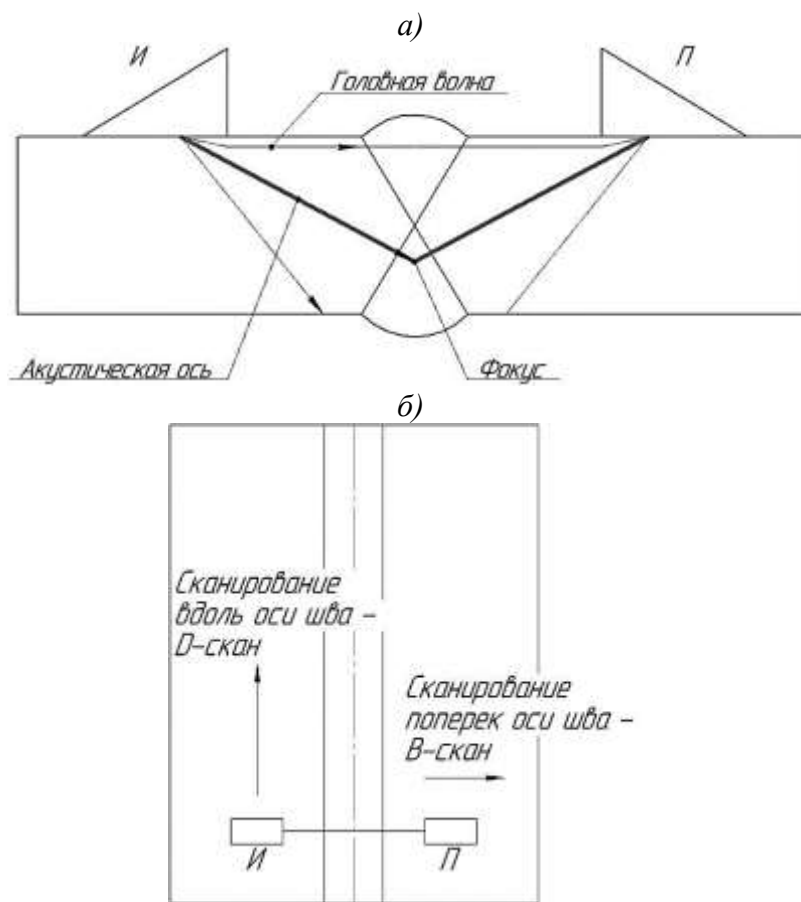


Рис. 2 – Схема контроля дифракционно-временным методом
а – вид сбоку, б – вид сверху

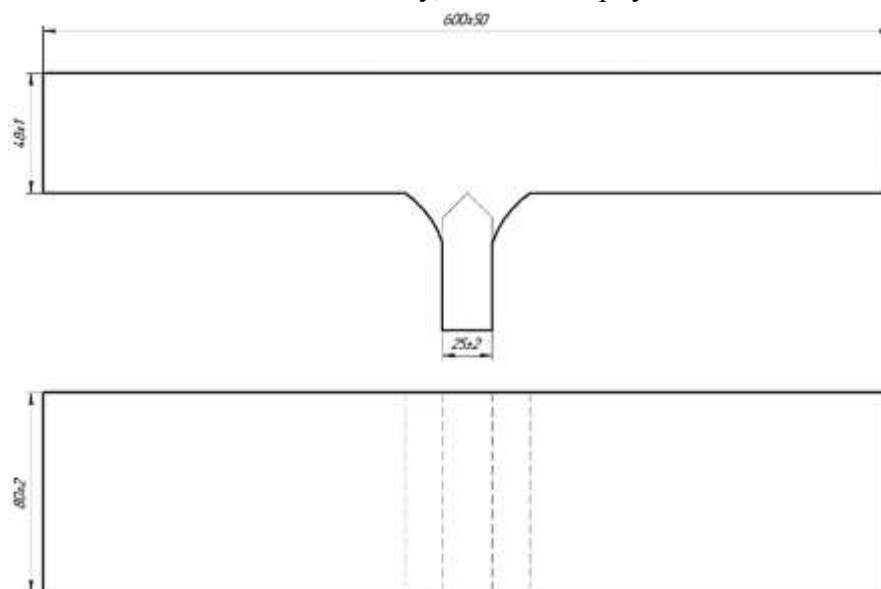


Рис. 3 – Основные геометрические размеры образцов для испытаний

Точность ДВМ обуславливается погрешностью определения глубины залегания, которая, в свою очередь, зависит от положения дефекта

относительно точки пересечения акустических осей в основной плоскости падения (продольное положение), погрешности определении времени прихода сигналов, погрешности определении скорости продольной волны, погрешности установки расстояния между точками выхода преобразователя.

Погрешность от продольного положения дефекта определяется:

$$\delta d = \frac{\sqrt{c^2 t^2 - 4s^2} \delta y^2}{2 \sqrt{0.25 - \frac{\delta y^2}{c^2 t^2}}} \quad (1)$$

где δd – погрешность определения глубины залегания, c – скорость продольной волны, t – время прихода сигнала от дефекта, s – половина расстояния между точками выхода преобразователей, δy – смещение дефекта относительно точки пересечения акустических осей.

Погрешность при определении времени определяется:

$$\delta d = \frac{c \delta t \sqrt{d^2 + s^2}}{2d}, \quad (2)$$

где δt – ошибка определения времени, d – глубина залегания дефекта.

Погрешность при определении скорости определяется:

$$\delta d = \frac{\delta c (d^2 + s^2 - s \sqrt{d^2 + s^2})}{cd}, \quad (3)$$

где δc – ошибка определения скорости.

Погрешность от ошибки установки расстояния между точками выхода преобразователей определяется:

$$\delta d = \frac{\delta s (\sqrt{d^2 + s^2} - s)}{d}, \quad (4)$$

где δs – ошибка установки половины расстояния между точками выхода преобразователей.

Также важным параметром ДВМ является разрешающая способность – возможность разделить источники дифракции, расположенные близко друг от друга.

Разрешающая способность ДВМ определяется:

$$R = \sqrt{\frac{c(t_n + t_d)^2}{4} - s^2 - d}, \quad (5)$$

где t_n – длительность импульса, t_d – время прихода импульса от глубины залегания дефекта d .

При расчёте глубины залегания дефекта считается, что он расположен посередине между точками выхода преобразователей. По этой причине возникает погрешность при смещении реального продольного положения дефекта от оси сканирования, которое можно определить по формуле (1). Проиллюстрировать это можно с помощью эллиптической кривой, показанной на рисунке 4.

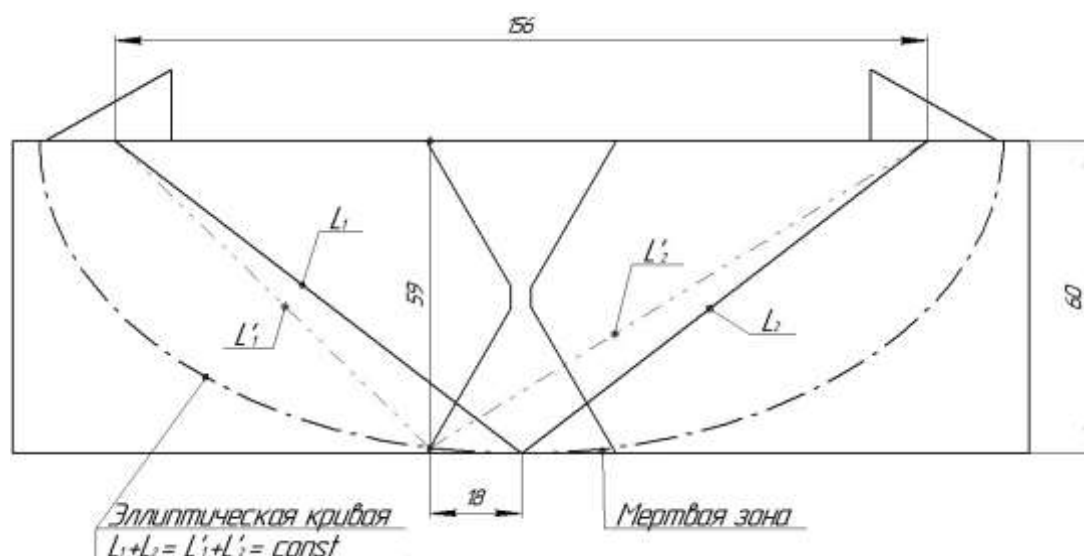


Рис. 4 – Эллиптическая кривая при контроле ДВМ

Сигналы, поступающие первыми на приёмник при ДВМ, проходят через объект контроля по самому короткому пути. Эллиптическая кривая соединяет все точки, имеющие время прохождения через объект контроля, равное времени прохождения через среднюю точку между точками выхода преобразователей на данной глубине. Так как при расчёте невозможно учесть продольное положение дефекта, глубина залегания несплошности,

находящейся не на оси сканирования, будет определяться неверно. Для того, чтобы свести эту погрешность к нулю необходимо проводить измерение глубины залегания трещины, располагая точку пересечения акустических осей точно над дефектом. Так как при реальном контроле без предварительной информации о дефекте это невозможно, необходимо применить метод пересечения эллиптических кривых. Как показано на рисунке 5, при проведении двух сканирований со смещением и построении на их основе эллиптических кривых, положение вершины дефекта будет расположено на пересечении этих кривых.

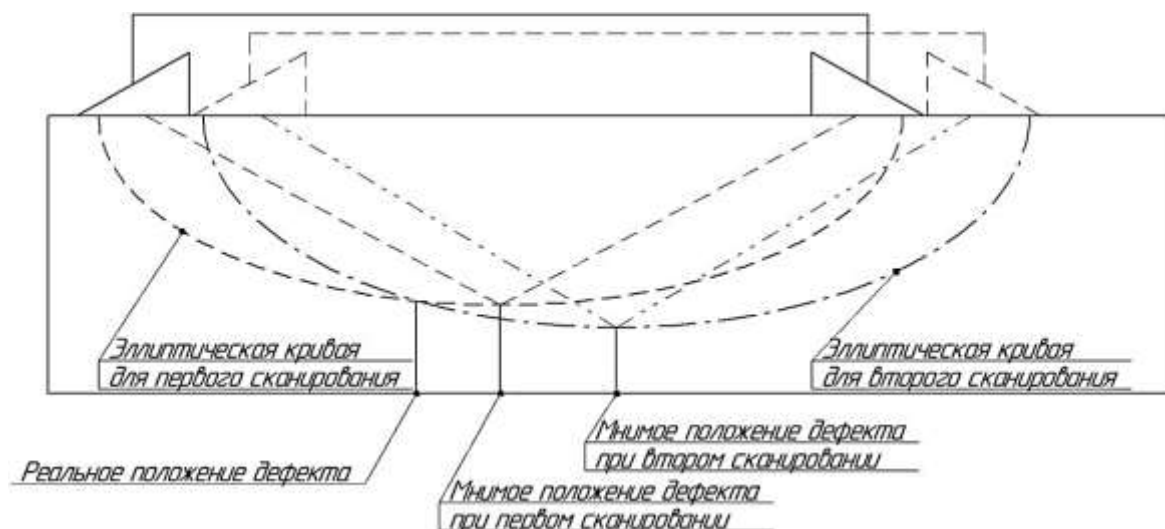


Рис. 5 – Определение реального положения дефекта

От остальных погрешностей, определяемых по формулам (2), (3) и (4), отстраиваются правильным определением скорости, точки выхода преобразователей и корректной настройкой аппаратуры.

Экспериментальное определение глубины залегания усталостных трещин дифракционно-временным методом на тавровых образцах

Исследовались образцы тавровых сварных соединений натурной толщины после малоциклового нагружения на трехточечный изгиб. Образование трещины контролировалось визуально методом выдавливания

жидкости при циклировании. По завершении основной части испытаний проводились измерения глубины залегания трещин по схеме, приведенной на рисунке 6.

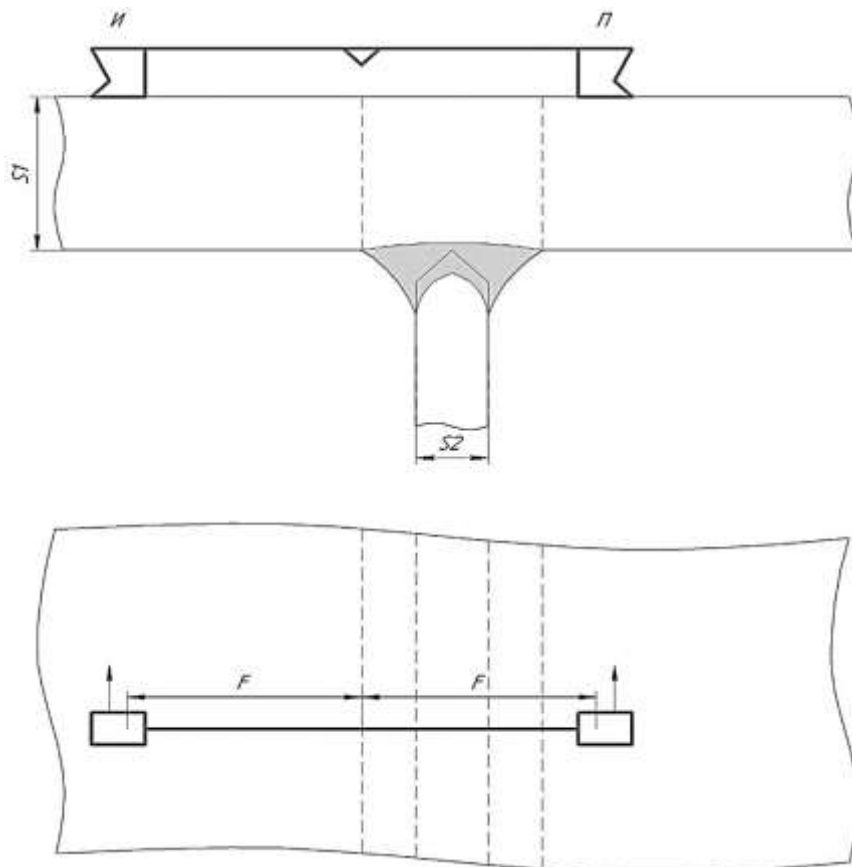


Рис. 6 – Схема сканирования таврового испытательного образца

Преобразователи устанавливались таким образом, чтобы зона фокусировки находилась над трещиной, обнаруженной визуально. Все трещины, обнаруженные визуально, располагались по границе крайнего валика усиления со стороны основного элемента (полки таврового соединения). Дополнительно выполнялось сканирование со смещением на 10 мм от проекции крайнего валика усиления.

Контроль проводился преобразователями с рабочей частотой 5 МГц, так как на частоте 10 МГц наблюдались высокие структурные шумы. Использовался угол ввода 45°, так как для него требуется меньшее расстояние между точками выхода преобразователей, что ведет к увеличению

разрешающей способности, как показано в формуле (5). Помимо этого, отсутствует необходимость прозвучивания верхней части основного элемента в тавровом соединении. Фокус устанавливался на $2/3$ толщины основного элемента для создания достаточной интенсивности поля в области образования трещин без потерь разрешающей способности. Расстояние между точками выхода преобразователей при такой фокусировке составило 64 мм. Чувствительность настраивалась на основном элементе путем доведения головной волны до 50% экрана.

В случае уверенного обнаружения трещины при ультразвуковом контроле проводилось термоокрашивание образца. В противном случае – образец подвергался повторному нагружению в течение 500–1000 циклов, после чего вновь выполнялся контроль.

После термоокрашивания выполнялось определенное количество циклов нагружения, после чего вновь проводились измерения. После окончательных измерений выполнялось охлаждение образцов посредством погружения в емкость с жидким азотом и образец разрушался.

Измерения реальной глубины трещин проводилось по их термоокрашенной границе, либо по границе усталостного излома и статического долома.

На рисунке 7 приведены изломы тавровых образцов. В таблице 1 приведены измеренные размеры показанных на рисунке 7 трещин.

Таблица 1

Сравнение размеров трещины, измеренных ДВМ и на изломах

Образец 1704-1	h, мм измеренная ДВМ	h, мм фактическая	Образец 3704-1	h, мм измеренная ДВМ	h, мм фактическая
1	7,6	7,9±0,2	1	7,6	7,5±0,2
			2	4,4	4,5±0,2
			3	1,2	1,0±0,2

h – высота дефекта (глубина усталостной трещины).

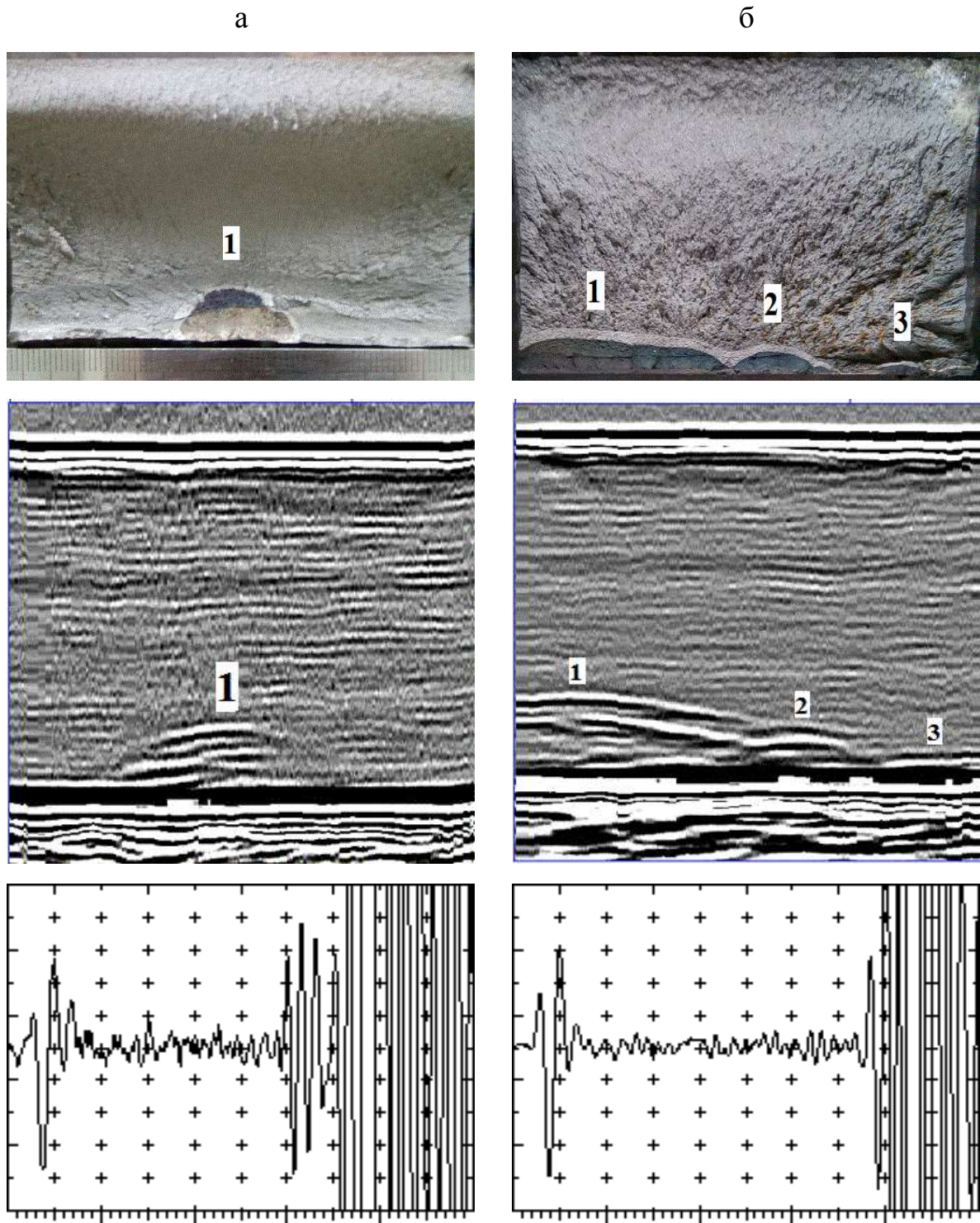


Рис. 7 – Изломы тавровых образцов

а – образец 1704-1 с одной трещиной, на А-скане показана трещина № 1;

б – образец 3704-1 образец с тремя трещинами, на А-скане показана трещина № 3

Анализ результатов измерений роста трещин

По результатам анализа проведенных экспериментальных исследований кинетики роста усталостных трещин с помощью ДВМ и реальных размеров трещин от 1 мм, измеренных на изломах, погрешность определения глубины залегания верхнего края трещины не превысила 0,3 мм. Помимо этого, примененная методика контроля позволяет выявить усталостные трещины, не выходящие на поверхность. Следует отметить, что на фоне границы проплавления аустенитным сварочным материалом, который характеризуется крупнозернистой структурой наплавленного металла, дефект может быть выявлен только при выходе конца трещины за эту границу минимум на 1 мм.

Заключение

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно заключить следующее:

1. УЗК с использованием ДВМ позволяет уверенно выявлять усталостные трещины в КФШ сварных соединений глубиной от 1 мм с погрешностью не более $\pm 0,3$ мм по глубине.

2. УЗК с использованием ДВМ представляется перспективным методом для оценки фактического состояния сварных конструкций по отношению к возможности образования усталостных повреждений в КФШ сварных швов.

3. Целесообразно включение данного способа контроля в процедуры оценки/подтверждения остаточного ресурса сварных конструкций, подвергающихся циклическим нагрузкам.

По результатам комплекса выполненных работ разработан и выпущен методический документ «Проведение испытаний с применением дифракционно-временного метода (TOFD) для контроля кинетики роста трещин» СТО № 07516250-272-2018, а также проведены исследования на реальных стальных сварных корпусных конструкциях судов.

Литература

1. Ермолов И.Н. Дифракционно-временной метод. – В мире НК. 2001. № 2 (12). С. 7–11.
2. Григорьев М. В., Гребенников В. В., Гурвич А.К. Определение размеров трещин ультразвуковым методом. – Дефектоскопия. 1978. № 1. С. 8–12.
3. Григорьев М. В., Гурвич А. К., Гребенников В.В., Семерханов С.В. Ультразвуковой способ определения размеров трещин. – Дефектоскопия. 1979. № 6. С. 50–56.
4. Charlesworth J.P., Temple J.A.G., Engineering applications of ultrasonic time-of-flight diffraction, 2nd ed. Research Studies Press LTD. 255 с.
5. BS 7706:1993. Guide to Calibration and setting-up of the ultrasonic time of flight diffraction (TOFD) technique for the detection, location and sizing of flaws.
6. BS EN ISO 16828:2014. Non-destructive testing – Ultrasonic testing – Time-of-flight diffraction technique as a method for detection and sizing of discontinuities. BSI Standards Limited: 2014.
7. ISO 10863:2011. Non-destructive testing of welds - Ultrasonic testing - Use of time-of-flight diffraction technique (TOFD).

УДК620.179.16

Опыт применения акустических дефектоскопов ИД-91М и АД-60К при оценке качества многослойных конструкций

Узких А.А.¹; Исхужин Р.Р.¹; Атавин В.Г.¹

bvn@vniitf.ru

¹ФГУП «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина», г. Снежинск

Аннотация:

Рассмотрен опыт применения акустических дефектоскопов ИД-91М и АД-60К при неразрушающем контроле сплошности заполнения зазоров герметиком «Виксинт-К18», контроле качества композиционного материала на основе органопластика и конструкции из бороалюминиевого композиционного материала.

Ключевые слова:

неразрушающий контроль, акустический метод, импеданс, композиционные материалы.

Контроль сплошности заполнения зазора герметиком «Виксинт-К18».

Контроль сплошности выполнялся с использованием дефектоскопа ИД-91М, работающего с совмещенным преобразователем в импульсном режиме. Объекты исследований – испытательные образцы (рисунки 1, 2) в виде пластин из бронзы и алюминия, соединенных герметиком с различной конфигурацией заполнения. Образцы имитируют дефектные и качественные соединения. Сканирование выполнялось в ручном режиме позиционирования преобразователя. Диаграммы распределения амплитуд сигнала по зонам сканирования приведены на рисунках 3 и 4. При построении диаграмм результаты измерений переводились в цветовую гамму в соответствии со шкалой, приведённой в правой части рисунков.

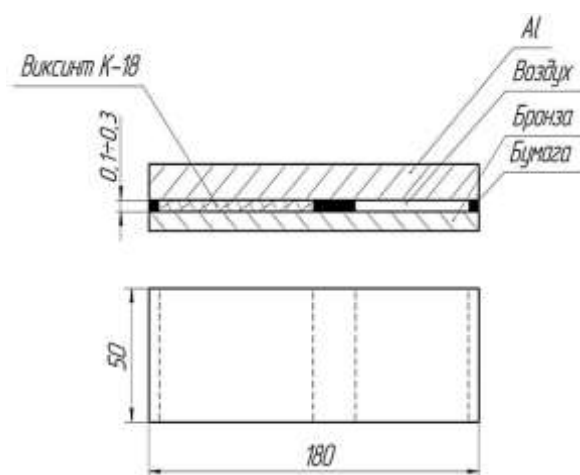


Рис. 1 – Образец №1

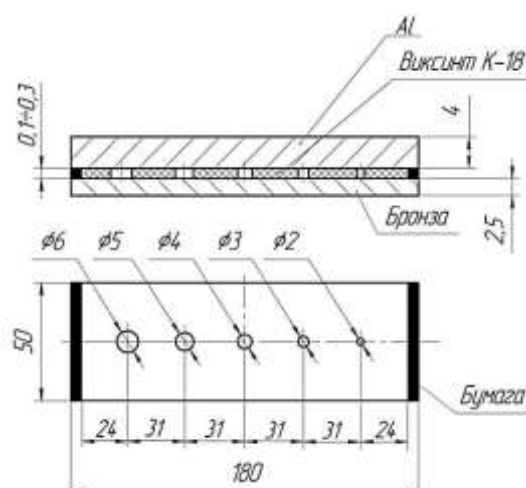


Рис. 2 – Образец №2

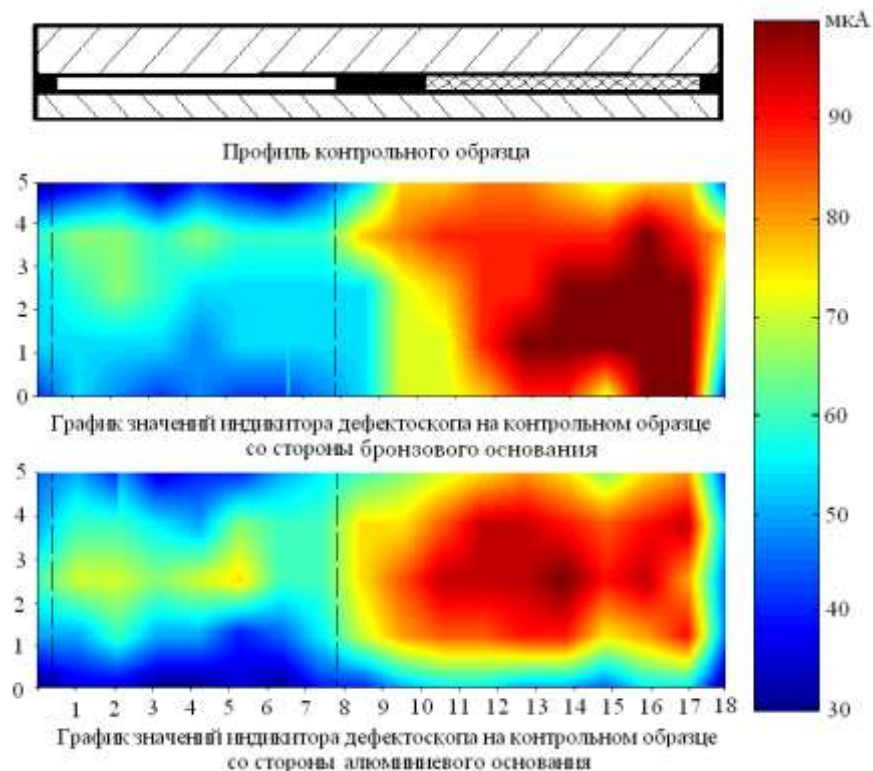


Рис. 3 – Распределения амплитуд сигналов по образцу № 1 (дефектная – «синяя», качественная – «красная» зоны)

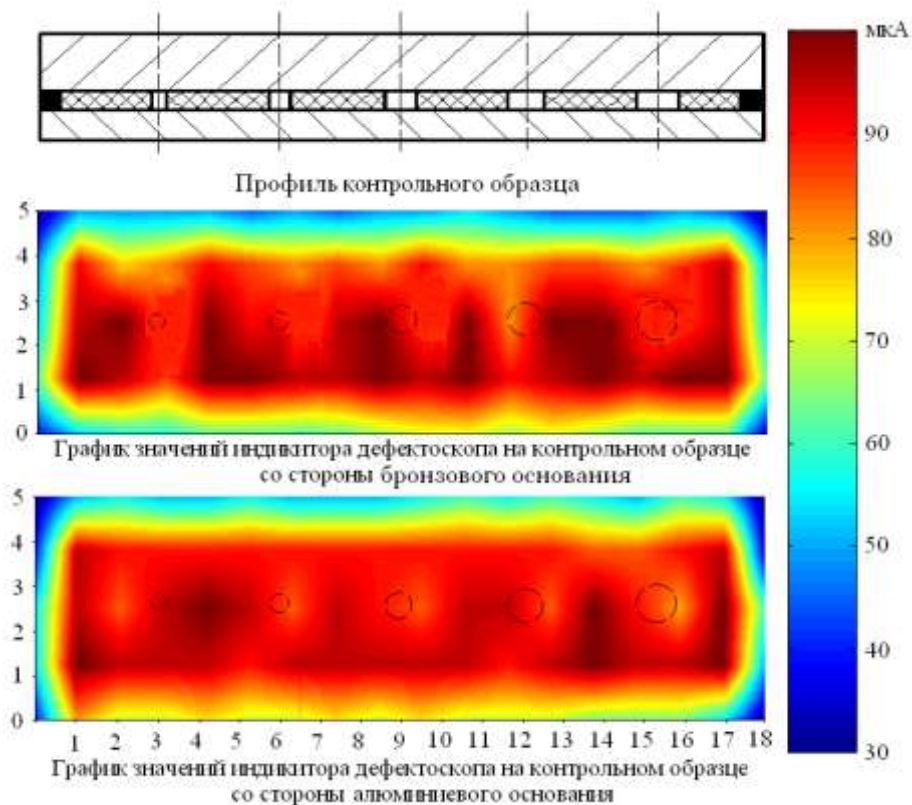


Рис. 4 – Распределения амплитуд сигналов по образцу № 2

По итогам выполнения работы получены следующие результаты:

1) отношение амплитуд информативных сигналов в дефектной и качественной зонах по образцу №1 достигает значения 3,3 раза (10,5 дБ), что существенно выше в сравнении с опробованными ранее УЗ методами;

2) при двухстороннем доступе выявляемость дефектной зоны со стороны бронзовой пластины заметно (на 20...25%) выше, чем со стороны алюминиевой – это можно объяснить различием механических импедансов материалов пластин и меньшей толщиной бронзовой пластины;

3) цилиндрические дефекты в образце № 2, уверенно выявить не удалось – возможно это связано с недостаточной локальностью использованного преобразователя и отсутствием возможности варьирования (оптимизации) частоты возбуждения колебаний;

4) по периметру образцов, в зоне шириной около 10 мм, заметное влияние оказывает краевой эффект, характеризуемый снижением модуля механического импеданса конструкции.

Неразрушающий контроль качества изготовления композиционного материала на основе органопластика.

Контроль качества изготовления клееной конструкции выполняли с использованием дефектоскопа АД-60К с раздельно-совмещенным преобразователем RSP-60, как наиболее чувствительным к выявлению расслоений и непрочных мест. Имитатором дефектов служили плоскодонные отверстия, выполненные на плоскости испытательного образца №3 (рисунок 5), по нормали к поверхности. Для определения чувствительности и возможности выявления дефектов имитаторы были выполнены различных диаметров и различной глубиной залегания.

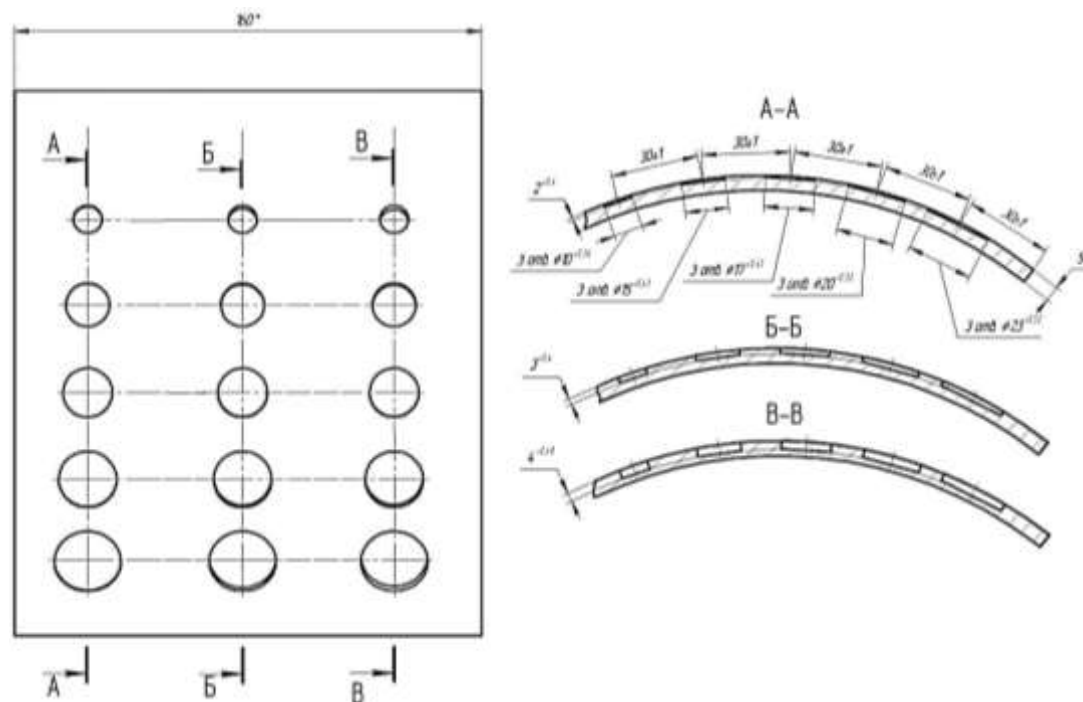


Рис. 5 – Испытательный образец №3

С помощью дефектоскопа АД-60К в испытательном образце реализовывался акустический импедансный метод контроля, основанный на зависимости полного механического сопротивления упругим колебаниям образца от качества соединения его слоев между собой.

Перед проведением исследований по определению влияния размеров и положения имитаторов дефектов на акустический сигнал была проведена настройка дефектоскопа по экспериментальному образцу. Настройка заключалась в выборе таких параметров дефектоскопа, при которых амплитуда выходного сигнала образца в бездефектной зоне максимально отличалась от амплитуды выходного сигнала в зоне имитатора дефекта.

Для удобства наблюдения и последующего анализа сигналов установили АСД (автоматический сигнализатор дефектов) таким образом, чтобы сигнал от дефектов фиксировался по превышению уровня отбраковки в 50%. Для набора статистических данных и выбора уровня отбраковки выполнили по 30 измерений для каждой зоны контроля на уровне

чувствительности 12 дБ. За уровень отбраковки принимался максимальный уровень сигнала на заведомо бездефектном участке.

На рисунках 6 и 7 представлены максимальные значения амплитуды, полученные от имитаторов дефектов различных диаметров при глубине залегания 1 и 2 мм.

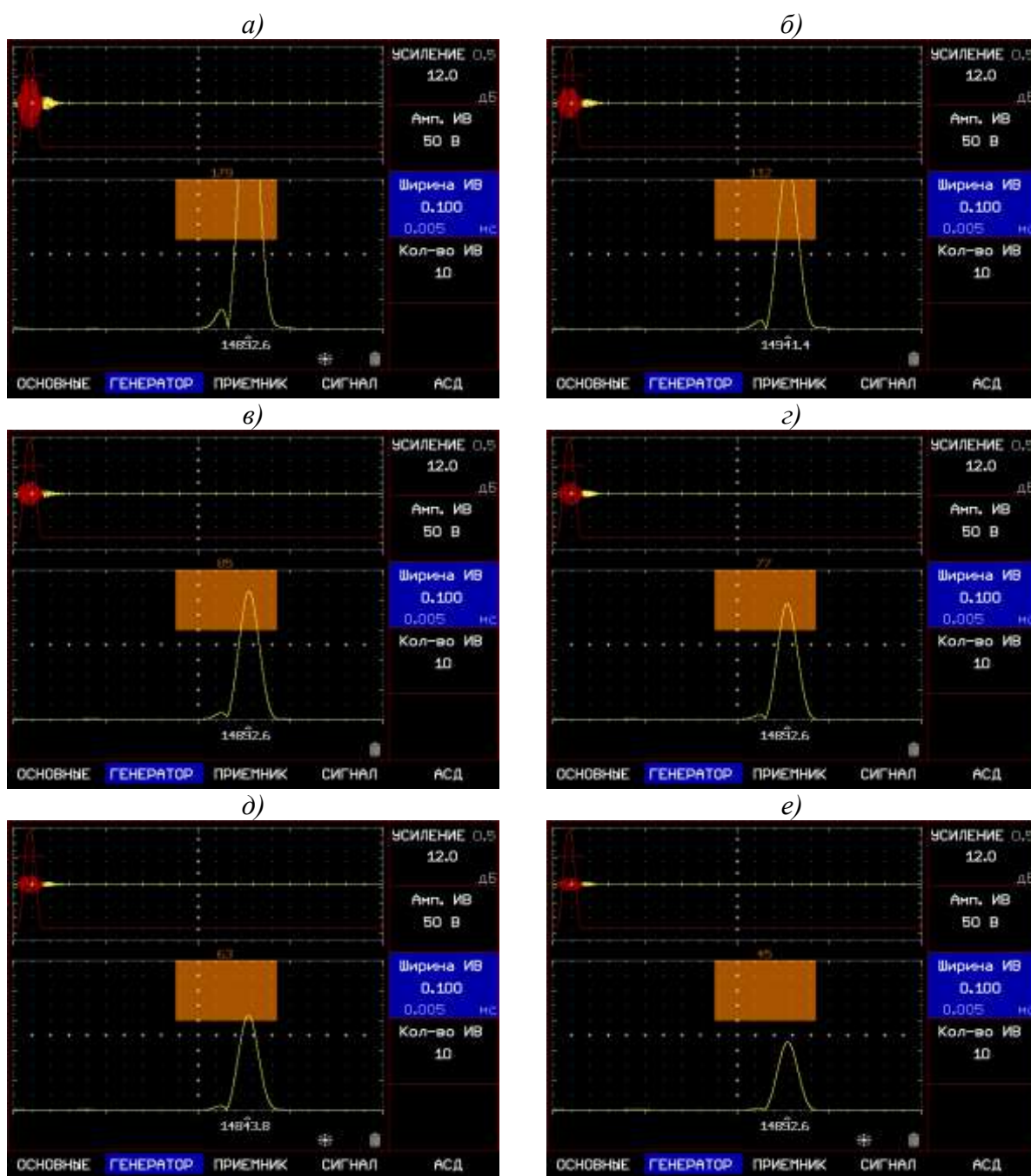


Рис. 6 – Сигнал акустических колебаний в образце над имитатором дефекта, залегающим на глубине 1 мм.

Диаметр имитатора дефекта: а – 23 мм; б – 20 мм; в – 17 мм;
г – 15 мм; д – 10 мм, е – 6 мм

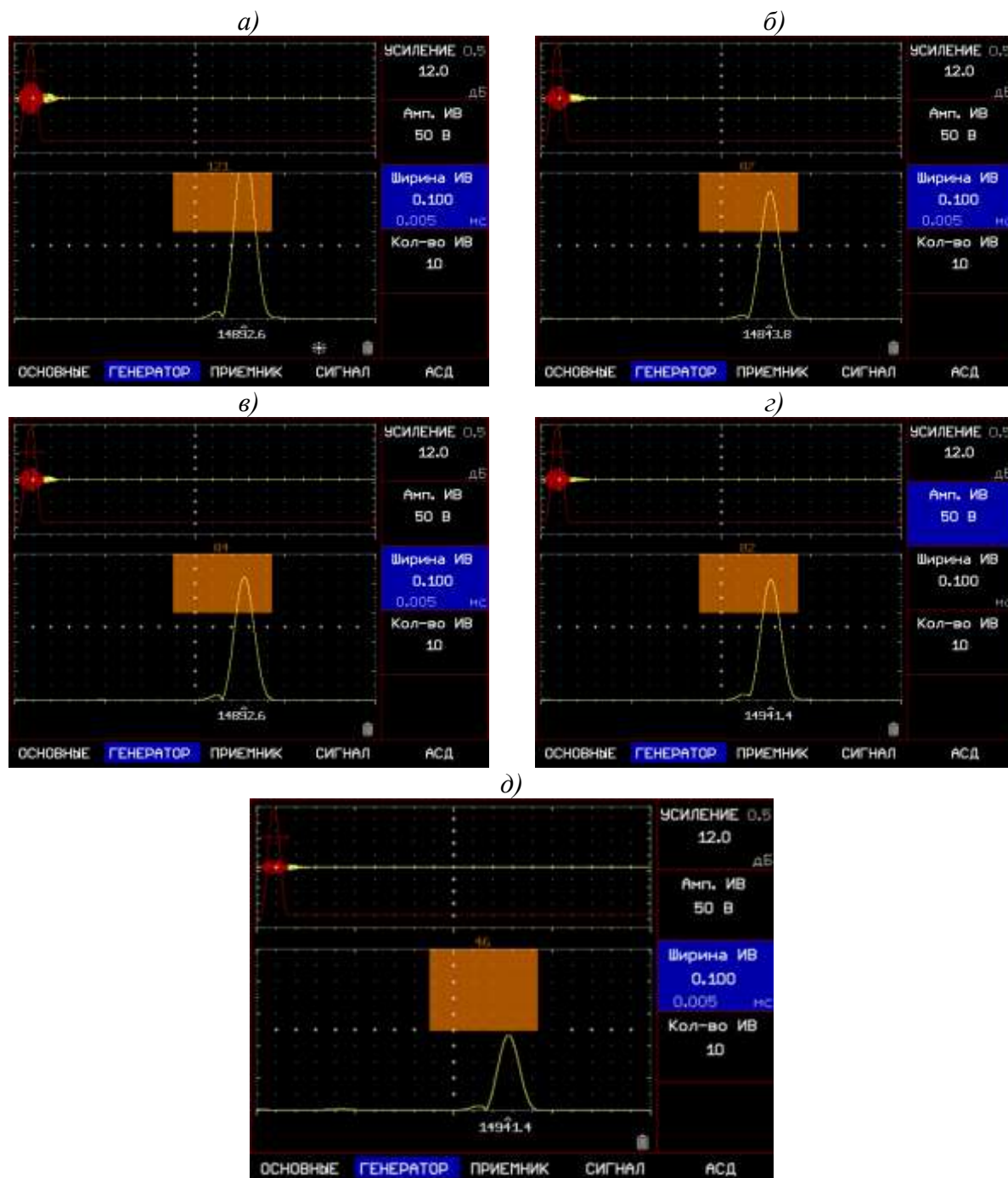


Рис. 7 – Сигнал акустических колебаний в образце над имитатором дефекта, залегающим на глубине 2 мм.

Диаметр имитатора дефекта: а – 23 мм; б – 20 мм; в – 17 мм; г – 15 мм; д – 10 мм

На рисунках 8, 9 показан набор статистических измерений амплитуды акустического сигнала от каждого имитатора дефекта. Из полученных результатов выстраивается зависимость амплитуды сигнала от размера

имитатора и глубины его залегания. Следует отметить неплохую воспроизводимость акустического сигнала по конкретному имитатору. При увеличении диаметра имитатора в диапазоне 6...23 мм и уменьшении глубины его залегания от 2 до 1 мм увеличивается амплитуда сигнала.

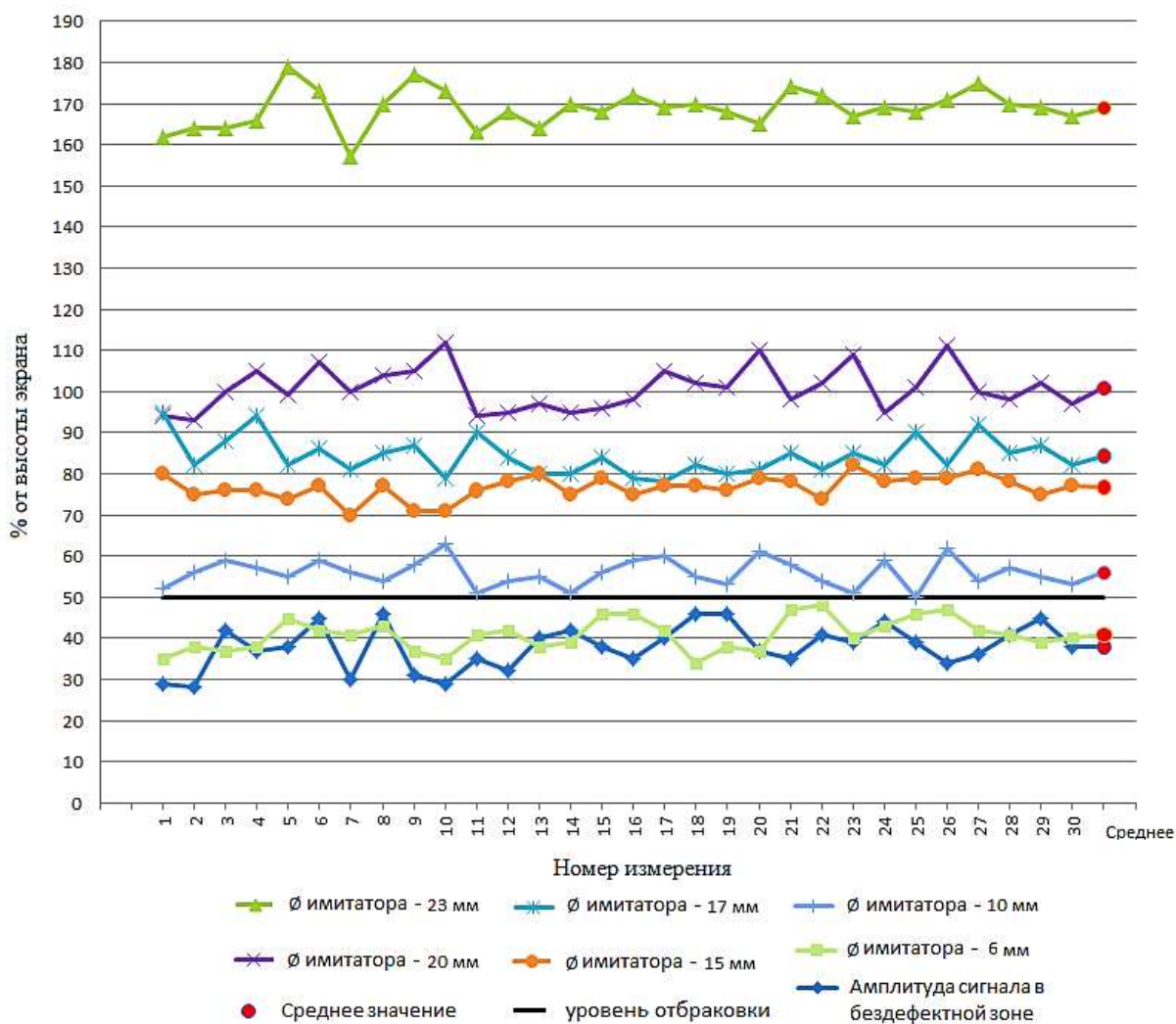


Рис. 8 – Воспроизводимость результатов для имитаторов дефектов, залегающих на глубине 1 мм.

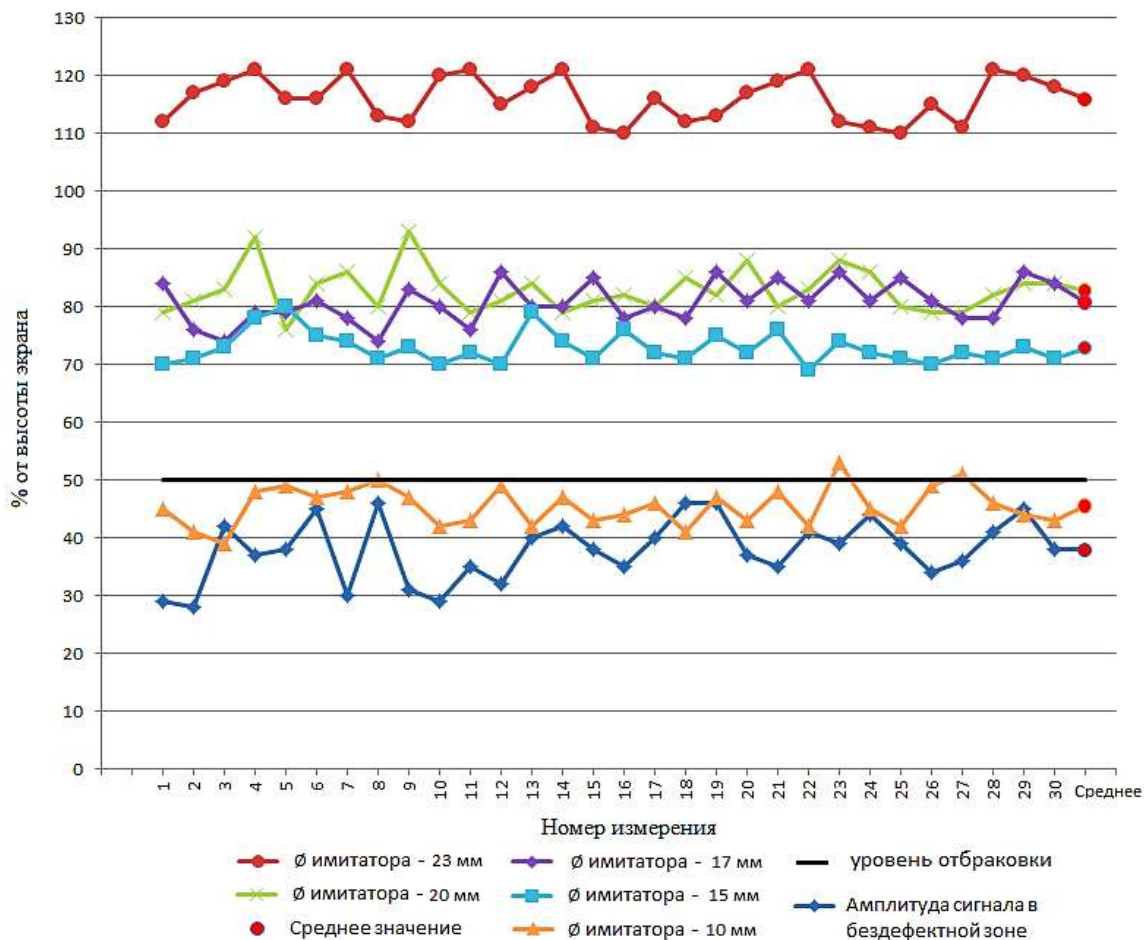


Рис. 9 – Воспроизводимость результатов для имитаторов дефектов, залегающих на глубине 2 мм.

По результатам экспериментов участок образца с имитатором, диаметром 6 мм, глубиной залегания 1 мм, при выбранном уровне отбраковки признан годным во всех 30-ти случаях; участок с имитатором диаметром 10 мм, забракован в 29-ти случаях. При глубине залегания 2 мм участок с имитатором диаметром 10 мм признан годным в 28-и случаях, участок с имитатором, диаметром 15 мм, забракован в 30-ти случаях.

Таким образом, полученная настройка позволяет, при установленных чувствительности и браковочном уровне, выявлять расслоения и непроклеи свыше 6 мм в диаметре на глубине до 1 мм, и свыше 10 мм – на глубине до 2 мм с показателем достоверности, учитывающим ошибки недобраковки и перебраковки, не менее 0,97.

Контроль качества бороалюминиевого композиционного материала.

Бороалюминиевый композиционный материал представляет собой комбинацию слоя боралюминия, изготовленного из смеси алюминиевого порошка и карбида бора (B_2C), расположенного между плакирующими слоями из алюминиевого сплава АМг3. Толщина слоя боралюминия 8 мм, толщины плакирующих слоев – по 2 мм.

Контроль качества изготовления композиционного материала выполнялся акустическим импедансным методом с использованием дефектоскопа АД-60К с совмещенным преобразователем SP-60 и отдельно-совмещенным RSP-60.

В качестве исследуемого образца использовалась вырезанная из материала пластина габаритными размерами 196×168 мм (рисунок 10).

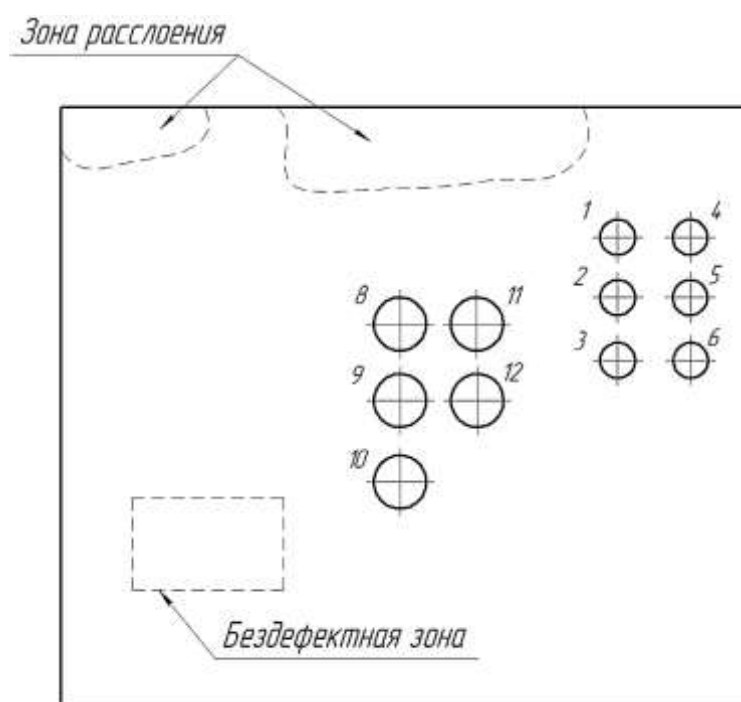


Рис. 10 – Схема расположения дефектов на образце (1-6 – отверстия \varnothing 10 мм, 8-12 – отверстия \varnothing 15 мм)

В образце были выполнены плоскодонные отверстия диаметром 10 и 15 мм, имитирующие расслоение на глубинах 2– 7 мм. Кроме имитаторов

дефектов на образце присутствуют зоны с технологическими расслоениями глубиной залегания около 1 мм.

Предварительно, при настройке дефектоскопа АД-60К на стандартном образце СО-91 была построена диаграмма (рисунок 11) выявляемости искусственных дефектов типа «расслоения» с толщиной слоя до имитатора дефекта от 1 до 8 мм. На диаграмме представлены две кривые зависимостей амплитуды сигнала от толщины слоя до имитатора дефекта с использованием преобразователей RSP-60 и SP-60.

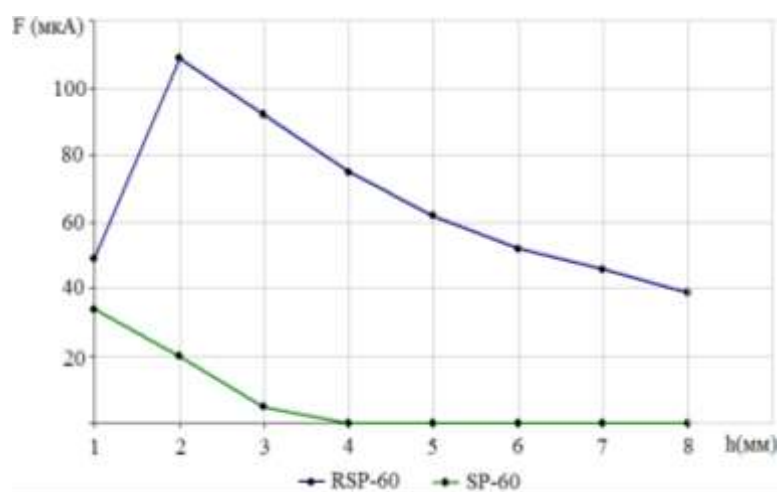


Рис. 11 – Зависимости амплитуды сигнала от толщины слоя до имитатора дефекта для преобразователей RSP-60 и SP-60

Как видно из рисунка 11, результаты измерений, полученные с использованием преобразователя RSP-60 носит неоднозначный характер (одна и та же величина сигнала может соответствовать двум различным толщинам слоя). Преобразователь SP-60 имеет меньшую чувствительность, однако его показания более корректны (однозначны). Поэтому, при контроле целесообразно использовать оба преобразователя – SP-60 – для грубой оценки глубины залегания дефекта, а RSP-60 – для уточнения полученного результата.

При настройке дефектоскопа по испытательному образцу (рисунок 10) выбор режимов настройки проводили по предполагаемой бездефектной зоне,

имеющей минимальное значение амплитуды сигнала. На рисунке 12 построены зависимости амплитуд сигнала от толщины слоя для двух диаметров отверстий-имитаторов.

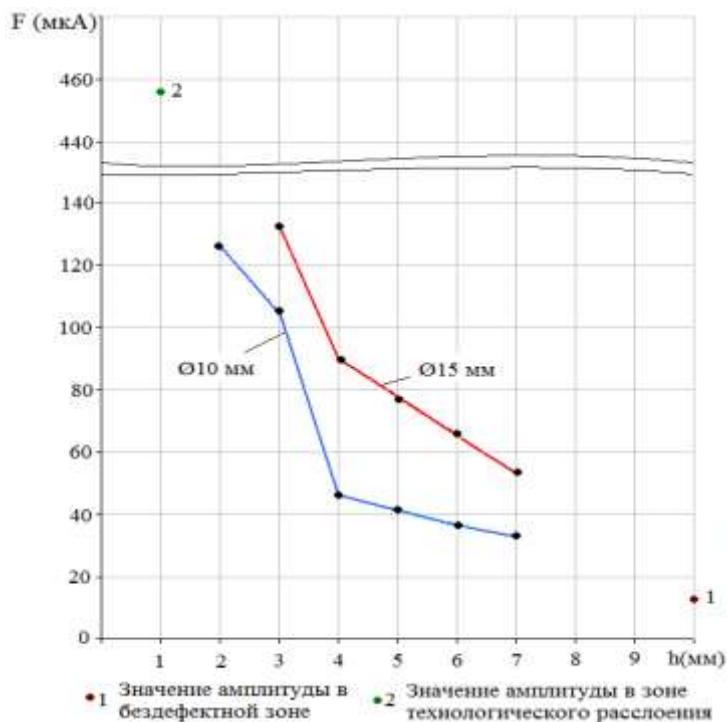


Рис. 12 – Зависимости амплитуды сигнала от остаточной толщины слоя материала для отверстий диаметром 10 и 15 мм

Из приведенной диаграммы прослеживается закономерность изменения амплитуды в зависимости от диаметра дефекта и толщины слоя в дефектной зоне.

В результате проведенных исследований был подобран оптимальный режим контроля листового Al/V₄C-композита акустическим методом. Определена максимальная чувствительность к дефектам типа расслоение. Для исследованного образца чувствительность составляет не менее 10 мм по диаметру дефекта (в плоскости контроля) и не более 7 мм по глубине его залегания.

Таким образом, выполненные исследования показали эффективность использования акустических дефектоскопов ИД-91М и АД-60К при неразрушающем контроле качества изготовления конструкций из

многослойных композитных материалов. По результатам выполненных исследований разработана и аттестована методика неразрушающего контроля акустическим методом конструкционных материалов.

Литература

1. Ланге Ю.В. Акустические низкочастотные методы и средства неразрушающего контроля многослойных конструкций. – М.: Машиностроение, 1991. – 272 с.
2. Неразрушающий контроль: Справочник: В 8 т./ Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 3. И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. Ультразвуковой контроль. – 2-е изд., испр. – М.: Машиностроение, 2008. – 864 с.: ил.
3. Мурашов В.В. Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами. М. Издательский дом «Спектр», 2016. 244 с.
4. Стариковский Г.П., Жовнер П.Б. Неразрушающий контроль трехслойных интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов // Контроль. Диагностика. 2012. №6. С. 58–62.
5. Далин М.А., Генералов А.С., Бойчук А.С., Ложкова Д.С. Основные тенденции развития акустических методов неразрушающего контроля // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 64–69.
6. Генералов А.С., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Диков И.А. Выявление расслоений и непрочных мест в 5- и 7-слойных сотовых деталях и элементах конструкций из ПКМ акустическим методом // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 23–26.
7. Чертищев В.Ю., Бойчук А.С., Диков И.А., Яковлева С.И., Генералов А.С. Определение глубины залегания дефектов в многослойных конструкциях из ПКМ акустическими методами по величине механического импеданса // Дефектоскопия, 2018, № 8, с. 21–34.

8. Сляднев А.М. Акустический неразрушающий контроль многослойных конструкций из ПКМ при производстве и эксплуатации авиационной техники// Контроль. Диагностика. 2019. №10. С. 36–49.

УДК 541.64: 678.8

Исследования влияния метеорологических особенностей тропического климата различных районов на изменение свойств полимерных композиционных материалов

Андреева Н.П.¹, к.х.н.; Павлов М.Р.¹, к.х.н.; Валевин Е.О.¹, к.т.н.;

Дасковский М.И., к.т.н.;

Zenaida Uzagawa²; Gleisy Pérez Avilleira²; Miguel Gómez Batista²

admin@viam.ru;
andreevanp@mail.ru;

zenaida@gestion.ceac.cu;
gleisy@ceac.cu;
miguel@ceac.cu;

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

²*Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC)*

Аннотация:

Климатические испытания материалов в атмосферных условиях являются частью испытаний имитирующих эксплуатацию материала в соответствующих климатических районах и акваториях [1,2]. Для оценки результатов испытаний и выявления доминантных факторов климатического старения необходим контроль метеопараметров непосредственно в месте экспозиции образцов материалов или изделий из них.

Ключевые слова:

метеорологические параметры, климатические факторы, испытания в натуральных условиях, старение, тропический климат, углепластик, стеклопластик.

Результаты испытаний

Рассмотрены результаты натуральных климатических испытаний углепластика ВКУ-39 и стеклопластиков ВПС 47/7781 и ВПС 48/7781 в условиях тропического влажного климата на климатических станциях во Флориде (США); Кон Зо (Вьетнам); Дам Бай (Вьетнам); Хоа Лак (Вьетнам), Ваньнинь (Китай) [6, 7]. В качестве сравнения приведены некоторые данные по натурным климатическим испытаниям в условиях умеренного (Москва; Геленджик; Сочи) и холодного (Якутск) климатов. Проведена оценка особенностей метеоусловий каждой станции тропического влажного климата и их влияния на изменение прочностных свойств.

В таблице 1 представлены данные по температурно-влажностным параметрам, годовому количеству осадков и солнечной радиации станций в тропическом климате. В таблице 2 представлены данные по содержанию коррозионно-активных агентов в атмосфере.

Таблица 1

Метеоданные по зонам экспозиции в тропическом климате

	Температура среднегодовая, °С	Влажность среднегодовая, %	Солнечная радиация, МДж/м ²	Осадки, мм/год	Время увлажнения поверхности, ч/год
Геленджик	15,6	72	4956	686,6	3091
Хоа Лак	17	83	4336	1575	5754
Дам Бай	25	82	6393	1678	4851
Кон Зо	26	79	7162	1551	4709
Флорида	25	70	6588	1420	5412
Ваньнинь	24	86	4826	1515	6736

Таблица 2

Содержание коррозионно-активных агентов в атмосфере по зонам экспозиции в тропическом климате

	Cl, мг/(м ² *сутки)	SO ₂ , мг/(м ² *сутки)
Геленджик	35-50	3,26
Хоа Лак	0,15	110
Дам Бай	5,75	3,9
Кон Зо	0,14	110
Флорида	< 3	< 2
Ваньнинь	38,7	6

На рис. 1 видно, что стабильность свойств рассмотренных образцов стеклопластика ВПС 47/7781 и ВПС 48/7781 при воздействии климатических факторов значительно различается в зависимости от зоны экспозиции. Снижение прочностных свойств стеклопластика в зависимости от зоны тропического климата за один год экспозиции составляет от 25 до 45%. Чем больше период постоянно высокой температуры и влажности воздуха при высокой дозе солнечного излучения, тем падение прочностных свойств выше. Если при этом накладывается воздействие агрессивных сред (станция Хоа Лак), то, при прочих равных условиях по количеству солнечной радиации, наблюдается ускорение падения предела прочности при сдвиге.

Для углепластика ВКУ-39 (рис. 2) скорость падение прочностных свойств в течение 1 года испытаний значительно ниже. Снижение предела прочности при сжатии прочностных свойств углепластика в зависимости от зоны тропического климата за один год экспозиции составляет от 5 до 18%.

Для рассмотренной марки ПКМ с угленополнителем воздействие повышенной влажности, температуры и солнечной радиации также как и для стеклопластика приводят к ускорению падения прочности, но в значительно меньшей степени.

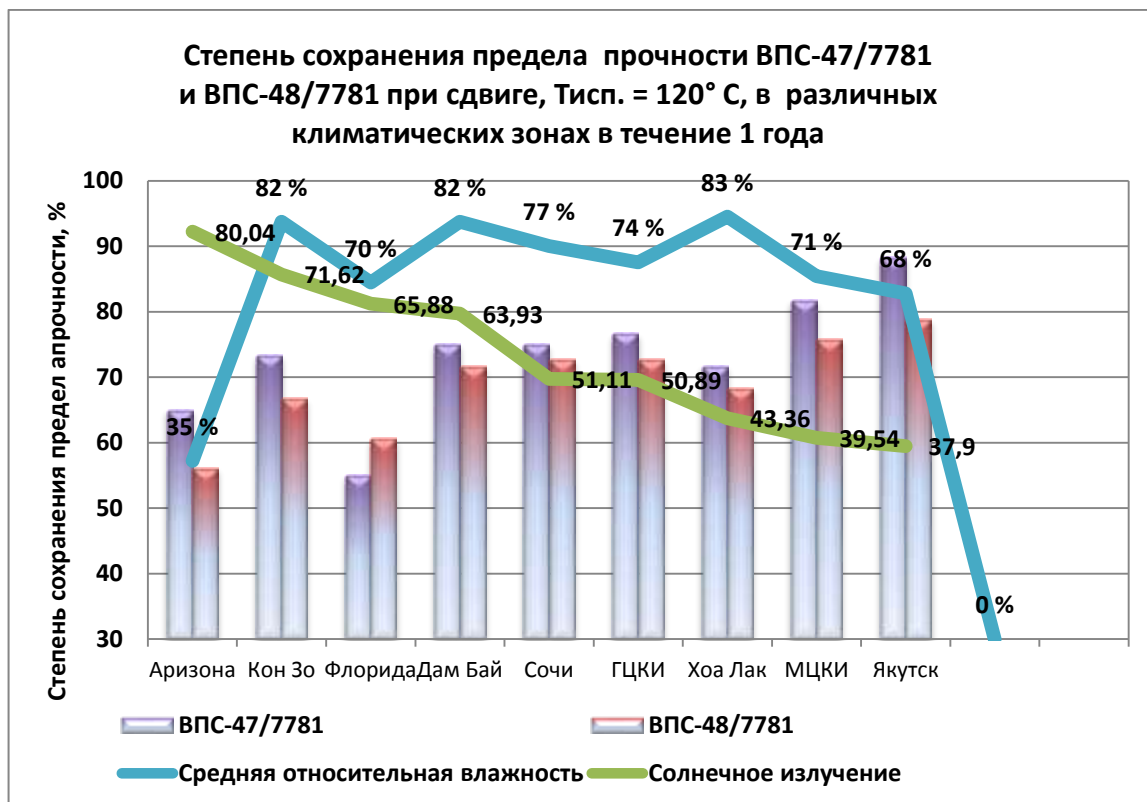


Рис. 1 – Изменения предела прочности при сдвиге образцов стеклопластика ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781

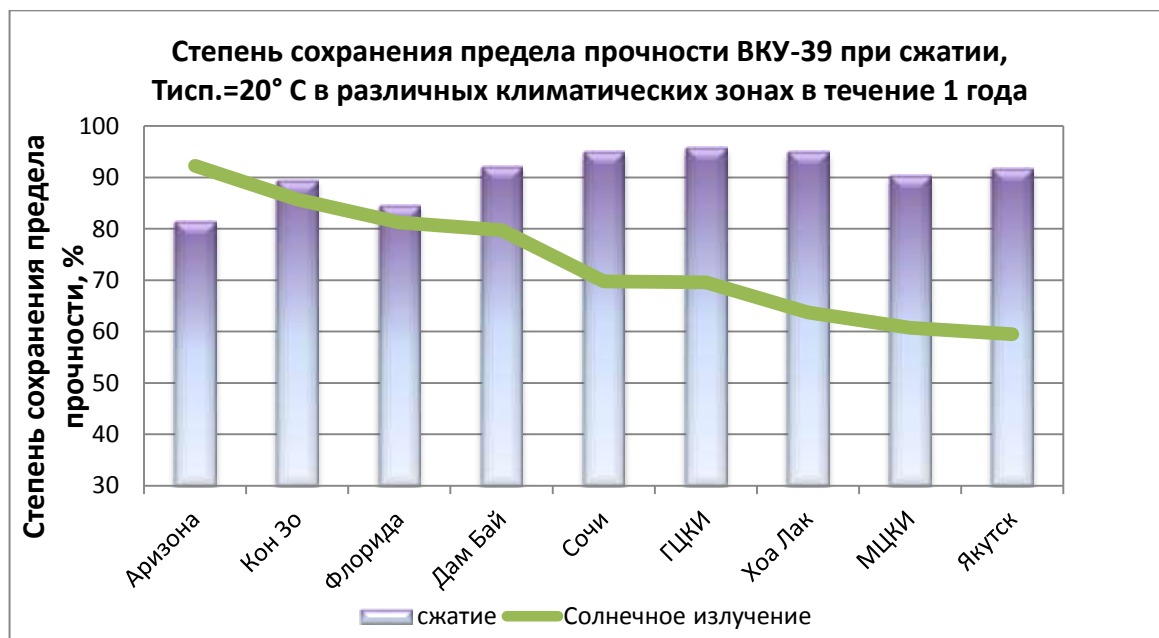


Рис. 2 – Изменение предела прочности при сжатии образцов углепластика ВКУ-39

Выводы

Результаты натуральных климатических испытаний по оценки сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов под воздействием климатических факторов определяются материалом, типом климата, и в том числе атмосферными метеособенностями климатической станции. Недостаточно общих метеоданных по соответствующему климату, важно знать значения показателей непосредственно в зоне экспозиции, необходимо также знание о расположении станции, загрязненности воздуха в период экспозиции, отдаление от водоемов, продолжительность и частота осадков и др. Как видно из приведенных выше данных, испытания в условиях одной климатической зоны по-разному влияют на скорость деструкции материалов различного типа. Необходимо отметить, что высокая солнечная радиация при повышенной влажности увеличивает скорость старения практически всех композиционных материалов [8], тем самым предварительная оценка стойкости разрабатываемых материалов к воздействию солнечного излучения в лабораторных условиях [6] позволяет делать предварительные выводы о стойкости материала в условиях открытой атмосферы и дает возможность корректировать рецептуру материала на начальном уровне его разработки. Оценка стойкости материалов в условиях воздействия агрессивных сред позволит делать предварительную оценку стойкости материалов в условиях загрязненной атмосферы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-34006.

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. С. 3–33.

2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России//Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.

3. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е. В., Славин А. В. Влияния климатических факторов тропического и умеренного климатов на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе//Лакокрасочные материалы и их применение». 2018. №4. С. 24–28.

4. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Валева Е.О., Дасковский М.И., Zenaida Usagawa, Yasser Morera Gamez. Влияние метеорологических параметров различных зон тропического климата на стойкость материалов в условиях натуральных климатических испытаний // Сб. докл. IV Всеросс. науч.-технич. конф. «Климат-2019. Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» Геленджик. 2019. С. 7–18.

5. Андреева Н.П., Скирта А.А., Николаев Е.В. Исследование сохраняемости свойств лакокрасочных покрытий авиационного назначения при воздействии климатических факторов в атмосферных условиях. Материалы конференции «Всероссийская научно-техническая конференция «Многофункциональные лакокрасочные покрытия» М. 2018. С. 29–38.

6. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Курносков А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфириной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. № 3 (75). С. 105–114. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.01.2020). DOI: 10/18577/2307-6046-2019-0-3-105-114.

7. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов

в натуральных условиях тропического климата Северной Америки // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. №3-4. С.61–70.

8. 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 15.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

УДК 620.1

Применение методов молекулярной биологии для оценки биостойкости

Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Ермишев В.Ю.¹, к.б.н.;

Старцев В.О.¹, д.т.н.; Соколова Д.Ш.², к.б.н.

laptev@bk.ru,
ermish2112@gmail.com,
val.startsev@gmail.com,
sokolovadiyana@gmail.com,

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

²*ФИЦ «Биотехнологии» РАН*

Аннотация:

Исследование биоценозов в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных, отличающихся условиями окружающей среды объектов методами молекулярной биологии и определение штаммов имеющих способность к деструкции материалов позволит в значительной мере предотвратить преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологического фактора

Ключевые слова:

биодеструкция, бактерии, материал, полимер, молекулярная биология.

Применение материалов в природных средах требует проведения исследований ресурсных характеристик материалов с учетом особенностей их эксплуатации в составе технических изделий и сложных технических систем, а также уровня внешних воздействующих факторов. Одним из самых сложно оцениваемых факторов, действующих в условиях природных сред, является микробиологический, который имеет значительное многообразие как видов бактерий, микромицетов, микроводорослей, так и огромное количество ферментов, продуктов жизнедеятельности организмов и их сочетаний при воздействии на материал.

В последние годы значительно пополнились базы данных свойств микроорганизмов, выделяемых ими ферментов, продуктов метаболизма и уже имеется информация о степени влияния тех или иных микроорганизмов на те или иные материалы. Безусловно, все эти базы данных не покрывают все потребности разработчиков материалов и конструкторов технических изделий в определении степени деструкции материалов и сохраняемости свойств в зависимости от видов воздействующих микроорганизмов. Однако знание состава поверхностных обрастателей может значительно облегчить выбор средств защиты материалов и определить условия проведения исследований по оценке сохраняемости свойств и получения ресурсных характеристик при эксплуатации технического изделия в конкретном географическом районе.

Накопление пластических масс, особенно в Мировом океане, вызывает все большую экологическую озабоченность [1]. Одним из основных компонентов пластиковых отходов является Полиэтилентерефталат (ПЭТ). ПЭТ обладает высокой устойчивостью к экологической биodeградации и приводит к разнообразным экологическим проблемам, связанным с его накоплением, в том числе, с абсорбцией и концентрацией органических загрязнителей, опасные последствия для морской флоры и фауны и распространение потенциально инвазивных видов в новых условиях. На

сегодняшний день широко используются только три метода удаления пластмасс: захоронение, сжигание и рециркуляция. В [2] дискутируется вопрос об ограничении потребления и изготовления изделий из пластмасс, ее централизованной утилизации и ремедиации. Многими исследователями [3] рассматриваются перспективы биокаталитической переработки пластмассовых отходов. Синтетические полиэфиры, такие как ПЭТ, а также полистирол и полиуретан оказались восприимчивы к ферментационной деградации с помощью гидролаз микроорганизмов [4–7]. В поисках улучшенных биокатализаторов высокопроизводительные методы скрининга, специально разработанные для мониторинга активности полиэфиргидролазы, позволяют быстро идентифицировать их ферменты и их варианты. Поэтому открытие новых гидролаз полиэстер и создание высокоактивных вариантов остаются ключевой проблемой для развития жизнеспособного процесса биокаталитической переработки потребительских отходов ПЭТФ.

Авторами [6] путем скрининга природных микробных сообществ, подверженных воздействию ПЭТФ в окружающей среде, выделена новая бактерия *Ideonella sakaiensis* 201-F6, которая способна использовать ПЭТ в качестве основного источника энергии и углерода.

Ужесточение экологических норм по сбросам вредных веществ в водоемы и атмосферу в последние годы [5] привело к двум взаимодополняющим процессам: с одной стороны, снижение экологического давления на развитие микроорганизмов, водорослей, растений и микрофлоры (бентос), с другой, растущее потребление большого количества химических удобрений, моющих и минеральных веществ при более высоких темпах испарения воды при повышении летних температур приводит к изменению видового состава бентоса, происходит замена микроорганизмов, водорослей и растений на новые, более адаптированные виды.

Наряду с этим, в процессе биологической очистки стоков (БОС) массы избыточного активного ила, содержащего микроорганизмы, водоросли,

простейших, беспозвоночные организмы постоянно накапливаются. В целях утилизации ил обезвоживают методами барабанных вакуум-фильтров и центрифуг с дальнейшей сушкой при одновременном гранулировании, при этом получают готовые изделия-окатыши, из которых затем изготавливают стойкие к разложению, отлично хранящиеся и транспортабельные органоминеральные удобрения, удобные в использовании по прямому назначению. Единственное условие – строгий контроль кондиции готового продукта, который не должен содержать примесей тяжелых металлов, химикаты и яйца паразитов. При этом затормозить попадание бактерий имеющих в своем составе ПЭТазу или другие ферменты без дорогостоящего анализа состава микроорганизмов невозможно.

Толчком к появлению описанных методов утилизации ила послужили периодически обнаруживаемые в нем «свежие» яды и токсичные вещества. Зачастую они трудно распознаваемы, плохо поддаются анализу и устранению. Попадая в водную среду после проведения очистных операций, не являющихся для них препятствием, они становятся опасным замаскированным источником загрязнения. Но больше всего в коммунальных стоках содержится патогенной микрофлоры и продуктов гниения. Борьба с ними не просто, а эффективно обезвредить путем применения недорогостоящих методов и вовсе нереально, поэтому параллельно с совершенствованием собственной жизнедеятельности мы обязаны адекватно развивать утилизационную индустрию, поглощающую канализационные отходы [8, 9]. При этом необходимо учитывать деструктурирующую способность микроорганизмов, попадающих в окружающую среду.

В последние десятилетия создано большое количество новых материалов. Особенно большой шаг сделан в сторону создания полимерных и композитных материалов, их преимущество очевидно: они не подвергаются (не подвергались) гниению (биodeградации) в течение 100 и более лет, не

корродируют под действием атмосферы и имеют высокие потребительские свойства и механические характеристики. Однако использование полимерных изделий с биоразлагаемыми добавками и БОС приводит к селекции бактерий, специализирующихся на биодеградации полимеров. В результате сроки жизни полимерных и композитных материалов без дополнительных средств защиты с каждым годом снижаются [10]. Аналогичная картина наблюдается и в случае металлов. Так, скорость коррозии углеродистой стали в слабоминерализованной воде должна составлять 0,05–0,10 мм/год, но в присутствии различных типов бактерий она достигает 0,90–1,10 мм/год [11]. Наличие бактерий приводит к проявлению наиболее опасного вида коррозионного разрушения металла – язвенной коррозии.

В присутствии биологии речь идет о сохранности крупных производственных объектов и сложных технических систем уже в масштабах страны, для чего требуется обеспечение норм промышленной безопасности, учитывающих микробиологическое заражение.

При выполнении работ по гранту РФФИ Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах в рамках конкурса: «Воздействие организмов-деструкторов на материалы (металлы и сплавы, полимеры, полимерно-композиционные материалы, керамика, бетоны, лакокрасочные покрытия, резины, герметики) и топлива, изучение процессов биологической коррозии и деструкции в различных климатических зонах» была проведена экспозиции образцов стали, полистирола и ПЭТ в воде различной минерализации и в различных климатических зонах. Исследование образцов позволили на основании анализа прочностных свойств, отложений на поверхности позволили оценить стадийность процесса биообрастания и биодеструкции на начальном этапе – до 60 суток экспонирования.

Впервые методами молекулярной биологии были исследованы бактериальные отложения на образцах, экспонировавшихся в различных климатических зонах. С помощью модуля программы “Local Mapper” был проведен анализ ферментов пути “Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation”, присутствующих в исследуемых природных сообществах. В результате этого анализа среди ферментов этого пути, присутствие которых предсказано в исследуемых бактериальных сообществах, были обнаружены оба фермента, осуществляющие катаболизирование терефталевой кислоты до протокатеховой кислоты, причем эти ферменты были наиболее представлены в оборотной воде нефтехимического предприятия [12, 13].

Полученные результаты показали, что различные по составу материалы в различных климатических условиях и при разной минерализации и условиях жизнедеятельности микроорганизмов имеют различные механизмы обрастания, особенности биодеструкции. Сложившиеся многолетние биоценозы Можайского водохранилища и Черного моря оказывают меньшее воздействие на материалы, в то время как формирующиеся на промышленных предприятиях биоценозы нацелены на использование в качестве субстрата синтезированных химических продуктов и оказывают значительное большее влияние на процессы биодеструкции полимеров, особенно на основе полиэфиров [14].

Для обеспечения работоспособности технических изделий, объектов инфраструктуры и сооружений необходимо учитывать возможность биологического заражения штаммами-биодеструкторами, ранее не встречавшимися в данной местности. Исследование биоценозов в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных, отличающихся условиями окружающей среды объектов методами молекулярной биологии позволит в значительной мере предотвратить преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологической деградации и деструкции материалов.

Литература

1. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). Hayden K. Webb, Jaimys Arnott, Russell J. Crawford and Elena P. Ivanova. *Polymers* 2013, 5, 1-18; doi:10.3390/polym5010001.
2. Williams, A.T., Rangel-Buitrago, Marine litter: Solutions for a major environmental problem. *Journal of Coastal Research*, N., 2019. 35(3), 648–663.
3. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? Ren Wei* and Wolfgang Zimmermann** 2017 The Authors. *Microbial Biotechnology* published by John Wiley & Sons Ltd and Society for Applied Microbiology., *Microbial. Biotechnology*, 10, 1308–1322.
4. 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.
5. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации. *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 80-88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
6. Maeda Y., Nakayama A., Iyoda J., Hayashi K., Yamamoto N. Synthesis and biodegradation of the copolymers of succinic anhydride with various oxiranes. *Kobunshi Ronbunshu*. 1993.50. PP.723–729.
7. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш. Деструкция полиэфиров микроорганизмами - обрастателями в водных средах. В сборнике: *Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции*. 2019. С. 212-216.
8. Коган А.М., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Биообрастание и биокоррозия стали в морской воде. В сборнике: *Климат-2019: Современные подходы к*

оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 217–222.

9. Куршев Е.В., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах различной минерализации. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 227–232.

10. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Голубев А.В., Киреев Д.М. Распространение биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах. В сборнике: Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 84–98.

11. Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде. Труды ВИАМ. 2019. № 6 (78). С. 84–94.

12. Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М. Анализ биодеструкции поверхности материалов в системе охлаждающей воды нефтехимического предприятия. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 112–124.

13. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 84–91.

14. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. А вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). С. 100–107.

УДК 620.1

**Проведение натуральных климатических испытаний
для подтверждения сохраняемости служебных характеристик
конструктивно-подобных элементов, деталей и узлов
авиационной техники в течение всего жизненного цикла**

Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Прокопенко А.Н.¹;

Бакшаев С.И.², к.т.н.; Абрамова М.Г.¹, к.т.н.

laptev@bk.ru

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

²*ЦНИИ ВВС МО РФ, г. Люберцы*

Аннотация:

Разработка нормативных документов и методик проведения климатической квалификации изделий авиационной техники и определения остаточного ресурса на основании сопровождающих эксплуатацию авиационной техники натуральных климатических испытаний, а также создание соответствующей инфраструктуры позволит значительно сократить потери экономики от коррозии, старения и биоповреждения и обеспечить подтверждение заявленного ресурса, долговечность и сохраняемость авиационной техники в течение всего жизненного цикла.

Ключевые слова:

климатические испытания.

Эксплуатация технических изделий, таких как авиационная техника, в течение всего жизненного цикла всегда связана с вопросом оценки остаточного ресурса и сроков наступления предельного состояния. Знание о поведении материала и конструкции в условиях воздействия окружающей среды и факторов эксплуатации в течение срока эксплуатации воздушного судна рассчитываются экспериментально на этапе проектирования и подтверждаются на этапе испытаний конструкции на прочность (ЦАГИ). Процесс разработки, изготовления и сертификации основывается на свойствах нового или улучшенного материала, изменение свойств которого прогнозируется с большими погрешностями.

Процесс постановки изделия авиационной техники на производство складывается из следующих этапов:

1. Паспорт на материал
2. Разработка конструкции, и разработка технологии изготовления
3. Опытное изготовление
4. Получение сертификата летной годности
5. Передача воздушного судна в эксплуатацию.

На этапе создания техники необходимо установить необходимые коэффициенты запаса прочности, рассчитать конструкцию и указать гарантированный ресурс, назначенный ресурс, сроки проведения ремонтов и утилизации. Наиболее важным этапом в создании *авиационной техники назначения* является назначение ее климатического исполнения. Климатическое исполнение устанавливает, в каком климате и при каком воздействии внешних факторов может работать тот или иной материал или изделие в течение длительного периода времени с сохранением заданных в ТЗ показателей надежности. Предварительное определение климатического исполнения материала (лабораторные испытания) позволяет обеспечить безопасную эксплуатацию на заданный период времени, на который можно прогнозировать изменение свойств материалов. Сопровождающие натурные

климатические испытания позволяют оценить остаточный ресурс, тем самым обеспечить безопасность эксплуатации летательных аппаратов (ЛА) [6–10].

По проблемам защиты от коррозии, старения и биоповреждения материалов, изделий и конструкций в РФ разработано большое количество государственных и отраслевых документов, например [11–18], благодаря которым количество аварий и катастроф авиационной техники военного назначения значительно сократилось. Разработаны основные нормативы применения средств защиты от коррозии, старения и биоповреждения [19], их тестирования и применимости. Однако, это сделано по отношению к оборудованию, подверженному коррозии под воздействием искусственных коррозионно-активных сред в химической и атомной промышленности, нефтяной, энергетической и газовой отраслях, морском и трубопроводном транспорте. Коррозия же в атмосфере под действием климатических факторов происходит медленнее и ее последствия не приводят к масштабным катастрофам и не так опасны для жизни и здоровья людей и экологии, однако в масштабах страны именно деградация материалов под действием климатических факторов приводит к многомиллиардным потерям [20, 21].

ГОСТ 16350 делит территорию Российской Федерации и всего бывшего СССР на климатические зоны и определяет особенности климатических условий и климатических факторов для каждой из них.

Стандарты (ГОСТ Р 56257-2014; ГОСТ 30630.2.6-2013; ГОСТ Р 55001-2012; ГОСТ 31418-2010; ГОСТ 31419-2010; ГОСТ Р 54437-2011 и др.) определяют воздействующие факторы и способы испытаний стойкости к ним. Разработано большое количество нормативных документов по определению скорости коррозии, старения и биоповреждения материалов в лабораторных условиях в специальных климатических камерах.

При этом ГОСТ 15150-69 назначает тип климатического исполнения для изделий, эксплуатируемых в различных климатических зонах. ГОСТ 16350 определяет границы климатических зон, характеристики климатов и

назначает экстремальные и представительные пункты для каждого типа климата на территории России. Проведение работы по определению параметров и границ климатических зон потребовало огромных затрат, постоянного мониторинга и фиксации изменений климата, которые ведутся по всему миру, а также вовлекают значительные материальные и людские ресурсы. Подписание нашим правительством Киотского протокола означает признание нарастающего изменения климата и глобального потепления, что делает мониторинг климата еще более актуальным и требует, в свою очередь, внесения корректировок изменения климатических условий в соответствующую нормативную документацию.

Определение работоспособности неметаллических материалов и изделий в той или иной климатической зоне выполняется производителем. ГОСТ 9.708-83 (только пластмассы) определяет использование метода 1 в п.п. 1.1. Сущность метода заключается в том, что образцы подвергают воздействию естественных климатических факторов на климатических станциях в течение заданной продолжительности испытаний и определяют стойкость к указанному воздействию по изменению одного или нескольких параметров (физико-механических, электрических, оптических, внешнего вида и др.). Параметр устанавливают в стандартах или технических условиях на материал.

ГОСТ 30630.0.0-99 «Методы испытаний на стойкость к внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий» определяет методы проведения испытаний на воздействие внешних воздействующих факторов (ВВФ) и, фактически, узаконивает проведение лабораторных (ускоренных) климатических испытаний. При этом нормативный документ на проведение натуральных климатических испытаний лакокрасочных покрытий (ГОСТ 6992-68) практически не используется [22].

Многочисленные попытки получения корреляционных зависимостей между ускоренными и натурными климатическими испытаниями [23–25], не

дали сколько-нибудь общих расчетных формул для одной группы материалов – каждый отдельный материал имеет свои законы деградации при воздействии тех или иных эксплуатационных и ВВФ и каждый материал требует проведения длительных экспериментов в лаборатории и в натуральных условиях для прогнозирования свойств и для каждого нового материала и изделия из него все эксперименты приходится проводить заново. Исследования изменения свойств материалов и изделий при воздействии ВВФ требуют оснащения лабораторий специальной техникой, помещениями и квалифицированным персоналом, создания и поддержания инфраструктуры, что вызывает значительное удорожание квалификации материала и определения ресурса его работы.

Занижение (завышение) физико-механических характеристик материалов

Для многих отраслей промышленности и авиации, в частности, важным показателем является вес ЛА, от которого во многом зависит стоимость самого самолета и стоимость его эксплуатации. Испытания материалов для выдачи расчетных значений характеристик прочности производятся по разработанной конструктором ЛА Программе испытаний (ПИ). Согласно ПИ испытания на сохранение свойств материалов в течение периода эксплуатации изделия производятся в климатических камерах. Для каждого типа климатов выбираются воздействующие факторы и в течение 3–12 месяцев проводятся всесторонние исследования поведения материалов в тех или иных условиях.

В настоящее время климатическое исполнение изделий назначается в соответствии с ГОСТ 15150-69, климатическое районирование задается ГОСТ 16350; ГОСТ 25870; ГОСТ 24482. Перечисленные ГОСТы определяют районы с различными климатами, при этом имеют свои варианты классификации, отличаются количеством климатов и их дифференциацией, с одной стороны, это дает большой разброс при выборе условий для натурной

экспозиции материалов и изделий, а с другой не позволяет конкретизировать и формализовать процесс испытаний по определению климатического исполнения в натуральных условиях. Неотъемлемой частью климатических испытаний являются испытания стойкости металлов к коррозии, однако ГОСТ 9.039-74 ЕСЗКС «Коррозионная агрессивность атмосферы», имеет обособленную квалификацию климатических зон по коррозионной агрессивности от климатического районирования по вышеприведенным ГОСТам.

Разработано большое количество материалов, покрытий, изделий и сложных технических систем, а также средств защиты от коррозии, старения и биоповреждения, на которые выпущено соответствующее количество нормативной документации (ГОСТ 9.102-91; ГОСТ 9.050-75; ГОСТ 9.401-89 ЕСЗКС и еще более 30 стандартов). Любое техническое изделие должно иметь свой, строго определенный срок службы, превышение которого приводит к поломкам, авариям и катастрофам, а занижение срока службы сверх назначенного – к увеличению стоимости изделия и, соответственно, к его неконкурентоспособности.

Для обеспечения безопасной эксплуатации, *авиационной техники военного назначения*, снижения затрат на ремонт, восстановление и ликвидацию последствий аварий и катастроф, требуется стандартизация процедуры определения климатического исполнения изделий.

В связи с этим необходимо:

1. актуализировать на территории России представительные и экстремальные пункты по особенностям климатических условий и ВВФ и на основании этого создать сеть климатических площадок (станций) для натурной экспозиции материалов и изделий, с целью подтверждения результатов их лабораторных испытаний и определения остаточного ресурса сложных технических систем, изделий и материалов в изделиях;

2. для обеспечения заявленного ресурса, показателей прочности и долговечности разработать методологию и соответствующие нормативные документы на проведение сопровождающих климатических испытаний, в том числе разработать стандарты:

– на порядок проведения климатической квалификации материалов и изделий из них в составе вновь создаваемых ЛА;

– на проведение натуральных климатических испытаний и получение дополнительных сведений для определения остаточного ресурса ЛА.

Литература

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

2. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44–46.

3. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело. 2011. №5. С. 232-242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovyx-vod-predpriyatij-neftedobychi/> (Дата обращения 05.04.2016).

4. Бедрицкий А.И. Результаты исследований климата для стратегии устойчивого развития Российской Федерации. М.: ООО «Вива-Стар». 2005 г. 178 с. <http://www.meteorf.ru/upload/iblock/e5b/3380-Verstka-19-may-2006-A4-compr.pdf#page=142&zoom=auto,-274,349> (дата обращения 19.04.2016 г.)

5. ВУТП-97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки

сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Министерство топлива и энергетики РФ, 1997. 72 с.

6. Ибрагимов Н.Г., Лаптев А.Б., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В., Хайдаров Ф.Р., Емельянов А.В., Голубев М.В., Каштанова Л.Н., Чернова К.В., Бугай Д.Е. Осложнения в нефтедобыче. Уфа. ООО Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. –302 с.

7. 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. [dx.doi.org/ 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33).

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

9. 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.

10. 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. [dx.doi.org/ 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87).

11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч.1. Факторы влияния (обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.

12. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 51–57. [dx.doi.org/ 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57).

13. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов //Нефтепромысловое дело. 2006. № 1. С. 48–52.

14. Михайлов А. А., Жирнов А. Д., Жиликов В. П., Панченко Ю. М., Березина Л. Б., Каримова С. А., Чесноков Д. В., Сулоева М. Н., Татаряева Т. И., Андриющенко Т. А., Игонин Т. Н. Коррозивность приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита No. 9. 2009. С. 1–6.

15. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Сулоева М.Н., Ковтанюк В.В., Маркина Л.В. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита No. 11. 2010. С. 1–10.

16. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Чесноков Д.В., Жирнов А.Д., Жиликов В.П., Каримова С.А., Татаряева Т.И. Зависимость коррозионной стойкости сплава Д16 от засоленности и метеопараметров приморской атмосферы //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 8–13.

17. Пачаури Р.К., Райзингер А. и основная группа авторов. МГЭИК, 2007: Изменение климата, 2007 г. Обобщающий доклад Вклад рабочих групп I, II и III в Четвертый доклад об оценке Межправительственной группы экспертов об изменении климата. МГЭИК, Женева, Швейцария, 104 с.

18. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06. http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=119. (дата обращения 05.04.2016).

19. РД 39-0147103-362-86. Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений. М.: Минтопэнерго России, 1986. 198 с.

20. Руководящий документ по защите от коррозии механического оборудования и специальных стальных конструкций гидротехнических сооружений: РД ГМ-01-02:утв. М-вом энергетики Рос. Федерации 21.03.02 // Гарант Эксперт 2014. НПП «Гарант-Сервис», 2014.

http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/46/46115/ (дата обращения 05.04.2016).

21. Серебренникова Н. Д., Коровяков В. Ф.. Ускоренные испытания долговечности кровельных и гидроизоляционных материалов. «СтройПРОФИЛЬ» № 4-07. <http://stroyprofile.com/archive/2668> (дата обращения 21.04.2016 г.).

22. СНиП 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. М.: Министерство регионального развития Российской Федерации, ФАУ «ФЦС», 2012. 54 с.

23. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, and J.H. Payer, “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States,”

24. FHWA-RD-01-156, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration (2002). Nace Corrosion 2010 Wrap-Up report, 19 p. <http://www.nace.org>. (Дата обращения 05.04.2016).

25. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 65. P. 281–296.

26. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // *Mechanics of Composite Materials*. 2016. Vol. 52, No. 2. P. 171–176.

27. Startsev V.O., Lebedev M.P., Frolov A.S., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 476, No. 1. P. 149–152.

28. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2015. № 12. Ст. 10.

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 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

№ 62358

Электронное издание на 1 CD-R
«XII Всероссийская конференция по испытаниям
и исследованиям свойств материалов "ТестМат"
по тематике "Современные аспекты в области
исследований структурно-фазовых превращений при
создании материалов нового поколения": материалы
конференции, 7 февраля 2020 г.: электронное издание.
Москва, 2020. ISBN 978-5-905217-56-2» (© 2020 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 07 апреля 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322001037.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 13 апреля 2020 г.