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



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

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

Мероприятие посвящено 135-летию со дня рождения основоположника отечественного материаловедения, д.т.н., профессора Ивана Ивановича Сидорина

Материалы конференции

10 февраля 2023 г.

Электронное издание

Москва

2023

УДК 620.1

ББК 30.3 + 34.2 + 34.43

C56

Редакционная коллегия:

В.В. Антипов, д.т.н. заместитель генерального директора по науке; М.А. Горбовец, к.т.н., начальник Испытательного центра; Е.В. Николаев к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра

C56 Современные подходы и тенденции развития структурно-фазовых, химико-аналитических методов анализа:

материалы XV Всероссийской конференции (г. Москва, 10 февраля 2023 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2023. – 326 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-89-0. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

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

УДК 620.1

ББК 30.3 + 34.2 + 34.43

ISBN 978-5-905217-89-0

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Председатель:

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

Заместитель председателя:

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

Члены организационного комитета:

А.А. Каныгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

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

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

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

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

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

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

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

Н.В. Войтенко – специалист по выставочной деятельности отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела № 813 «Редакционно-издательский»;

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

СОДЕРЖАНИЕ

Определение ТКЛР в трип-стали, Mg–Li сплаве и Si+SiC покрытиях.....7

С.Я. Бецоффен; А.А. Ашмарин; А.А. Лозован; А.С. Ленковец; М.И. Гордеева;
А.А. Александров; Е.И. Максименко.

Термомеханика пластического течения и структурообразование при горячей деформации сплавов систем Al–Cu–Li.....18

Е.А. Лукина; А.Я. Кочубей; к.ф.-м.н. П.Н. Медведев; П.Л. Журавлева.

Возможности современных методов химико-аналитического анализа сплавов.....34

Ф.Н. Карачевцев.

К вопросу об исследовании структуры и фазового состава стали мартенситного класса методом дифракции отраженных электронов.....53

Е.А. Тихомирова, Л.В. Грязнова; С.-В.Р. Музафарова.

Исследование уплотнений газовоздушного тракта статора турбин ГТД...64

И.Г. Петухов; Н.В. Абраимов; В.А. Гейкин.

Моделирование температурно-временных режимов формирования крупногабаритных толстостенных полимерных композиционных материалов.....74

П.С. Мараховский; Д.Я. Баринов; Н.В. Антюфеева; Н.Н. Воробьев.

Нейтронные текстурные измерения на импульсном реакторе ИБР-2.....88

Д.И. Николаев; Т.А. Лычагина.

Низкотемпературная сверхпластичность гетерофазных никелевых сплавов с различным фазовым составом и типом упрочняющей фазы...100

Э.В. Галиева; Е.Ю. Классман, В.А. Валитов

Исследование распределения остаточных напряжений в материалах, синтезированных методом СЛС.....114

П.Н. Медведев; А.Г. Евгенов.

Аналитический контроль сплавов в литейном и аддитивном производстве.....131

Р.М. Дворецков; Ф.Н. Карачевцев; С.Г. Ерошкин.

Оперативная оценка физико-механических свойств упрочненных поверхностных слоев материалов и покрытий методом инструментального индентирования, совмещенным с методом акустической эмиссии.....152

А.Ю. Марченков; В.М. Матюнин; В.А. Барат; П.В. Волков; Д.А. Жгут; М.П. Петрова; Р.Ю. Агафонов; А.А. Панькина.

Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии при структурно-фазовом анализе металлических материалов.....166

С.Ю. Шорстов; С.И. Пахомкин; М.Г. Размахов.

Исследование деформационных дефектов структуры в гранулируемом никелевом жаропрочном сплаве марки ВЖ178П.....187

М.М. Карашаев; И.Л. Светлов; Д.В. Зайцев; Н.В. Петрушин; А.И. Епишин.

Исследование структуры и свойств жаропрочного сплава ВЖ159, полученного по аддитивной технологии прямого лазерного выращивания.....205

А.М. Хакимов; С.П. Павлинич; Е.В. Родин.

Способ увеличения изгибной прочности полимерных композиционных материалов, функционирующих в условиях температурного градиента..214

И.В. Злобина; Н.В. Бекренев; А.С. Егоров; Р.Н. Шамсутдинов.

Определение напряженного состояния лопатки ГТД с трещиной через модальный и статический анализ в программном комплексе ANSYS.....225

Н.А. Пахомов; М.А. Артамонов.

Влияние добавления меди на аморфизацию сплава 1СР при селективном лазерном плавлении.....234

Д.П. Ерутин; Е.В. Борисов; А.А. Попович; В.Ш. Суфияров

Разработка и исследование высокопрочной коррозионностойкой стали для деталей подшипников.....246

А.В. Леонов; Н.М. Вознесенская; О.А. Тоньшева.

**Моделирование упрочнения прецизионного пружинного сплава 36НХТЮ
после закалки в азоте и старения.....268**

С.Ю. Шевченко; А.Е. Смирнов, Вай Ян Мин Хтет.

**Современные методы испытаний на сопротивляемость образованию
горячих трещин применительно к высокопроизводительным способам
сварки.....279**

С.А. Королев; В.Е. Белозор; Е.А. Кругляк.

**Исследование структуры и фазового состава композиционного материала с
муллито-корундовой матрицей.....295**

Т.М. Волобуева; О.Ю. Сорокин; Ю.Е. Лебедева; Г.Н. Головкин; Б.Ю. Кузнецов.

**Исследование свойств лакокрасочных покрытий после воздействия
микровицетов умеренного и умеренно теплого климата.....312**

А.М. Коган; В.О. Старцев; А.А. Кривушина.

УДК 621.793:548.735

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР В ТРИП-СТАЛИ, Mg-Li СПЛАВЕ И Si+SiC ПОКРЫТИИ

А.А. Ашмарин, к.т.н.¹; С.Я. Бецофен, д.т.н.²; А.А. Лозован, д.т.н.²;
А.С. Ленковец, к.т.н.³; М.И. Гордеева, к.т.н.¹; А.А. Александров¹;
Е.И. Максименко¹

Ashmarin A.A., k.t.n, Betsofen S.Ya., d.t.n², Lozovan A.A., d.t.n²,
Lenkovets A.S., k.t.n³, Gordeeva M.I., k.t.n¹, Aleksandrov A.A.¹,
Maksimenko E.I.¹

s.betsofen@gmail.com

¹*ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН*

^{2*}*ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет)»*

³*НПО «Композит»*

Аннотация

Методом высокотемпературной рентгенографии определяли ТКЛР в ($\gamma+\alpha$) трип-стали ВНС9Ш, ГПУ+ОЦК сплаве Mg-8Li-1Al и Si+SiC слое многослойного покрытия. Показано, что методика может эффективно применяться для оценки ТКЛР в отдельных фазах многофазных сплавов и покрытий.

Ключевые слова:

ТКЛР; ТРИП-сталь ВНС9Ш; сплав Mg-8Li-1Al; Si+SiC покрытие

Abstract

High-temperature X-ray diffraction was used to determine the thermal expansion coefficient in ($\gamma+\alpha$) trip steel VNS9Sh, hcp+bcc Mg-8Li-1Al alloy, and Si+SiC multilayer coating layer. It is shown that the technique can be effectively used to estimate the TCLE in individual phases of multiphase alloys and coatings.

Keywords:

TCLE; TRIP-steel VNS9Sh; alloy Mg-8Li-1Al; Si+SiC coating

Реферат

С использованием высокотемпературной рентгенографии определяли ТКЛР в стали ВНС9Ш, сплаве Mg-8Li-1Al и Si+SiC слое многослойного покрытия. Величина ТКЛР γ -фазы значительно превышает ТКЛР α - фазы, что соответствует данным для аустенитных и мартенситных сталей, при этом значения ТКЛР каждой фазы зависят от состава фаз. Величина ТКЛР в β -фазе магниевого сплава превышает величины ТКЛР для α -фазы, при этом с увеличением температуры эта разница увеличивается. Величина ТКЛР α -фазы в направлении оси «с» (α_c) выше, чем в плоскости базиса (α_a). Показано, что преимуществом метода высокотемпературной рентгенографии для оценки ТКЛР является возможность их измерения в тонких поверхностных слоях, а также возможность оценки ТКЛР отдельных фаз и их анизотропии в многофазных, текстурированных объектах.

Введение

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является важной характеристикой композитов, многофазных сплавов и покрытий, поскольку несоответствие ТКЛР компонентов приводит к их преждевременному разрушению при термоциклировании. Следует также

отметить, что ТКЛР является важной физической характеристикой, которая коррелирует с энергией межатомной связи. При этом, ТКЛР является единственным физическим свойством, для которого можно определить экспериментально монокристалльные характеристики на поликристаллическом объекте.

Перспективный подход к анализу характеристик многофазных систем демонстрирует работа [1], в которой методом высокотемпературной рентгенографии (от комнатной до температуры 400 °С) измерены КТР твердого раствора, Si и 6 интерметаллидных фаз в литейных сплавах Al-9,5Si-5,1Cu-0,5Fe, Al-12,5Si-3,9Cu- 2,8Ni-0,7Mg-0,4Mn, Al-9,6Si-4,4Ni-0,5Fe, Al-9,5Si-2,5Mn-0,5Fe. Составы сплавов позволили получить на рентгенограммах отчетливые рефлексы нескольких рефлексов интерметаллидов, позволивших определить значения ТКЛР вдоль различных кристаллографических осей тетрагональной Al₂Cu, моноклинной Al₉FeNi, гексагональной Al₃Ni₂, орторомбической Al₃Ni, тригональной Al₇Cu₄Ni.

Большое несоответствие ТКЛР алюминиевой матрицы ($24,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и частиц кремния ($3,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) привело к возникновению трещин во всех сплавах после закалки. Авторы полагают, что в отличие от кремния растрескивание частиц интерметаллидов связано не только с большим несоответствием ТКЛР, а также с высокой анизотропией значений ТКЛР для различных кристаллографических направлений. Так для Al₃Ni $\alpha_c/\alpha_a=1,76$, а для Al₉FeNi $\alpha_c/\alpha_a=0,48$. В частицах Al₂Cu трещин не наблюдалось из-за комбинированного эффекта пониженной собственной хрупкости и сравнительно небольшого несоответствия значений ТКЛР алюминиевой матрицы и интерметаллида, для осей «с» и «а» тетрагональной решетки которого они составляют $15,0$ и $20,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Следует отметить сравнительную простоту

экспериментальной процедуры, позволившей получить важные в научном и практическом плане результаты.

При всех достоинствах магниевых сплавов его применение в электронике сдерживается высоким ТКЛР ($26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), поэтому активно ведется поиск легирующих элементов, снижающих ТКЛР магния [2–4]. Исследование влияния содержания Si и Ca на КТР сплавов Mg-Si-Ca показали [2], что добавление 4 мас.% Si снижает КТР чистого Mg от $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $17,98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ из-за выделения фазы Mg_2Si с низким значением КТР, равным $7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Одной из главных проблем применения графита в ядерной энергетике является анизотропия межатомных связей в его кристаллической решетке, приводящая к отрицательным значениям ТКЛР в плоскости базиса и высоким положительным значениям ТКЛР вдоль оси «с». Это обуславливает высокие напряжения на границах кристаллитов при термоциклировании, приводящие к разрушению материала. В этой связи проводятся исследования способов снижения анизотропии ТКЛР за счет применения изотропного, изостатически формованного графита [5], а также применения нанографитов [6].

В работах [7] было показано, что в трип-стали ВНС9-Ш в поверхностном слое толщиной ~5 мкм происходит распад ~40 % аустенита, при этом формируются большие сжимающие напряжения. Для интерпретации происходящих в таких тонких слоях процессов эффективно определение величин ТКЛР α - и γ -фаз в трип-стали при различных термомеханических воздействиях [8].

В настоящей работе приведены результаты определения ТКЛР методом высокотемпературной рентгенографии двухфазной ТРИП-стали ВНС9Ш, магниевом сплаве Mg-8Li-1Al и Si/SiC слое многослойного покрытия

Материалы и методы исследования

Исследовали холоднокатаную ленту толщиной 0,3 мм из ТРИП – стали ВНС9-Ш (23Х15Н5АМ3-Ш) после многопереходной холодной прокатки с промежуточным отжигом. Лист толщиной 2 мм из магниевого сплава Mg-8Li-1Al получали прокаткой при 300–350 °С. Исследовали также слой Si+SiC толщиной 12 мкм, входящий в состав многослойного покрытия. Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре «SHIMADZU XRD-600» с высокотемпературной приставкой НА-1001, в атмосферной среде, в β-фильтрованном медном излучении в интервале углов $2\Theta=20-60^\circ$. Величины ТКЛР определяли для интервалов температур $t_1 - t_2$ ($\alpha_{t_1-t_2}$) по соотношению:

$$\alpha_{t_1-t_2} = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{(t_2 - t_1)a_{t_1}} \quad (1)$$

где: a_{t_1}, a_{t_2} – периоды решетки при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах интервала.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены совмещенные рефлексы α - и β -фаз, полученные в результате высокотемпературной съемки сплава Mg-8Li-1Al при 23–350 °С. Для каждой температуры съемки величина периода решетки для рефлекса (hkl) определяется из соотношения:

$$\alpha_{t_i} = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

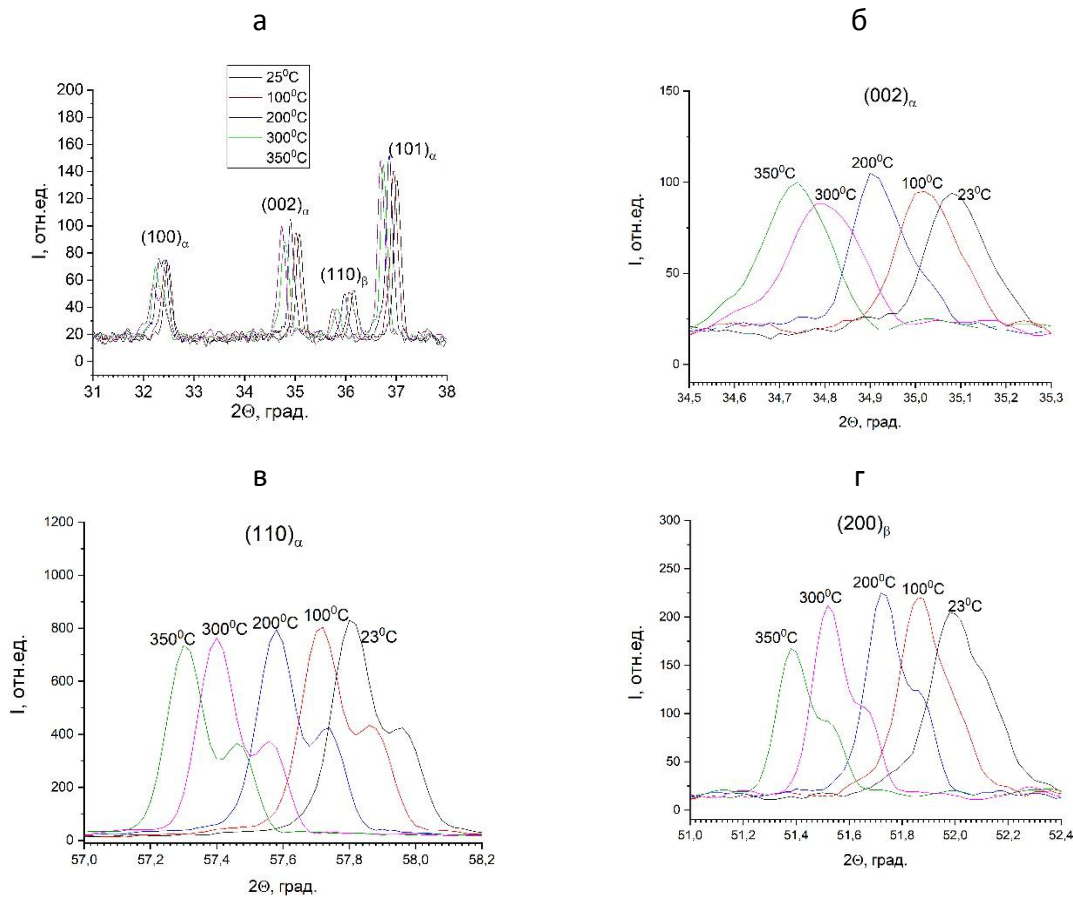


Рис. 1 – Совмещенные рентгенограммы (а) и рефлексы $(002)_\alpha$ (б) и $(110)_\alpha$ (в) α -Mg и рефлекс $(110)_\beta$ (г) β -Li, полученные съемкой при температурах 23, 100, 200, 300 и 350° которые использовали для вычисления ТКЛР сплава Mg-8Li-1Al

На рис. 2 приведены значения ТКЛР для различных температурных интервалов для α -фазы (α_a , α_c) и β -фазы (α_β). Величина ТКЛР β -фазы превышает величины ТКЛР для α -фазы, при этом с увеличением температуры эта разница увеличивается. Величина ТКЛР α -фазы в направлении оси «с» (α_c) выше, чем в плоскости базиса (α_a). На более высокий ТКЛР β -фазы косвенно указывает [9], где показано, что в сплавах Mg-Li с увеличением содержания лития увеличивается ТКЛР.

С помощью высокотемпературной рентгенографии исследовали влияние отжига на фазовый состав, периоды решетки и величины ТКЛР α - и γ -фаз трип-стали ВНС9-Ш. Отжиг при 450 °С не приводит к изменению однофазной мартенситной структуры холоднокатанной трип-стали, при этом отжиг при 600 °С сопровождается частичным распадом α - фазы с

образованием 46 % γ -фазы, а после отжига при 700 °С образуется 28 % γ -фазы.

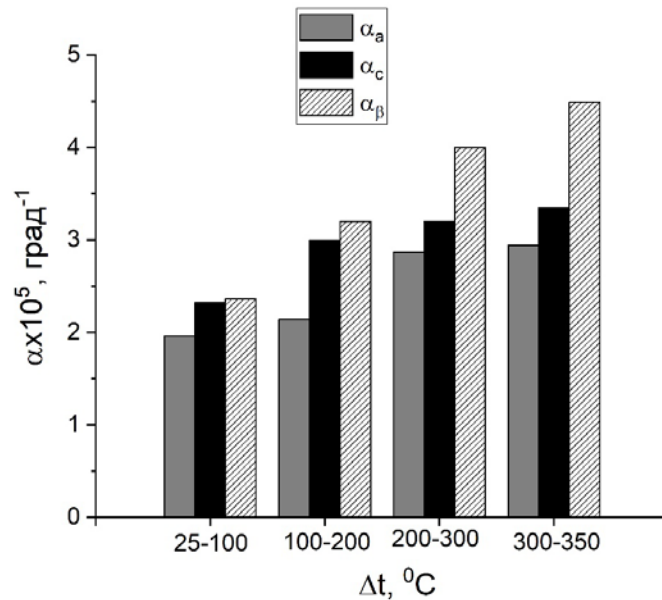


Рис. 2 – Значения ТКЛР для α -Mg фазы (α_a , α_c) и для β -Li фазы (α_β) в интервалах температур 25-100°, 100-200°, 200-300°, 300-350° сплава LA81

На рис. 3 приведены совмещенные рентгенограммы, полученные высокотемпературной съемкой при 23–500 °С трип-стали ВНС9-Ш после вакуумного отжига при 450, 600 и 700 °С. На рис. 4 приведены соответствующие значения ТКЛР для α - и γ -фаз этой стали. После отжига при 450, 600 и 700 °С, а также приведены рассчитанные на основе соотношения аддитивности значения ТКЛР двухфазной стали. Величина ТКЛР γ -фазы значительно превышает ТКЛР α - фазы, что соответствует результатам измерения ТКЛР аустенитных и мартенситных сталей. Менее очевидно, что значения ТКЛР для каждой фазы изменяется при изменении их соотношения, т. е. зависят от состава фаз. В настоящее время отсутствуют данные по влиянию легирования на ТКЛР сталей, однако они существуют для других веществ. Так методом высокотемпературного синхротронного излучения [10] обнаружили влияние легирования на

ТКЛР, в том числе и на анизотропию ТКЛР тетрагональной решетки наночастиц анатаза.

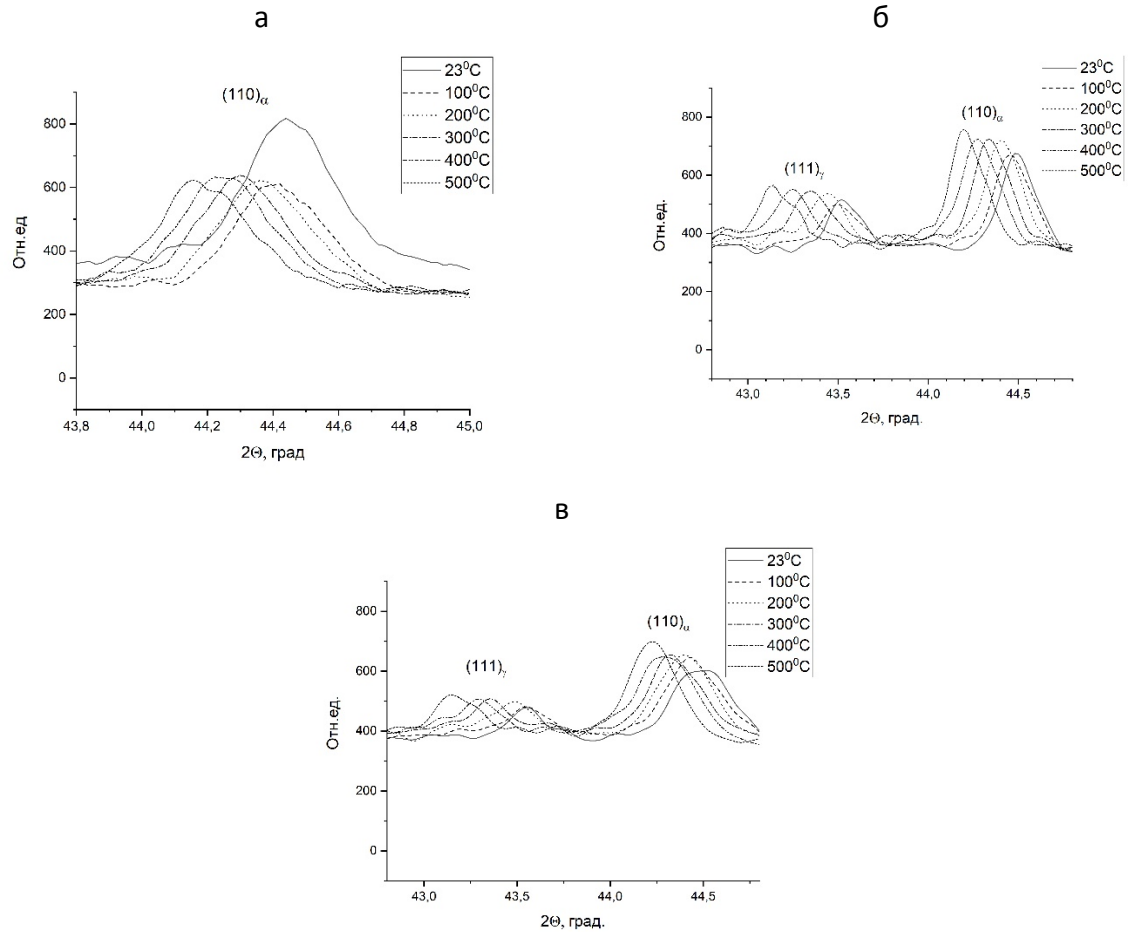


Рис. 3 – Совмещенные рентгенограммы, полученные высокотемпературной съемкой при 23–500 °С трип-стали ВНС9-Ш после вакуумного отжига при 450 (а), 600 (б) и 700 °С (в)

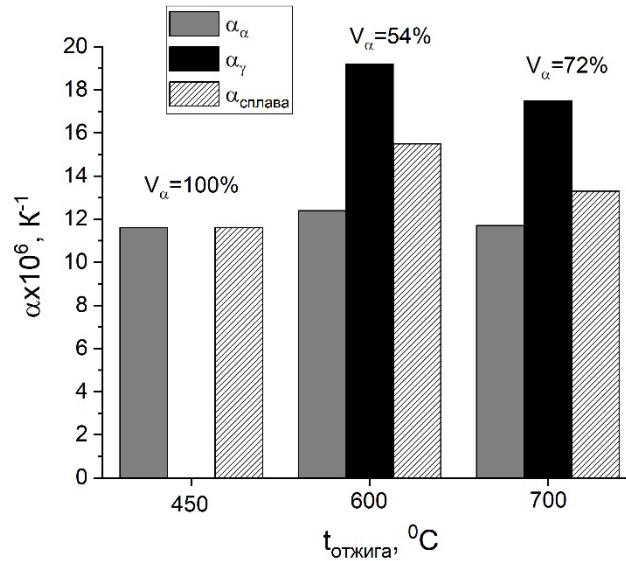


Рис. 4 – Величины ТКЛР α - и γ -фаз стали ВНС9-III после отжигов при 450, 600 и 700 °С

Метод высокотемпературной рентгеновской съемки наибольший интерес представляет для оценки величины ТКЛР покрытий поскольку для них величина ТКЛР является одной из важнейших характеристик, при этом дилатометрический метод не может быть использован для покрытий. На рис. 5 приведены результаты измерения величин ТКЛР Si+SiC слоя многослойного покрытия.

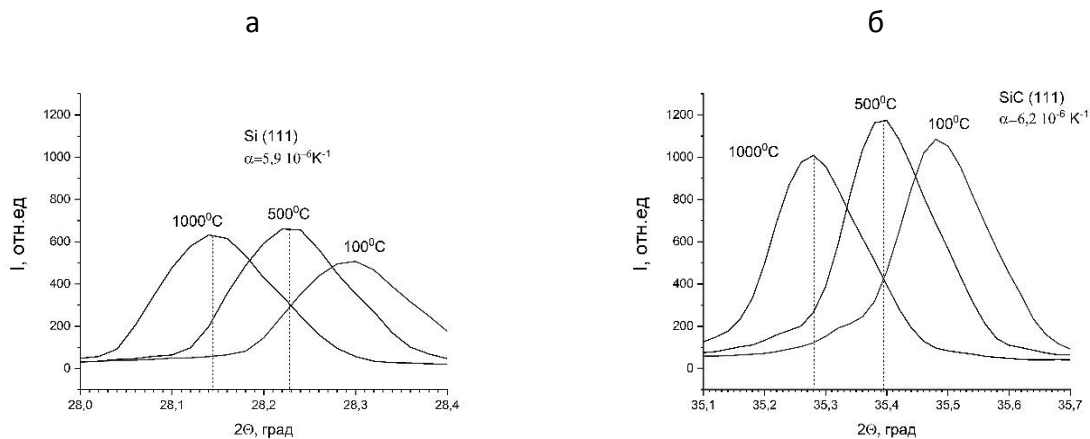


Рис. 5 – Совмещенные участки рентгенограмм, содержащих рефлексы (111) Si (а) и (111) SiC (б), полученные съемкой в высокотемпературной камере при 100, 500 и 1000 °С от Si+SiC слоя многослойного покрытия

Выводы

1. Приведены результаты оценки ТКЛР методом высокотемпературной рентгенографии двухфазных ТРИП-сталей, магниевого сплава Mg-8Li-1Al и Si+SiC слоя многослойного покрытия.

2. Впервые оценены величины ТКЛР α -и β -фазы сплава системы Mg-Li, показано, что ТКЛР β -фазы превышает величины ТКЛР для α -фазы, при этом с увеличением температуры эта разница увеличивается, величина ТКЛР α -фазы в направлении оси «с» (α_c) выше, чем в плоскости базиса (α_a).

3. Оценены величины ТКЛР α - и γ -фаз трип-стали ВНС9-Ш и показано, что изменение состава фаз приводит к изменению этих величин, что дает возможность управлять величиной ТКЛР сталей.

4. Преимуществами метода высокотемпературной рентгенографии для оценки ТКЛР является: (а) возможность измерения в тонких поверхностных слоях градиентных материалов и покрытий; (б) возможность оценки ТКЛР отдельных фаз в многофазных сплавах; (в) возможность определения монокристаллических констант для некубических кристаллических решеток и оценки на этой основе анизотропии ТКЛР текстурированных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-19-00330.

Литература

1. Chen C.-L., Thomson R.C. Study on thermal expansion of intermetallics in multicomponent Al-Si alloys by high temperature X-ray diffraction // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1750–1757.

2. Guo Tian, Wu Shusen, Zhou Xiong, Lü Shulin, Xia Lanqing. Effects of Si content and Ca modification on microstructure and thermal expansion

property of Mg–Si alloys // *Materials Chemistry and Physics* 2020. V. 253.123260.

3. Wang Xue Yi, Yang Jun, Chi Pei Zhou, Bahonar Ehsan, Tayebi Morteza. Effects of the microstructure and precipitation hardening on the thermal expansion behavior of ZK60 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 901.163422.

4. Ningning Dong, Jinhui Wang, Hongbin Ma, Peipeng Jin. Effects of Nd content on thermal expansion behavior of Mg-Nd alloys // *Materials Today Communication*. 2021. V. 29. 102894.

5. Hallama Keith R., James Edward, Paraskevoulakos Charilaos, Hearda Peter J., Marrow T. James, Flewitt Peter E.J. Measurements by X-ray diffraction of the temperature dependence of lattice parameter and crystallite size for isostatically-pressed graphite Darnbrough // *Carbon Trends*. 2021. V. 4. 100071.

6. Akikubo, Kazuma, Kurahashi Tyler, Kawaguchi Sota. Thermal expansion measurements of nano-graphite using high-temperature X-ray diffraction // *Carbon*. 2020. V. 169. P. 307–311.

7. Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Терентьев В.Ф., Грушин И.А., Лебедев М.А. Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трип-стали ВНС9-Ш // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. № 6. С. 12–20.

8. Ашмарин А.А., Бецофен С.Я., Лукин Е.И.. Исследование влияния отжига на фазовый состав и термические коэффициенты линейного расширения трип-стали ВНС9-Ш // *Металлы*. 2022. № 6. С. 66–72.

9. Rudajevov A., Kъdela S., Stanek M., Lukac P.. Thermal properties of Mg–Li and Mg–Li–Al alloys // *Materials Science and Technology*. 2003. Vol. 19. С. 1097–1100.

10. Albetran H. M. Thermal expansion coefficient determination of pure, doped, and co-doped anatase nanoparticles heated in sealed quartz capillaries using in-situ high-temperature synchrotron radiation diffraction // *Heliyon*. 2020. V. 6. Issue 7. e04501.

УДК 669.017

**ТЕРМОМЕХАНИКА ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ
И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ
СПЛАВОВ СИСТЕМ AL-CU-LI**

Е.А. Лукина¹, к.т.н.; А.Я. Кочубей¹, к.т.н.;
П.Н. Медведев¹, к.ф.-м.н.; С.А. Наприенко¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Исследованы закономерности формирования структуры при плоской осадке сплава системы Al-Cu-Li в широком температурно-скоростном интервале горячей деформации. Результаты микроструктурного и текстурного анализа систематизированы в виде диаграмм структурных состояний (ДСС). Получены эмпирические уравнения, связывающие термомеханические параметры деформации сплавов системы Al-Cu-Li. Построена диаграмма механизмов высокотемпературной деформации (ДМД) сплавов системы Al-Cu-Li, указаны температурно-скоростные области действия механизмов горячей деформации и теплой деформации. Показано, что область теплой деформации на ДМД совпадает с областью динамической полигонизации на диаграмме структурных состояний, а область горячей деформации совпадает с областью частичной рекристаллизации. ДСС и ДМД позволяют осуществлять выбор

параметров технологии обработки давлением с целью получения заготовок с регламентированной структурой.

Реферат

Разработана технологическая оснастка, позволяющая в условиях деформации сжатия получать заготовки с ограниченной текстурой, т.е. текстурой прокатки. Используя данную оснастку, на примере алюминиевого сплава системы Al-Cu-Li, отработана методика моделирования прокатки в экспериментах по сжатию в изотермических условиях.

С применением универсальной испытательной машины, настроенной на сжатие, и разработанной оснастки [1] осуществлены лабораторные эксперименты по горячей деформации алюминиевого сплава. Отработана методика исследования рекристаллизации в горячедеформированных металлах с применением ППФ. ППФ содержат информацию одновременно о рекристаллизованных и нерекристаллизованных (деформированных) объемах исследуемого металла. Показано, что применение ППФ в исследовании процессов структурообразования, связанных с выходом кристаллических веществ из текстурированного состояния так же эффективно, как и при исследовании процессов перехода в текстурированное состояние.

С применением металлографического анализа и методики анализа рекристаллизации по ППФ построена диаграмма структурных состояний алюминий-литиевого сплава. Установлено, что в интервале температур деформации от 400 до 480 °С и скоростей деформации от 10^{-3} до 10^{-1} сек⁻¹ существует области: частично рекристаллизованной структуры и нерекристаллизованной структуры. Область полной рекристаллизации отсутствует [2].

В условиях установившейся стадии пластического течения проведено физическое моделирование деформационного поведения сплава

системы Al-Cu-Li. Получены эмпирические уравнения, связывающие термомеханические параметры деформации сплавов системы Al-Cu-Li. Построена диаграмма механизмов высокотемпературной деформации (ДМД) сплавов системы Al-Cu-Li, указаны температурно-скоростные области действия механизмов горячей деформации и теплой деформации. Показано, что область теплой деформации на ДМД совпадает с областью динамической полигонизации на диаграмме структурных состояний, а область горячей деформации совпадает с областью частичной рекристаллизации.

Методики построения диаграмм структурных состояний и диаграмма механизмов высокотемпературной деформации предназначены для разработки параметров технологии получения заготовок и полуфабрикатов с регламентированной структурой и применимы для конструкционных сплавов на различной основе [3].

Введение

Применение алюминиевых сплавов занимает лидирующие позиции в авиакосмической отрасли, судостроении, в автомобилестроении, строительных конструкциях и т. д. Востребованность Al-сплавов обусловлена повышенными эксплуатационными характеристиками, они обладают высокой технологичностью [4, 1], имеют высокую способность к формовке путем литья, обрабатываемость давлением и резанием.

Технологический процесс получения полуфабрикатов из Al-Li сплавов включает в себя этап горячей деформации, на котором достигается требуемая форма и регламентированная структура [3, 5]. Температура и скорость деформации являются ключевыми параметрами для создания структуры. Конструирование технологического процесса во многом зависит от понимания механизма деформации. Сплавы различных систем требуют индивидуального подхода к поиску «технологических окон» (скорость деформации, степень и температура), где реализуются

различные механизмы структурообразования, обеспечивающие требуемую технологическую пластичность [6, 7].

С целью получения регламентированной структуры в горячедеформированных полуфабрикатах, целесообразно для промышленных сплавов иметь справочные данные об их структурном состоянии после обработки по конкретным режимам. Для некоторых алюминиевых сплавов построены диаграммы структурных состояний в координатах «температура деформации – скорость деформации» [3].

Кроме того, применение метода физического моделирования является эффективным методом исследования поведения материалов при термомеханическом нагружении и построения диаграмм механизмов высокотемпературной деформации. Подтверждена эффективность разработки моделей для описания взаимосвязи между температурой деформации, скоростью деформации и напряжением течения [8]. Экспериментальные кривые деформации как результат физического эксперимента, содержат информацию, позволяющую определить неизвестные константы материала для построения модели пластического течения и получить аналитические выражения для напряжений деформирования как функции параметра Зинера-Холломона. Это дает возможность прогнозировать деформационное поведение сплавов в различных температурно-скоростных условиях деформирования [9].

Данная работа посвящена изучению термомеханики пластического течения сплавов системы Al-Cu-Li, а также закономерностей структуро- и текстурообразования в зависимости от температуры и скорости деформации с построением диаграмм структурных состояний и механизмов высокотемпературной деформации.

Материалы и оборудование

Исследования проведены на образцах сплава системы Al-Cu-Li, полученных: при плоской осадке сплава в интервале скоростей деформации $10^{-2} \div 10^0$ сек⁻¹ и интервале температур 400÷480 °С [1].

Образцы для металлографических исследований вырезали в направлении, перпендикулярном направлению осадки. Изготовление шлифов проводили методом механической шлифовки на шлифовально-полировальном станке Tegamin-25 фирмы Struers.

Микроструктуру выявляли с помощью химического травления реактивом Келлера (95,5 мл – H₂O, 2,5 мл – HNO₃, 1,5 мл – HCl, 0,5 мл – HF) в течение 5–20 с и исследовали методом оптической микроскопии с применением металлографического комплекса фирмы «Leica» при увеличении ×200. Съемку изображений вели с применением цифровой камеры VEC-335 (3 мегапикселя).

Образцы для рентгеноструктурных исследований вырезали из горячедеформированных заготовок методом механической резки абразивным диском с последующим глубоким травлением таким образом, чтобы поверхность рентгеновской съемки проходила через центр заготовки (1/2 толщины) параллельно «плоскости прокатки». Для каждого образца получена дифрактограмма (θ -2 θ сканирование), а также в автоматическом режиме построена прямая полюсная фигура (ППФ) {110}. Рентгеновскую съемку осуществляли с применением рентгеновского дифрактометра в излучении Cu K α в рефлексе 220 (- второй порядок отражения от плоскостей семейства {110}) с автоматическим построением прямых полюсных фигур {110}.

Для исследования структуры методом анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD-анализ) поверхность шлифов обрабатывали с применением ионной полировки на установке Fischione M1060.

Исследование структуры образцов методом EBSD-анализа проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Verios 460 XHR, оснащенного детектором EBSD HKL Nordlys Nano фирмы Oxford Instruments и программным обеспечением Aztec. Карты рекристаллизации строили с помощью программного обеспечения HKL Channel 5 Tango.

Результаты эксперимента

Для оптимизации работы над отработкой технологии горячей деформации целесообразно часть технологического эксперимента заменить лабораторным экспериментом, позволяющим на образцах существенно меньших размеров моделировать технологические процессы в широком интервале параметров: степени деформации, скорости деформации, температуры деформации, а также при различных схемах деформированного состояния. Проведены эксперименты по горячей осадке с применением испытательной машины, настроенной на одноосное сжатие, с применением разработанной специализированной оснастки, позволяющей реализовать плоскую схему деформации при осадке. Эскиз такой оснастки и схема процесса деформации представлена на рисунке 1, а, б. Необходимым условием, при котором реализуется плоская деформация, является: $L_y \gg L_x$, $L_y \gg L_z$, $L_x > L_z$, где L_y , L_x и L_z – габаритные размеры очага деформации.

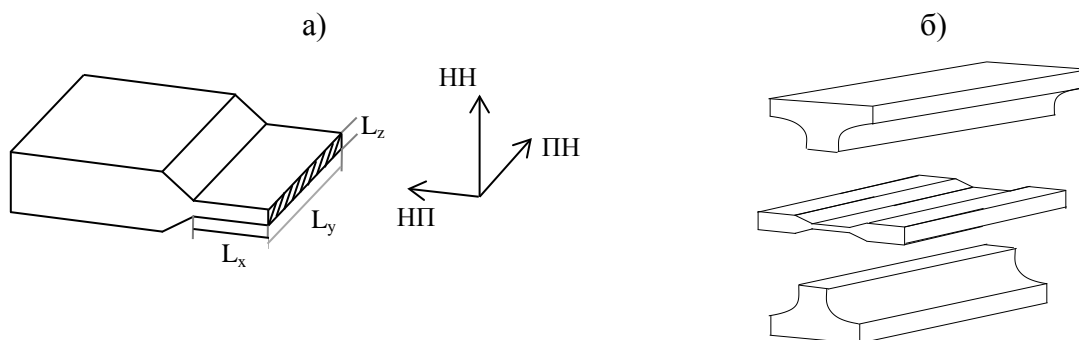


Рис. 1 – Эскиз применяемой оснастки и схема процесса деформации

Практически реализованы девять режимов горячей деформации, представляющих собой сетку из трех температур и трех скоростей горячей деформации (рис. 2).

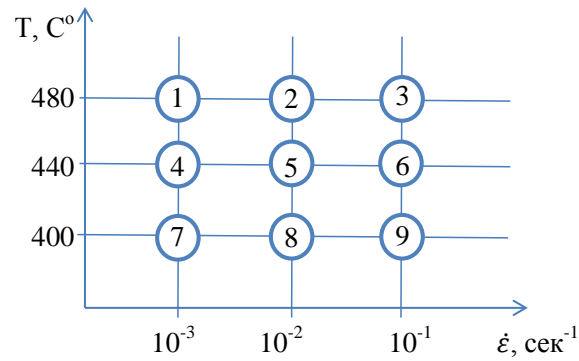


Рис. 2 – Маркировка образцов и режимы горячей деформации пластин сплава системы Al-Cu-Li

В процессе горячей деформации каждого образца осуществлялось автоматическое построение зависимости «напряжение–деформация» (рис. 3).

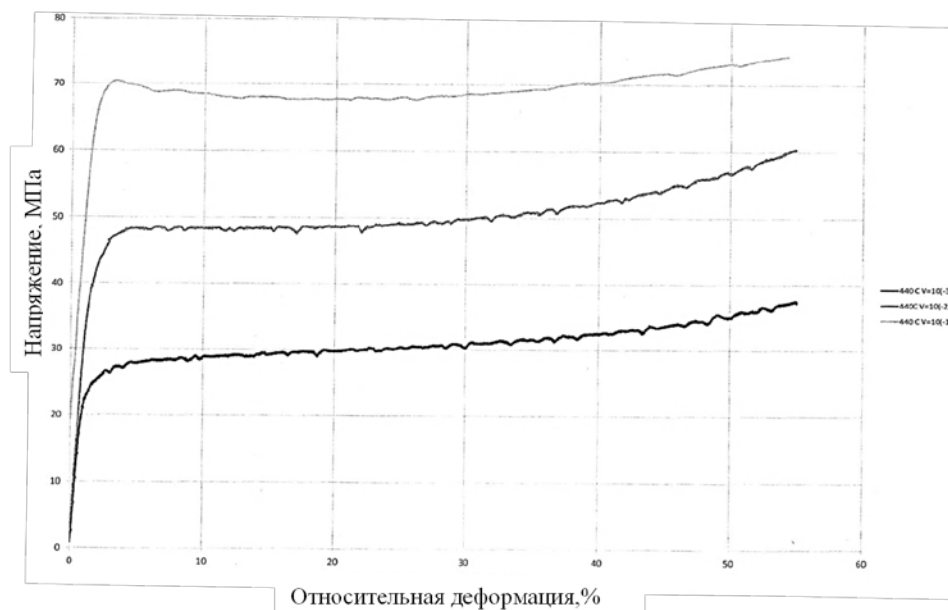


Рис. 3 – График зависимости «напряжение–деформация» для разных скоростей деформации при 440 °С

Оценка структурного состояния горячедеформированных образцов проводилось по анализу прямых полюсных фигур [1]. Текстуре деформации соответствуют гладкие текстурные максимумы. Текстуре рекристаллизации соответствует «зубчатость» (не гладкость) текстурных максимумов. Бестекстурному рекристаллизованному состоянию соответствует хаотичное распределение полюсной плотности от отдельных зерен на стереографической проекции. При динамической рекристаллизации происходит деформирование рекристаллизующихся зерен, что приводит к размытию полюсов. Закономерности формирования зеренной структуры образцов сплава системы Al-Cu-Li исследовали в температурном диапазоне от 400 до 480 °С (температура осадки) и диапазоне скоростей деформации ($10^{-2} \div 100$) сек⁻¹. При температуре деформации ниже 440 °С для всех скоростей деформации структура типично деформированная, отсутствие рекристаллизации подтверждается наличием неравноосных, вытянутых в результате деформации зерен. Контраст от границ зерен существенно снижен вследствие растрыва зерен, обусловленного высокой плотностью дислокаций внутри деформированных зерен. При температуре деформации 440 °С и выше зеренная структура выражена более контрастно, что может указывать на процессы возврата (полигонизация и отдых), в частности, на формирование полигонизованной структуры с пониженной плотностью дислокаций. При повышении температуры и скорости деформации зеренная структура выражена более четко, имеет место частичная рекристаллизация, что подтверждается образованием мелких равноосных рекристаллизованных зерен, хотя доля нерекристаллизованного объема, представленного вытянутыми деформированными зернами, остается высокой (рис. 4).

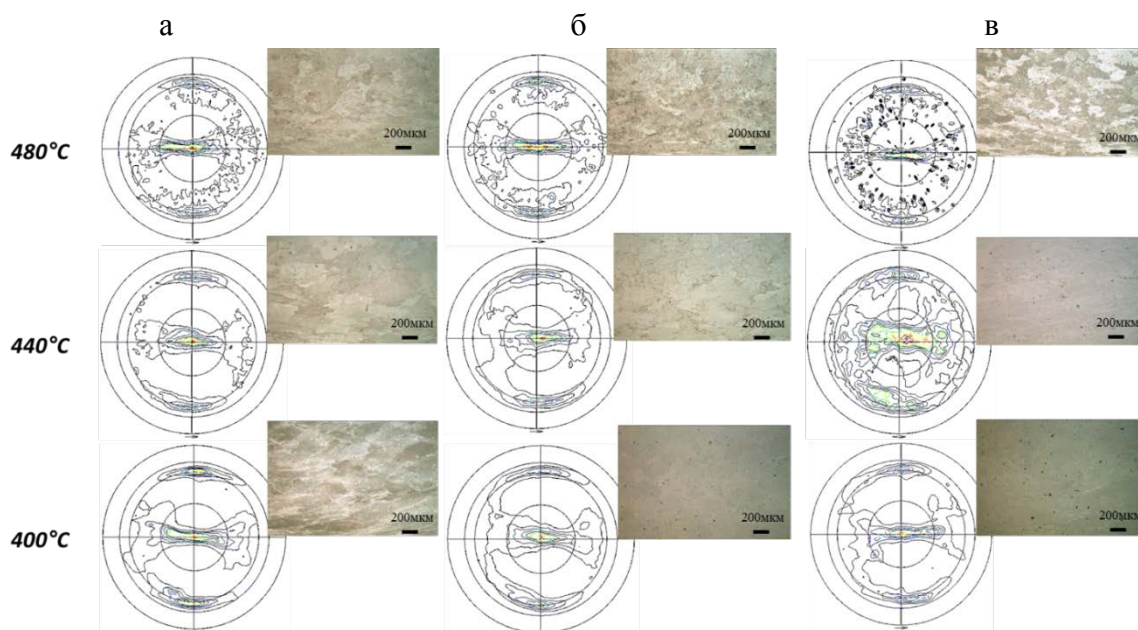


Рис. 4 – Структура образцов сплава системы Al-Cu-Li при различных температурах со скоростями деформации (сек^{-1}): а) 10^{-3} ; б) 10^{-2} ; в) 10^{-1}

Для уточнения результатов металлографического анализа, с применением дифракции обратноотраженных электронов (EBSD-анализ) построены карты рекристаллизации и проведены расчеты количества рекристаллизованного, полигонизованного и деформированного объема материала для каждого состояния. Карты построены с участков структуры размером $1,3 \times 0,9$ мм с шагом сканирования 3,5 мкм. На картах деформированные зерна представлены темно-серым цветом, рекристаллизованные – светло-серым, полигонизованные зерна имеют промежуточный серый цвет (рис. 5). Границы зерен с разориентировкой более 15° , представлены черными линиями, субграницы с разориентировкой менее 15° – более тонкими линиями.

Показано, что при температуре 400°C во всем исследованном диапазоне скоростей деформации формируется структура, состоящая из деформированных зерен с большим количеством субграниц. Объемная доля деформированных зерен составляет 95–97 % (рис. 5, а).

При более высоких температурах деформации ускоряются процессы термического разупрочнения, релаксация напряжений идет в результате образования рекристаллизованной и полигонизованной структуры, и в материале формируется структура с деформированными, рекристаллизованными и полигонизованными зернами (рис. 5, б, в).

При температуре 440 °С и высоких скоростях деформации (10^{-1} и 100 сек^{-1}) в структуре сохраняется высокая доля деформированных зерен (65–68 %). С уменьшением скорости деформации (до 10^{-2} сек^{-1}) доля деформированных зерен уменьшается до 30 %. Релаксация напряжений при данной температуре в большей степени происходит в результате полигонизации деформированных зерен (рис. 5, б).

В образцах, деформированных при температуре 480 °С, доля деформированных зерен составляет 20–40 %. По сравнению с образцами, деформированными при температуре 440 °С, в структуре присутствует большее количество рекристаллизованных зерен. Наибольшая доля рекристаллизованных зерен (60 %) наблюдается при скорости деформации 100 сек^{-1} (рис. 5, в).

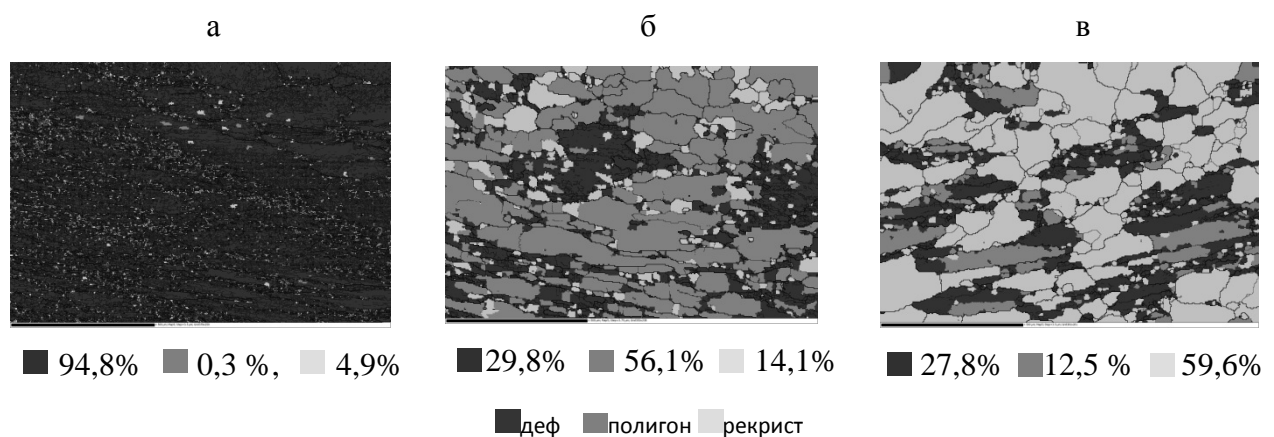


Рис. 5 – Исследование микроструктуры сплава системы Al-Cu-Li после деформации методом дифракции обратноотраженных электронов: а) $T_{\text{деф.}} = 400 \text{ °С}$, полностью деформированная структура после осадки; б) $T_{\text{деф.}} = 440 \text{ °С}$, частично полигонизованная структура после осадки; в) $T_{\text{деф.}} = 480 \text{ °С}$, частично рекристаллизованная структура после осадки

На основании проведенных исследований построены диаграммы структурных состояний (ДСС) сплава системы Al-Cu-Li после горячей деформации (г/д), на которых схематично показаны температурно-скоростные области, в которых присутствуют структурные признаки рекристаллизации, полигонизации и деформации (Рисунок 6).

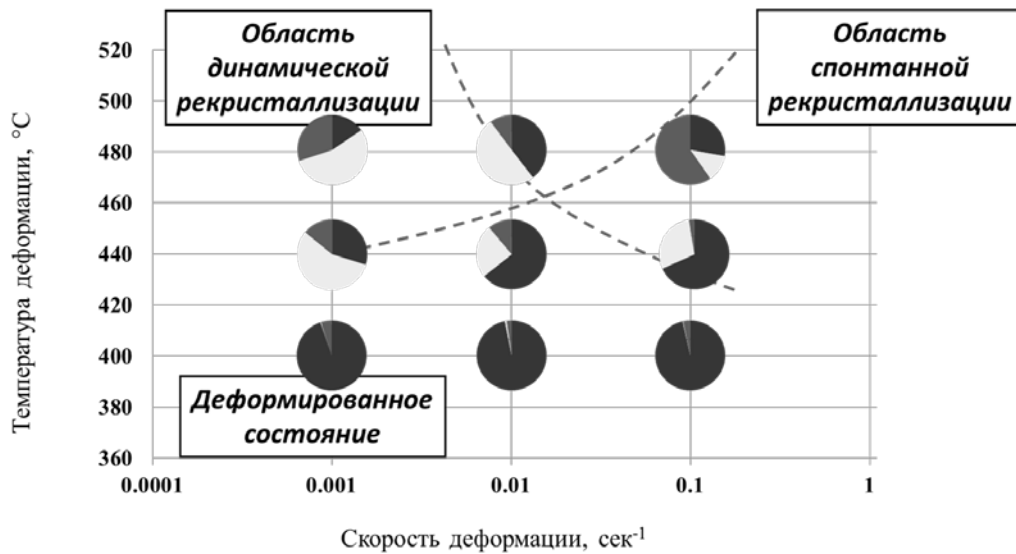


Рис. 6 – Диаграмма структурных состояний сплава системы Al-Cu-Li после горячей деформации

Для получения эмпирических уравнений, связывающих термомеханические параметры высокотемпературной деформации сплавов системы Al-Cu-Li в условиях плоской осадки, проведено физическое моделирование высокотемпературной деформации. В основе моделирования заложено понятие установившейся стадии пластического течения, которой на графике «напряжение-деформация» соответствует горизонтальный участок (плато). Постоянство напряжения является следствием динамического равновесия деформационного упрочнения и термического разупрочнения.

Полученные в результате модельного эксперимента по осадке кривые деформации содержат информацию, позволяющую определить

неизвестные константы материала для построения модели пластического течения и получить аналитические выражения для напряжений деформирования как функции параметра Зинера-Холломона, которые предназначены для:

– оценки величины напряжения пластического течения на установившейся стадии в любой точке исследуемого температурно-скоростного интервала деформации, что необходимо для определения величины требуемых деформирующих усилий при обработке давлением заготовок заданного размера;

– определения температурно-скоростной области деформации, в которой деформирующие усилия не превосходят предельную допустимую величину для применяемого технологического оборудования.

Характеристики пластического течения на установившейся стадии, определяющие способность материала сохранять ресурс пластичности – это скоростная зависимость напряжения течения, а так же температурная зависимость напряжения течения.

Математическая связь $\sigma=f(\dot{\epsilon}, T)$, как функция двух задаваемых технологом или экспериментатором параметров $\dot{\epsilon}$ и T не характеризует само пластическое течение. Необходимо установить аналитическую связь σ с $\dot{\epsilon}$ и T , содержащую параметры процесса пластического течения (то есть характеристики пластического течения). Интенсивность термического восстановления пластичности определяется интенсивностью диффузионных процессов, которые, в свою очередь, определяются величиной энергии активации Q диффузионного процесса, снижающего плотность дислокаций.

Пластическое поведение твердых тел, деформируемых при повышенных температурах – термомеханическое поведение – описывают с применением параметра Зинера–Холломона:

$$Z = \dot{\varepsilon} \cdot e^{\frac{Q}{RT}} = \frac{\dot{\varepsilon}}{e^{-\frac{Q}{RT}}}$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации, Q – кажущаяся энергия активации деформации, T – температура деформации, R – универсальная газовая постоянная.

Применение параметра Z для изучения термомеханики пластического течения при высокотемпературной деформации удобно, поскольку при изменении механизма деформации вид математической зависимости Z и напряжения течения на установившейся стадии меняется от степенной к экспоненциальной и определяется физикой процесса разупрочнения. При горячей деформации, когда устранение наклепа осуществляется в результате динамической рекристаллизации (и полигонизации), связь между Z и σ выражается формулой:

$$Z = A \cdot \sigma^n, \quad (3)$$

где A и n – константы.

При теплой деформации, когда динамическая рекристаллизация не имеет места, а разупрочнение осуществляется в результате динамической полигонизации, связь между Z и σ выражается формулой:

$$Z = B \cdot e^{\beta\sigma}, \quad (4)$$

где B и β – константы.

В результате количественной обработки экспериментальных данных, вычислены значения констант и величина кажущейся энергии активации деформации. Экспериментально установленное значение энергии активации позволяет определить значение параметра Зинера-Холломона для любого режима деформации в исследуемом температурно-скоростном интервале. На рисунке 7, а представлена графическая связь параметра

Зинера–Холломона и напряжения течения. Из графика следует, что переход этой связи из линейного вида в нелинейный происходит при значении $\lg Z = 9,7$. Таким образом, экспериментально установлено, что для сплавов системы Al-Cu-Li горячей деформации соответствуют температурно-скоростные режимы с $\lg Z \leq 9,7$, соответственно теплой деформации – $\lg Z > 9,7$.

На рисунке 7, б в координатах температура деформации – скорость деформации построена изолиния $\lg Z = 9,7$, которая соответствует полученной функции $T(\dot{\epsilon})$ и разделяет температурно-скоростное поле режимов деформации на две области – горячей и теплой деформации. Данная диаграмма представляет собой диаграмму механизмов высокотемпературной деформации (ДМД) сплавов системы Al-Cu-Li.

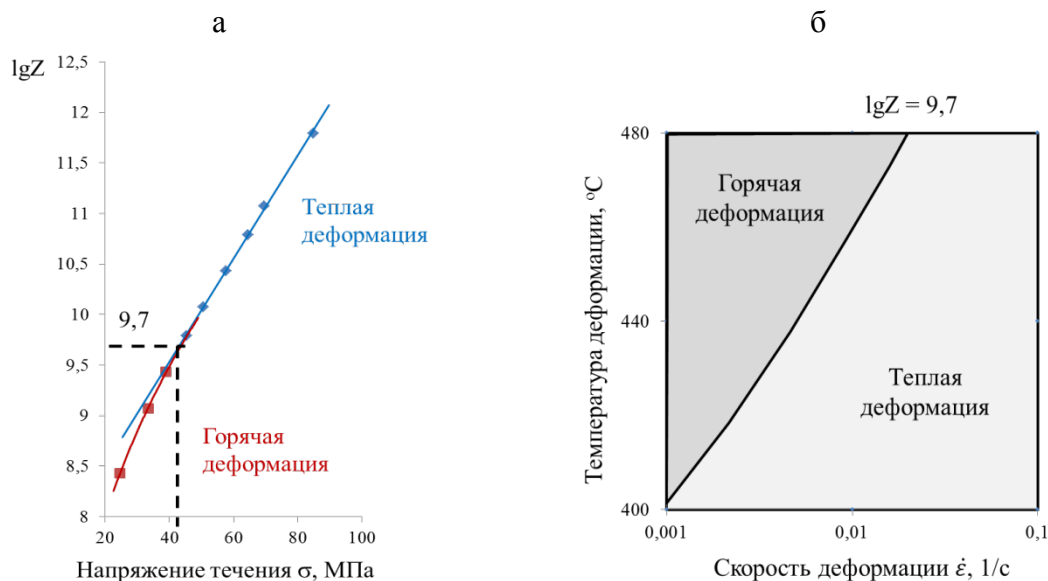


Рис. 7 – Результаты моделирования термомеханики пластического течения сплавов системы Al-Cu-Li: а) графическая связь параметра Зинера-Холломона и напряжения течения; б) диаграмма механизмов высокотемпературной деформации (ДМД)

Выводы

1) Разработана технологическая оснастка, позволяющая в условиях деформации сжатия получать заготовки с ограниченной текстурой, а также

проведено моделирование прокатки в экспериментах по сжатию в изотермических условиях с применением разработанной оснастки.

2) С применением комплексного подхода к анализу структуры после различных температурно-скоростных условий деформации, включающего текстурные и металлографические исследования построены диаграммы структурных состояний, которые предназначены для разработки параметров технологии получения заготовок и полуфабрикатов из сплавов системы Al-Cu-Li с регламентированной структурой.

3) Показана возможность использования карт разориентировок, построенных методом EBSD совместно с диаграммами структурных состояний для установления структурного критерия деформированного и полигонизованного материала

4) Экспериментально построена диаграмма механизмов высокотемпературной деформации сплавов системы Al-Cu-Li. На ДМД указаны температурно-скоростные области действия механизмов горячей деформации и теплой деформации.

5) Экспериментально показано, что температурно-скоростная область теплой деформации на ДМД совпадает с областью динамической полигонизации на ДСС. Температурно-скоростная область горячей деформации совпадает с областью частичной рекристаллизации. Применение построенной в данной работе ДМД совместно с построенной ранее ДСС сплавов системы Al-Cu-Li позволяет научно обосновать и существенно сократить разработку оптимальных параметров технологии горячей обработки давлением в промышленных условиях.

Литература

1. Кочубей А.Я., Медведев П.Н., Ключков Г.Г., Автаев В.В. Закономерности текстурообразования при плоской осадке сплава системы Al-Cu-Li // Технология легких сплавов, 2016. № 1. С. 74–79.

2. Cao, L; Liao, B; Wu, X; Li, C; Huang, G; Cheng, N. Hot Deformation Behavior and Microstructure Characterization of an Al-Cu-Li-Mg-Ag Alloy. *Crystals* 2020, 10, 416.

3. Вайнблат Ю.М. Критические параметры горячей деформации, сборнике «Металловедение и литье легких сплавов». М.: Metallurgy, 1977. С. 287–300.

4. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Антипов В.В. Перспективные алюминий-литиевые сплавы для самолетных конструкций // *Технология легких сплавов*, 2007. № 2. С. 35–38.

5. Корягин Ю.Д., Крайнов В.И. Структура и свойства алюминиевого сплава 1421, подвергнутого пластической деформации и термообработке // *Вестник ЮУрГУ. Серия Metallurgy*, 2017. Т. 17. № 3. С. 64–72.

6. Lingfei Cao, Bin Liao, Xiaodong Wu, Chaoyang Li, Guangjie Huang, Nanpu Cheng // Hot Deformation Behavior and Microstructure Characterization of an Al-Cu-Li-Mg-Ag Alloy, *Crystals* 2020, 10, 416.

7. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Metallurgy, 1986. 480 с.

8. Ying Deng, Zhimin Yin, Jiwu Huang. Hot deformation behavior and microstructural evolution of homogenized 7050 aluminum alloy during compression at elevated temperature. *Materials Science and Engineering A*. 2011. V. 528. P. 1780–1786.

9. Милевская Т.В., Рущиц С.В., Ткаченко Е.А., Антонов С.М. Деформационное поведение высокопрочных алюминиевых сплавов в условиях горячей деформации // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. № 2. С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-3-9.

УДК 543.51:336.245

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ

Ф.Н. Карачевцев¹, к.х.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Реферат

В работе рассмотрены вопросы применения современных инструментальных методов анализа: атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой методов анализа для контроля химического состава жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Установлены условия пробоподготовки проб ЖНС: смеси кислот, температуры и время растворения. Проведен выбор аналитических линий легирующих элементов и масс контролируемых примесей в никелевых сплавах. Разработаны методики измерений химического состава методами атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой анализа.

Введение

Благодаря развитию инструментальных методов анализа в последние годы широкое распространение и применение получили методы, использующие в качестве источника возбуждения, индуктивно-связанную плазму (рис. 1), которая образуется внутри разрядной камеры (горелки)

при наложении высокочастотного переменного магнитного поля. К таким методам относятся атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия (ИСП-МС). В обоих методах проба в виде раствора подается в распылительную систему спектрометра, после чего в виде аэрозоля поступает в индуктивно-связанную плазму, где происходят процессы атомизации, ионизации и возбуждения компонентов пробы. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии основан на измерении интенсивности линий эмиссии определяемых элементов. Принцип действия масс-спектрометров основан на определении положительно заряженных ионов, образовавшихся в процессе ионизации изотопов элементов в индуктивно связанной плазме. Масс-спектрометрия отличается высокой чувствительностью по сравнению с эмиссионным методом и применяется в основном для определения элементов примесей и следовых концентраций химических элементов в различных объектах. Атомно-эмиссионная спектрометрия удобна для определения содержания основных легирующих элементов в сплавах. В комплексе эти два метода дают возможность проводить элементный анализ сплавов с содержанием элементов в диапазоне от долей ppm до десятков % массовой доли. Однако достоверные результаты указанными методами можно получить только при наличии методик измерений, определяющих требования к условиям проведения измерений, средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам, порядку проведения измерений, обработке, оформлению и контролю качества результатов измерений.

В лаборатории «Спектральные, химико-аналитические исследование и эталонные образцы» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в 2009-2022 гг. выполнен большой объем работ [1–5] по разработке методик измерений элементного химического состава жаропрочных никелевых сплавов [6–8] методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

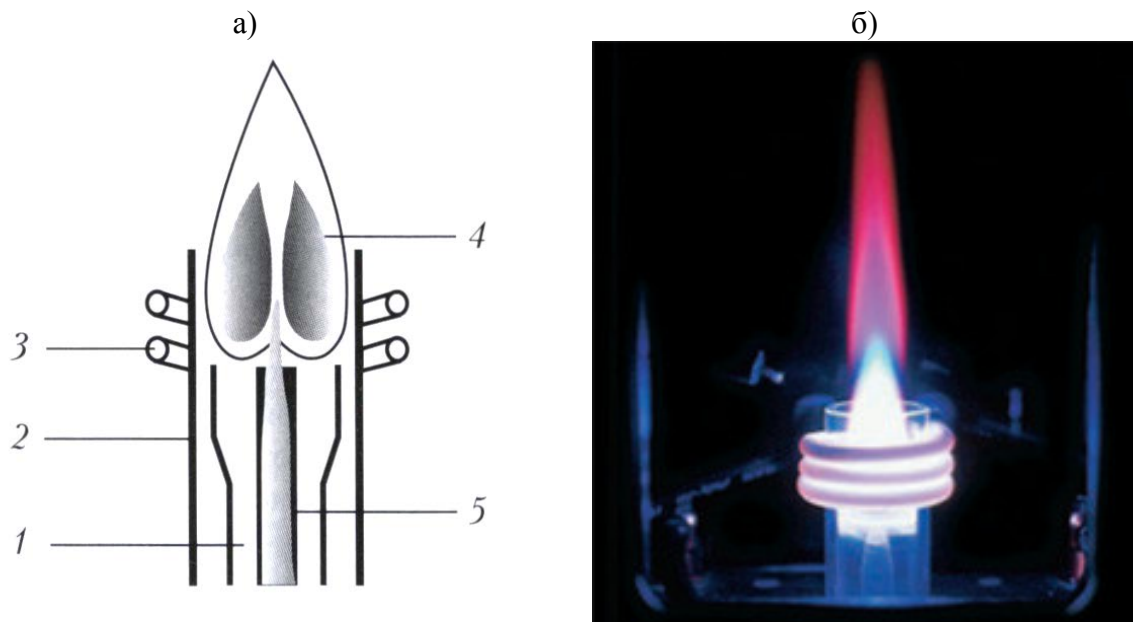


Рис. 1 – а – схема факела индуктивно связанной плазмы
(1 – поток аргона, 2 – горелка, 3 – охлаждаемый индуктор, 4 – плазма с температурой
порядка 10000 К, 5 – аэрозоль анализируемой пробы);
б – фотография индуктивно связанной плазмы

Атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

При разработке методик измерений массовой доли элементов в никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой первой и наиболее сложной задачей было проведение исследований по выбору оптимальных условий пробоподготовки для обеспечения полноты перевода анализируемых элементов в раствор и получения стабильных растворов никелевых сплавов. С этой целью проводились эксперименты по растворению стружки сплавов в различных минеральных кислотах.

Наиболее сложным элементом с точки зрения пробоподготовки и определения оказался кремний. Это связано со следующими химическими свойствами кремния:

– кремний образует при растворении с фтороводородной кислотой летучее соединение - фторид кремния;

– из концентрированных растворов в присутствии азотной и соляной кислоты кремний выпадает в виде метакремниевой кислоты;

– кремний вымывается растворами фтороводородной кислоты из кварцевой, стеклянной посуды и узлов средств измерений.

Кремний в качестве примеси присутствует в жаропрочных никелевых сплавах и в качестве легирующего элемента содержится в некоторых припоях на никелевой основе. В связи с этим является весьма актуальной задача расширения диапазона определения кремния в никелевых сплавах методом ИСП-АЭС для разработанной в работах [1, 2] методики измерений от 0,001 до 8 %, масс.

С целью исключения потерь кремния растворение образцов никелевых сплавов проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS 1 в лайнерах PRO 24 объемом 75 см³ с аварийным сбросом давления.

Определение кремния методом ИСП-АЭС выполняли на спектрометрах: Varian 730 ES и Agilent 5100 с аксиальным обзором плазмы с системой ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка – Quartz Torch for Varian Axial; стеклянная распылительная камера – Twister Spray Chamber; стеклянный концентрический распылитель – SeaSpray Nebulizer 2mL/min. Для определения кремния в растворах фтороводородной кислоты, использовался пластиковый распылитель – PolyCon Nebulizer и фторопластовая распылительная камера Tracey TFE. Кроме того, определение кремния методом ИСП-АЭС выполняли на спектрометре OPTIMA 8300 с аксиальным обзором плазмы с системой ввода анализируемых растворов в спектрометр: кварцевая горелка – Quartz Torch с корундовым инжектором; стеклянная распылительная камера – Cyclonic Spray Chamber; стеклянный концентрический распылитель – MEINHARD Nebulizer. Для определения кремния в растворах

фтороводородной кислоты, использовался поперечно-поточный распылитель (сапфир/рубин) с пластиковой камерой Скотта.

На основании приведенных экспериментов были выбраны следующие условия микроволновой пробоподготовки никелевых сплавов и определения кремния методом АЭС-ИСП:

– при определении кремния в диапазоне от 0,001 % до 3 %: масса навески 0,1 г; смесь для растворения: 10 см³ бидистиллированной воды, 3 см³ HCl, 1 см³ HNO₃;

– при определении кремния в диапазоне от 0,001 % до 0,1 % (содержание хрома более 15 % масс.) масса навески 0,1 г; на первой стадии 10 см³ HCl, на второй повторное растворения (нагрев – выдержка – охлаждение), на третьей 2,5 см³ HNO₃;

– при определении кремния в диапазоне от 0,1 % до 8,0 % (содержание хрома более 15 % масс.) масса навески 0,1 г; на первой стадии смесь кислот: 5 см³ воды, 5 см³ HCl, 2 см³ HF, на второй добавляли 1 см³ HNO₃;

– при определении кремния в диапазоне от 3,0 % до 8,0 % (содержание хрома менее 15 % масс.) масса навески 0,1 г; смесь для растворения: 10 см³ воды, 1 см³ HNO₃, 2 см³ HF;

– растворение при постепенном нагреве до температуры 170 °С в течение 20 мин, время удержания 20 мин.

Чтобы избежать вымывания кремния фтороводородной кислотой из кварцевой, стеклянной посуды, узлов средства измерений, использовали пластиковый распылитель – PolyCon Nebulizer и фторопластовую распылительную камеру Tracey TFE. Наилучшие метрологические характеристики для данной методики измерений были получены на спектрометре Agilent 5100 (рис. 2), предел определения 0,001 % , для растворов с фтороводородной кислотой, относительная погрешность не превышала 3 % в диапазоне от 0,1 до 8 % масс.



Рис. 2 – Спектрометр Agilent 5100 (ИСП-АЭС).

Разработанные методики используются для количественного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, V, примесей Fe, Mn, Cu, P и кремния в жаропрочных никелевых сплавах и припоях на никелевой основе в собственном производстве НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, а также при оценке химического состава разрабатываемых сплавов и припоев нового поколения.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ исследования химического состава никелевых сплавов на содержание вредных примесей методом ИСП-МС проводятся на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой «XSeries II» и «iCAP Qc» (рис. 3) производства фирмы «Thermo Scientific» (Германия), которые являются одними из лучших анализаторов элементного состава различных материалов.



Рис. 3 – Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой «iCAP Qc»

Для вышеуказанного оборудования была проведена разработка методик измерений массовой доли примесей в никелевых сплавах. На основании приведенных экспериментов с использованием стандартных образцов никелевых сплавов с аттестованными значениями массовой доли элементов были выбраны условия микроволновой пробоподготовки для определения Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, V, Fe, Mn, Cu, P методом ИСП-АЭС; P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, Si, V, Ca, Mg, а также РЗЭ методом ИСП-МС.

Условия для определения Si, V, Ca, Mg, а также РЗЭ следующие:

– смесь для растворения: 10 см³ бидистиллированной воды, 3 см³ HCl, 1 см³ HNO₃;

– при содержании хрома более 15 % масс. растворение необходимо проводить в две стадии: на первой стадии растворения в 5 см³ HCl, на второй в 2,5 см³ HNO₃ и 5 см³ бидистиллированной воды;

– растворение при постепенном нагреве до температуры 170 °С в течение 20 мин, время удержания 20 мин.

Условия для определения Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi:

– смесь для растворения представлена в таблице 1.

– растворение при постепенном нагреве до температуры 140 °С в течение 15 минут, время удержания 20 мин.

Таблица 1

Объемы кислот для растворения никелевых сплавов для определения Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi.

Содержание Cr, %	Содержание W+Nb+Ta+Hf+Mo+Si+Ti, %	Объем воды, см ³	Объем азотной кислоты, см ³	Объем фторо-водородной кислоты, см ³
≤12	≤18	10	4	1
≥15, ≤18	≤12	10	4	1
≥15, ≤18	>12	5	4	4
>18	-	5	4	4
-	>18	5	4	4

Правильность разработанных методик проверяли с применением утвержденного типа стандартных образцов (ГСО) состава сплавов на никелевой основе.

Для увеличения точности результатов анализа использовали в качестве внутреннего стандарта линию индия 410,176 нм.

С целью уменьшения матричных влияний при построении градуировочных зависимостей выбран метод стандартных добавок. При этом использовали утвержденного типа стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов элементов.

Проведен выбор основных и альтернативных аналитических линии и масс для определения элементов методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

На основании проведенных исследований были разработаны проекты методик измерений массовой доли элементов в жаропрочных никелевых сплавах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Для расчета метрологических характеристик методик измерений массовой доли элементов в никелевых сплавах были получены статистические данные определения массовой доли элементов в модельных растворах никелевых сплавов с различным содержанием легирующих элементов и примесей.

По процедуре, регламентированной ГОСТ Р ИСО 5725, были рассчитаны метрологические характеристики (показатель точности ($\pm\delta$) – относительная погрешность, показатель повторяемости (σ_r), показатель воспроизводимости (σ_R), предел повторяемости (r)).

Относительная погрешность определения элементов методом ИСП-АЭС не превышает 5 % при значениях массовой доли элементов более 0,2%.

Относительная погрешность определения массовой доли Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, Fe, As, Sb, P, Se, Te, Tl, Si, B, Ca, Mg, а также РЗЭ в диапазоне от 5 ppm до 0,5 % масс. методом ИСП-МС не превышает 10 %.

Все разработанные методики измерений прошли процедуру аттестации в аккредитованном на данный вид деятельности метрологическом институте – ФГУП «ВНИИОФИ» и внесены в Федеральный реестр методик измерений.

Приставка лазерного пробоотбора «NWR 266» (рис. 4) к масс-спектрометру «iCAP Q» позволяет проводить анализ твердых проб образцов. Этот способ пробоотбора осуществляется следующим образом: на поверхность образца оказывает воздействие сфокусированное излучение оптического квантового генератора (лазера), в результате чего происходит локальное взрывообразное разрушение материала пробы с образованием тонкодисперсного аэрозоля (твердые и жидкие частицы), а также газообразных продуктов. Продукты разрушения с потоком инертного газа гелия направляются в масс-спектрометр, где и происходит анализ элементного состава анализируемого образца. Так реализуется

способ ИСП-МС с непосредственным вводом пробы с помощью лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС).



Рис. 4 – Приставка лазерного пробоотбора «NWR 266»

Проведение анализа твердых материалов с применением лазерной абляции уменьшает время и упрощает процедуру анализа, градуировку аналитического оборудования с использованием данного метода пробоотбора возможно производить с помощью минимального количества твердых монокристаллических стандартных образцов состава сплава.

Кроме того, использование лазерной абляции расширяет для метода масс-спектрометрии круг решаемых задач: появляется возможность проводить анализ изменения примесей на уровне 0,0001 % масс. (1 ppm) вдоль различных направлений поверхности образца, возможен анализ образцов сложной формы, определения примесей в слоях и включениях, а также локальный (до 30 мкм) микроанализ, что невозможно реализовать другими методами.

Однако достоверные результаты на таком оборудовании можно получить только при наличии монокристаллических стандартных образцов состава никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы; при этом допускаются минимальные размеры цилиндрических образцов – диаметр 20 мм, высота 8 мм. Существуют монокристаллические СО

состава чистого никеля, например BS-200 компании Brammer Standard, а также ряд отдельных СО сплавов с аттестованными содержаниями таких вредных примесей, как Sn, Pb, As, а также Ca, Mg. В СО производства ЗАО «ИСО» аттестованы P, B, Fe, Si, Mn, Cu, V. Отсутствуют СО, которые позволяют калибровать спектральное оборудование по массовой доле Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, а также РЗМ в никелевых сплавах. В работах [9-14] описаны технологии получения материала СО ЖНС, однако они не обеспечивают однородного распределения примесей легкоплавких и редкоземельных элементов с их заданным содержанием. Цель данной работы заключалась в разработке технологии и методик изготовления СО утверждённого типа (ГСО) с содержанием вредных примесей (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) в диапазоне от 0,0001 до 0,005 % масс, редкоземельных элементов в диапазоне от 0,0001 до 0,1 % масс., а также прочих примесей (P, B, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) в диапазоне от 0,0001 до 0,5 % масс.

Редкоземельные элементы, а также кальций и магний образуют химические соединения с P, As, Se, Te и др. элементами, которые могут выделяться на стенках тигля в процессе выплавки материала ЖНС, либо концентрироваться в отдельную фазу при кристаллизации, что приводит к неоднородности распределения указанных элементов. По этой причине было решено редкоземельные элементы, а также кальций и магний вводить в состав отдельных экземпляров СО. Таким образом, планировалось изготовить комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра без дополнительного введения примесей и РЗМ. Последний экземпляр СО предполагалось использовать в качестве фонового при калибровке спектрометров.

При введении в чистом виде легкоплавкие элементы практически не переходят в плавку ЖНС, а те что переходят, имеют неоднородное

распределение. Для введения Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi в никелевый сплав в диапазонах концентраций от 0,0001 до 0,005 % масс. были изготовлены лигатуры на основе алюминия с содержанием элементов от 0,05 до 0,1 % масс. Элементы вводили в чистом виде в алюминиевой фольге в расплав алюминия при 710 ± 10 °С, расплав перемешивали, выстаивали 10 минут и заливали в цилиндрический водоохлаждаемый кокиль.

Введение в ЖНС, As, Se, Te, которые практически не растворяются в алюминии и не образуют с ним соединений, было предложено проводить в виде их ферросплавов с содержанием до 10 % масс, изготовленных отдельно спеканием металлов с карбонильным железом. Фосфор также планировалось вводить в виде феррофосфора.

Выплавку материала СО проводили в вакуумной индукционной печи. В тигель загружали никель, хром, кобальт, вольфрам, ниобий, тантал, рений, алюминий и расплавляли при температуре 1540 °С. Все примеси вводили после введения алюминия – Mn, Cu, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, в чистом виде, вредные примеси в составе алюминиевой лигатуры, P, As, Se, Te в виде их ферросплавов, В и Ru в виде лигатур на основе никеля. Редкоземельные элементы, а также Ca, Mg, вводили в отдельные плавки в виде лигатур на основе никеля с учетом «угара» (около 75 %) при выплавке и отливке. Перед введением РЗЭ в печь напускался аргон на 100 мм рт. ст. После перемешивания расплав заливали в стальные трубы, в результате получали слитки диаметром 70 мм. По результатам определения вредных примесей и РЗЭ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой было установлено, что практически все элементы хорошо усвоились. Это свидетельствует о правильности выбранной технологии выплавки материалов СО. Некоторые элементы, такие как Fe, Mn, Si, Cu присутствовали в шихтовых материалах, поэтому их получилось больше, чем рассчитывалось. Исключение составили

кальций и магний, которые сильно «угорели», что было учтено в дальнейшем при выплавке следующих составов материалов СО.

Полученный материал СО имел усадочную раковину, рыхлоту и пористость в объеме заготовок СО, что могло привести к снижению выхода годного материала до 40 %, а также к получению некорректных результатов при применении СО. Для получения плотного и бездефектного материала СО проводили переплав на установке направленной кристаллизации УВНК-9 [14]. Заливку проводили в керамические формы на основе электрокорунда со связующим этилсиликат. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм разрезали на отрезном станке на образцы высотой 15 мм и исследовали распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором с диаметром пучка 720 мкм. Наблюдалось существенное на 1-2 порядка снижение содержания легкоплавких элементов из-за их «угара» в вакуумной установке направленной кристаллизации, поэтому для изготовления материала СО использовали слитки диаметром 70 мм полученные после вакуумно-индукционной плавки без последующего переплава.

Однако независимо от материала керамических форм по объему материала СО, полученного направленной кристаллизацией, РЗЭ распределены не равномерно, наблюдаются скачки интенсивности аналитических сигналов при измерении профилей образцов (от края до края). На основании результатов локального микрорентгеноспектрального анализа редкоземельные элементы образуют в процессе направленной кристаллизации фазы с РЗЭ вблизи эвтектической фазы Ni_3Al . Чтобы избежать образования фаз с РЗЭ проведена отливка материала СО на установке равноосной кристаллизации УППФ-У в керамических формах на основе электрокорунда со связующим этилсиликат. Полученные заготовки диаметром 26 мм и длиной 230 мм также исследовали на

распределение элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором. Образцы, полученные равноосной кристаллизацией, имеют в центре зону пористости, что не позволяет их использовать в качестве СО.

Таким образом, от технологии направленной кристаллизации, а также равноосного литья в формы с размерами пальцев диаметром 26 мм и длиной 230 мм для изготовления материала СО содержащих примеси было решено отказаться. Для изготовления экземпляров СО вредных примесей и одного экземпляра без примесей использовали нижнюю (бездефектную) часть слитков диаметром 70 мм.

Был предложен способ изготовления материала СО из порошка с последующим горячим прессованием. Для этого проводили процесс атомизации материала СО с РЗЭ, выплавленного в вакуумно-индукционной печи, на установке HERMIGA [15]. Полученный порошок никелевого сплава рассеивали на ситах, отделяя скраб, чешуйки и крупные зерна. Затем порошок с размерами гранул менее 40 мкм прессовали при температуре солидуса – 1050 °С на прессе типа HP W 400/500-2200-2500-PS/ВК, давление прессования 40 МПа (408 кгс/см²). Полученные прессзаготовки имеют размеры 60×60×18 мм, при загрузке массой 600 г. При этом пористость материала составила менее 0,1 %.

Из полученных прессзаготовок на отрезном станке изготавливали СО размерами 27×27×15 мм. Исследования распределения элементов в объеме образцов масс-спектрометрическим методом с лазерным пробоотбором, показали отсутствие скачков при построении профиля, что свидетельствует об однородном распределении РЗЭ. Как показали исследования локального микрорентгеноспектрального анализа в материале СО отсутствуют фазы с РЗЭ.

По приведенной выше технологии были изготовлены комплекты СО, состоящие из трех экземпляров СО с различным содержанием вредных

примесей, трех экземпляров СО с различным содержанием РЗМ и одного экземпляра без дополнительного введения примесей (рис. 5).



Рис. 5 – Внешний вид комплекта СО

Исследования содержания примесей проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре iCAP Qc производства фирмы “Thermo Scientific”, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Varian 730ES, атомно-абсорбционным методом на спектрометре Varian 240FS. Правильность результатов контролировали с использованием СО, модельных растворов, а также методом стандартных добавок. Испытания с целью утверждения типа СО проводились во ФГУП «ВНИИОФИ» с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011, в соответствии с РМГ 53-2002 «Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений».

Проведено исследование однородности СО состава сплава ВЖМП опико-эмиссионным методом анализа на спектрометре ARL 4460. Полученные данные были использованы для расчета значения величин неопределенности от неоднородности S_n по ГОСТ 8.531-2002.

Значения характеристик однородности остальных элементов, для которых отсутствовали каналы в опико-эмиссионного спектрометра,

оценивали по элементам «индикаторам» в соответствии с ГОСТ 8.531-2002. При этом для РЗЭ использовали в качестве индикатора La, для Са использовали Mg, для легкоплавких элементов, вводимых лигатурой на основе алюминия, использовали Sn, для Se и Te использовали P, для Ru и Zr использовали Hf. На основании рассчитанных характеристик однородности, а также результатов испытаний с целью утверждения типа по РМГ 53-2002 были оценены погрешность аттестованных значений СО.

С использованием изготовленных СО были построены градуировочные зависимости на масс-спектрометре iCAP Qc фирмы “Thermo Scientific” и приставкой лазерного пробоотбора NWR266, а также оптико-эмиссионном спектрометре ARL4460, которые имеют вид прямых с коэффициентами корреляции более 0,95.

Заключение

На основании приведенных экспериментов разработаны и аттестованы методики измерений Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, V, Si и РЗЭ в жаропрочных никелевых сплавах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Установлены оптимальные условия микроволнового разложения никелевых сплавов. Выбраны аналитические линии и массы определяемых элементов, свободные от спектральных наложений.

Все методики внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Относительная погрешность определения элементов методом ИСП-АЭС не превышает 5 % при значениях массовой доли элементов более 0,2 %.

Относительная погрешность определения массовой доли Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, Fe, As, Sb, P, Se, Te, Tl, Si, V, Ca, Mg, а также РЗЭ в диапазоне от 5 ppm до 0,5 % масс. методом ИСП-МС не превышает 10 %.

Разработана технология изготовления материала СО состава жаропрочного никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы, которая обеспечивает введение и равномерное распределение примесей P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, В, Si, Ca, Mg, Sc, Y, Ce, La, Gd, Pr, Но в материал СО жаропрочного никелевого сплава.

Проведены испытания с целью утверждения типа СО с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011. Утвержденного типа СО жаропрочного сплава типа ВЖМ зарегистрирован под номером ГСО №10492-2014.

Полученные стандартные образцы позволяют построить калибровочные зависимости по вредным примесям и РЗЭ в диапазоне массовых долей (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) от 0,0001 до 0,005 % масс, редкоземельных элементов от 0,0001 до 0,1 % масс., а также прочих примесей (P, В, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) от 0,0001 до 0,5 % масс и проводить анализ содержания данных элементов в никелевых сплавах оптико-эмиссионным, масс-спектрометрическим методом анализа с лазерным пробоотбором или тлеющим разрядом.

Таким образом, разработан комплекс методик измерений более 40 элементов в жаропрочных никелевых сплавах, который полностью обеспечивает проведение исследовательских работ по разработке новых и контролю серийных жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Литература

1. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение химического состава высоколегированных никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой // Ж. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 6–9.

2. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП // Труды ВИАМ. 2014. № 11. С. 11.

3. Якимович П.В., Алексеев А.В., Мин П.Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС // Труды ВИАМ. 2014. № 10. С. 2.

4. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированными РЗМ, методом ИСП-МС // Труды ВИАМ. 2015. № 3. С. 2.

5. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ. 2015. № 3. С. 10.

6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.

7. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.

8. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.

9. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 393–398.

10. Колядов Е.В., Герасимов В.В., Висик Е.М. О получении образцов для экспресс-анализа химсостава жаропрочных сплавов //Металлургия машиностроения. 2012. №3. С. 27–29.

11. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов //Мир измерений. 2012. №8. С. 31–35.

12. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка стандартных образцов состава авиационных сплавов // Стандартные образцы. 2013. №4. С. 30–34.

13. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с применением эталона // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.

14. Карачевцев Ф.Н., Рассохина Л.И., Герасимов В.В., Висик Е.М. Получение стандартных образцов для экспресс-анализа жаропрочных никелевых сплавов //Металлургия машиностроения. 2013. №6. С. 18–19.

15. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ. 2014. № 5. С. 4.

УДК 620.186.12:539.422

**К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО
СОСТАВА СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА МЕТОДОМ
ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

Л.В. Грязнова¹; С.-В.Р. Музафарова¹; Е.А. Тихомирова¹, к.т.н.

**THE STUDY OF THE STRUCTURE AND THE PHASE
COMPOSITION OF MARTENSITIC CLASS STEELS BY THE
METHOD OF ELECTRON BACKSCATTERED DIFFRACTION**

Liliya Gryaznova; Svetlana-Viktoriia Muzafarova; Elena Tikhomirova

izcltikhomirova@klimov.ru

¹АО «ОДК-Климов», Санкт-Петербург

Аннотация

На сегодняшний день применяемые в заводских лабораториях методики при проведении металлографического и рентгеноструктурного анализа материалов имеют ряд ограничений, которые могут оказывать влияние на конечный результат исследования. С целью повышения качества металлографических исследований предлагается внедрение в практику EBSD-метода. Метод анализа структуры материала при помощи дифракции отраженных электронов (EBSD) позволяет получать дополнительные данные о структуре и фазовом составе сталей, а также карты распределения ориентировок кристаллитов в исследуемой зоне материала. В данной работе представлены методы выявления структуры и фазового состава на примере подшипниковой стали, применяемой в авиационных газотурбинных двигателях.

Ключевые слова:

EBSD-метод, структура, фазовый состав, подшипниковая сталь

Abstract

Nowadays, the techniques used in factory laboratories for metallographic and X-ray diffraction analysis of materials have some limitations that may have influence on the final result of the experiment. In order to improve the quality of metallographic studies it is proposed to introduce the EBSD method into practice. The EBSD-method (Electron Backscattered Diffraction) makes it possible to obtain additional data on the structure and the phase composition of steels, as well as maps of the distribution of crystallites orientations in the studied zone of the material. This paper presents methods for identifying the structure and the phase composition using the example of bearing steel for aviation gas turbine engines.

Keywords:

EBSD method, structure, phase composition, bearing steel

Реферат

Рассмотрены различные методы выявления структуры и фазового состава стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш). Проверяется гипотеза процесса водородного охрупчивания стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш), которая была выявлена на основе детального исследования структуры и фазового состава материала обоймы подшипника. При помощи EBSD-метода и использования базы данных Crystallography Open Database получены дополнительные данные о структуре и фазовом составе стали ЭИ347-Ш. Проведена оценка влияния примесных атомов на охрупчивание стали. Построена модель плоско-напряженного состояния для теоретической оценки направления развития пластической деформации и микротрещины.

Применение традиционных методов рентгеноструктурного качественного и количественного фазового анализа при исследовании структуры сталей мартенситного класса для выявления фаз с незначительным содержанием (для карбидной фазы на основе железа от 10 вес.% объемного содержания) сталкивается с рядом сложностей [1]:

- незначительная интенсивность линий от фазы с малым объемным содержанием;

- недостаточная локальность метода при съемке с микрошлифов (из-за возможной текстуры, так как расчет брэгговских углов на рентгенограмме менее надежен вследствие дефокусировки линий);

- сложность расшифровки многофазных систем (так как пропуск одной-двух слабых линий или наложения линий, оставшихся незамеченными, могут исказить результат);

- распределения объемных долей фаз по глубине, различия коэффициентов поглощения фаз.

При металлографическом анализе существует проблема недостаточной разрешающей способности оптического микроскопа для обнаружения мелкодисперсных фаз в небольшом количестве.

В настоящей работе рассмотрены различные методы выявления структуры и фазового состава стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш). Данная марка стали используется для изготовления высоконагруженных подшипников качения, которые применяются в авиационных газотурбинных двигателях. К углубленному вопросу по исследованию структуры и фазового состава стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш) явились причины, вызванные обнаружением микротрещин в обоймах подшипников после эксплуатации в составе авиационного двигателя. Проверялась гипотеза процесса водородного охрупчивания стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш), которая была выявлена на основе детального исследования структуры и фазового состава материала обоймы подшипника.

Химический состав стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш) в соответствии с ТУ 14-1-2244-2005 представлен в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля элементов, %										
С	W	Cr	V	Fe	Mn	Mo	Si	Ni	S	P
					не более					
0,7-0,8	8,5-9,5	4,0-4,6	1,4-1,7	основа	0,4	0,3	0,4	0,35	0,035	0,03

Содержание вредных примесей цветных металлов в стали определялось атомно-абсорбционным методом и соответствует ТУ 14-1-2244-2005; погрешность определения вредных примесей на различных приборах составляла не более 5 %.

Методом металлографического анализа при увеличении 1000 крат в соответствии с ГОСТ 8233 было установлено, что микроструктура стали ЭИ347-Ш (8Х4В9Ф2-Ш) в продольном и поперечном направлении обоймы подшипника является однородной и представляет собой мелкоигльчатый мартенсит и карбиды, с равномерным распределением карбидной фазы. Разрешающая способность использованного оптического микроскопа составляла 0,37 мкм.

По данным рентгеноструктурного фазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-7 (условия съемки: вертикальный размер фокуса Си-трубки 2,5 мм, высота освещенной поверхности образца 2,0 мм, ширина первой щели для 1,0 мм, ширина щели перед счетчиком 0,5 мм, погрешность измерения угла $\pm 0,001^\circ$) была выявлена мартенситная фаза Fe₃C с параметром решетки 2.88 Å. Причем выявление мартенсита в стали с низким содержанием углерода было затруднено вследствие незначительного количества углерода в мартенсите и малой степенью тетрагональности его решетки (рис. 1) и наличием в стали примесей хрома, ванадия, вольфрама, никеля, молибдена, что привело к увеличению параметра решетки до значения 2.88 Å (вместо 2.87 Å). Ввиду

ограничения метода рентгенофазового анализа информация при рентгеновской дифракции усредняется по площади порядка несколько десятков квадратных миллиметров и по глубине слоя ~ 10 мкм, что не позволило выявить другие мелкодисперсные фазы с предполагаемым содержанием водорода.

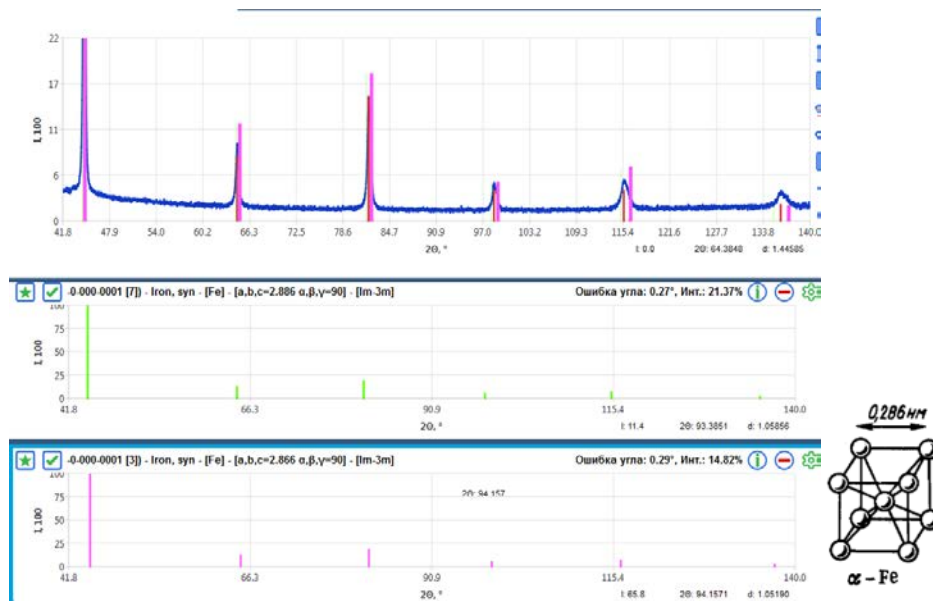


Рис. 1 – Спектр стали ЭИ347-III (8X4B9Ф2-III)

При микрорентгеноспектральном анализе установлено присутствие интерметаллидов типа Fe-W, Fe-V, но в связи с широкой концентрационной областью существования данных фаз точный стехиометрический состав определить не удалось.

Определение содержания диффузионно-подвижного и общего водорода в материале внешней обоймы подшипников проводилось методом вакуум-нагрева на анализаторе водорода АВ-1 с масс-спектрометрическим окончанием по ГОСТ 17745-90. Диффузионно-подвижный водород определялся при температуре 520 °С до полной экстракции из образца, температура определения связанного водорода составляла 880 °С.

По результатам анализа содержание связанного и диффузионно-подвижного водорода в деталях не превышает 1,0 ppm, что находится в пределах допустимого ($\leq 1,7$ ppm).

При допущении возможности концентрации водорода вблизи дефектов в стали, в числе которых могут быть неметаллические включения, блоки угловатых карбидов сложного стехиометрического состава, микропоры, внутренние микротрещины с раскрытыми берегами, текстурные аномалии, необходимо воспользоваться инструментом тонких исследований – EBSD-методом.

Детальное исследование фазового состава стали ЭИ347-Ш выполнено на электронном сканирующем микроскопе LYRA 3 с детектором EBSD. Метод дифракции отраженных электронов EBSD позволяет значительно увеличить локальность исследования. Чтобы добиться высокой разрешающей способности микроскопа при исследовании необходимо соблюдать такие технические характеристики, как напряжение $HV = 20$ kV, ток зонда $\geq 0,1$ нА, пространственное разрешение ~ 200 нм для EBSD и интенсивность пучка $BI \approx 19-20$ [2].

EBSD-метод (Electron Backscattered Diffraction) используют для фазового и микротекстурного анализа вещества. EBSD-детектором - приставкой к сканирующему электронному микроскопу - диагностируют тип кристаллической решетки и ее ориентацию в каждой точке образца. При этом достоверность результатов зависит от корректности пробоподготовки, которая для разных материалов требует применения различных методик, а в ряде случаев – дополнительного оборудования. При выполнении EBSD-анализа основное требование к исследуемым образцам – «идеальная поверхность», поэтому в данной работе использовался метод подготовки образцов в ионной установке Linda, благодаря которой имеется возможность удаления деформированного слоя глубиной до $\leq 0,3$ мкм после механической обработки. Главное

преимущество использования ионной полировки - возможность выявления четкой структуры поверхности материала без дополнительного химического воздействия, то есть получение высокоточной информации при EBSD-анализе единичных микрообъектов (например, специфических включений или дефектов в материале). При других способах EBSD-пробоподготовки сохранность подобных микрообъектов после финальной полировки не гарантирована [3].

Фазовый состав материала ЭИ347-Ш по данным EBSD-метода при использовании базы данных Crystallography Open Database [4] соответствует следующим фазам: мартенситная фаза Fe_α , карбидная Fe_3W_3C , VC, интерметаллидная Fe-W, Fe-Si-V, Fe-V, гидридная $H_{0,24}V_2$ (рис. 2). Только EBSD-методом было установлено, что помимо карбидов вольфрама и карбидов ванадия в структуре присутствует в большом количестве гидридная фаза $H_{0,24}V_2$ (17–20 %), которая распределена в объеме неравномерно по местам выделения крупных мартенситных блоков (рис. 3). В микроструктуре подшипниковой стали ЭИ347-Ш присутствуют единичные крупные угловатые карбиды, размеры которых составляют 1–25 мкм.

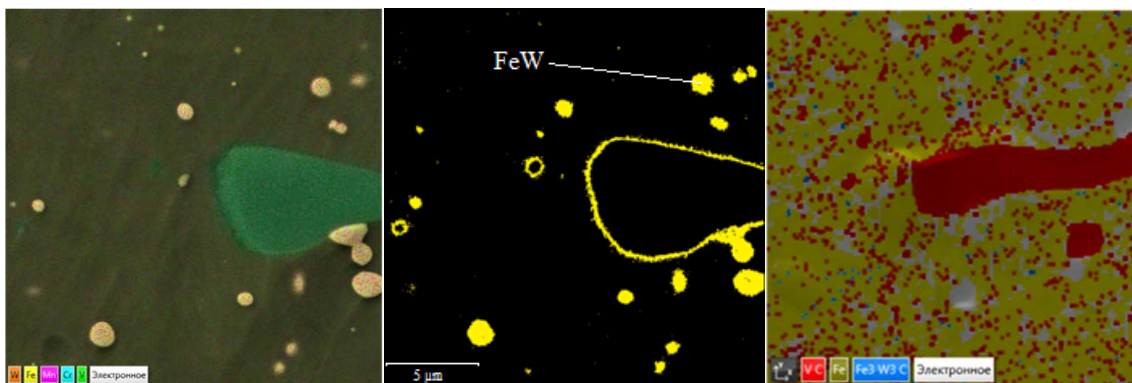


Рис. 2 – Фазы, полученные с помощью EBSD-метода
и качественного анализа (FeW , VC, Fe_3W_3C)

По данным [5, 6] упорядоченные фазы внедрения типа карбидов могут быть распределены как гомогенно по объему зерна, так и гетерогенно цепочками вдоль дислокаций и других дефектов или границ

зерен. При малых размерах 5–10 нм они когерентно связаны с матрицей, при больших частично-когерентно, или же полностью некогерентно.

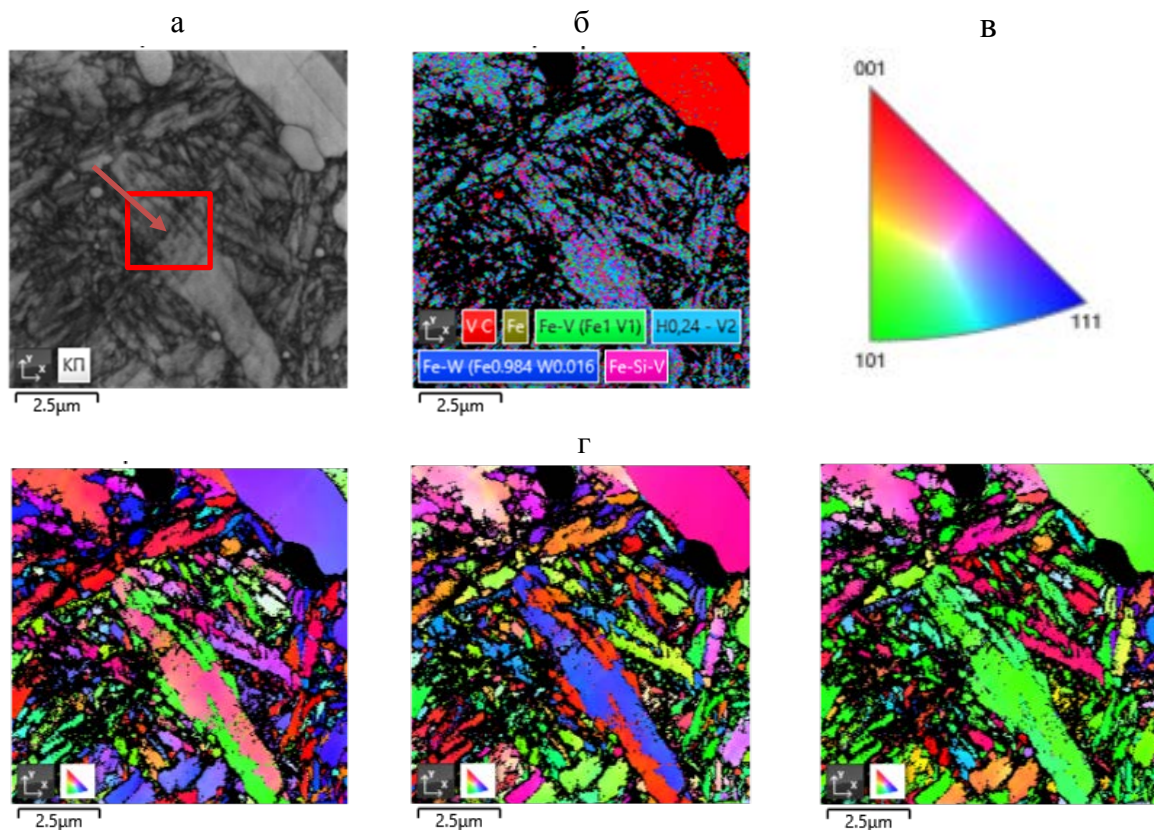


Рис. 3 – а - расположение микротрещины относительно блоков мартенсита;
б – фазовый состав участка стали ЭИ347-III; в – направление по осям X, Y, Z;
г – карта кристаллографических ориентировок относительно X, Y, Z

В [7] приведены данные о влиянии примесных атомов внедрения на механические свойства твердых растворов. Установлено, что растворимость водорода в ванадии очень высока (на 10^6 атомов ванадия может приходиться до 10^4 атомов водорода) после умеренно быстрого охлаждения (равновесного). Принципиальная роль примесей внедрения состоит в прочном блокировании дислокаций либо сегрегаций атомов растворенного вещества, либо тонкодисперсных выделениях окислов, карбидов. При такой концентрации атомов растворенного вещества в случае термической активации возможна диффузия к любой неблокированной дислокации, что вызывает деформационное старение и

развитие микротрещин. Примесные атомы оказывают фундаментальное влияние на хрупкость всех металлов. Преимущественная плоскость скола (разрушения) материала вблизи фазы внедрения ($H_{0,24}V_2$) типа $\{110\}$.

Кроме того, когда мартенситная фаза начинает образовывать непрерывную сетку, скорость диффузии атомов водорода увеличивается. Границы зерен являются путями быстрой диффузии в твердых телах по сравнению с диффузией по объему материала. Передвижение атомов водорода объясняется при помощи модели Фишера и закона Фика, что подробно было описано в работах [8–10].

Согласно теории Ю. Мураками уровень свойств материала во многом определяется площадью подповерхностных дефектов типа несплошностей [11]. На партии деталей были выявлены подповерхностные дефекты, которые могли способствовать разрушению, при этом минимальная площадь такого дефекта составила 3000 мкм^2 .

Исходя из минимальной площади дефекта в виде отверстия была построена модель плоско-напряженного состояния для теоретической оценки направления развития пластической деформации и микротрещины при воздействии нагрузки 10 кгс на точку внешней обоймы (рис. 4). Наиболее вероятное направление развития микротрещины на расстоянии 100 мкм от точки контакта с поверхностью обоймы до центра отверстия (дефекта) под углом смещения $(0,05 \div 0,20)^\circ$ относительно оси приложения нагрузки соответствует углам $\theta = (52 \div 60)^\circ$. Данная модель позволила определить направление развития пластической деформации, что, в свою очередь, указывает на наиболее вероятные места разрушения, которое совпадает с местами плоскости скола вблизи фазы внедрения ($H_{0,24}V_2$).

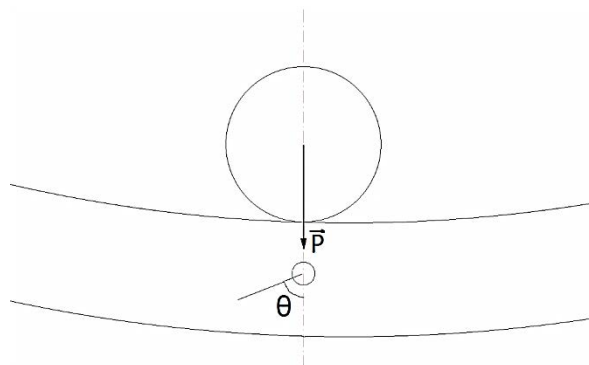


Рис. 4 – Схема нагружения внешней обоймы подшипника, где P – нагрузка на точку под углом смещения $(0,05 \div 0,20)^\circ$ относительно оси приложения нагрузки

Коллектив авторов выражает признательность Балакину С.М. и Живушкину А.А. за консультации и помощь, оказанную при выполнении экспериментальных работ и написании настоящей статьи.

Выводы

1. Применение EBSD-метода позволило получить дополнительные данные о структуре и фазовом составе стали ЭИ347-Ш, предназначенной для изготовления деталей подшипника. При помощи EBSD-метода в структуре стали выявлено наличие гидридной фазы, которая не была обнаружена при исследованиях с помощью оптической микроскопии и рентгеновского фазового анализа.

2. Теоретические данные о влиянии гидридной фазы на охрупчивание стали и проведенное моделирование плоско-напряженного состояния в ANSYS показали, что направление пластической деформации при разрушении будет преимущественно происходить вблизи дополнительных фаз внедрения ($H_{0,24}V_2$) в стали.

Литература

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учебное пособие для вузов. 4-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 2002. 360 с.

2. Stojakovic D. Electron backscatter diffraction in materials characterization // Processing and Application of Ceramics. 2012. Vol. 6, No 1. P. 1–13.
3. Лукашова М.В. Универсальный способ пробоподготовки для микротекстурного и фазового анализа EBSD-методом // Заводская лаборатория диагностики материалов. 2016. Т. 82, № 4. P. 42–46.
4. <http://www.crystallography.net/cod/> Crystallography Open Database.
5. Травин О.В., Травина Н.Т. Структура и механические свойства монокристаллов гетерофазных сплавов. М.: Металлургия. 1985. 184 с.
6. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. М: Металлургия, 1979. 208 с.
7. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
8. Грязнова Л.В., Музафарова С.Р., Тихомирова Е.А., Живушкин А.А. Применение EBSD-анализа в исследовании влияния водорода на охрупчивание подшипниковой стали // Климовские чтения – 2022: перспективные направления развития авиадвигателестроения: сборник статей научно-технической конференции. СПб.: Скифия-принт, 2022. С. 229–233.
9. Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion // Chichester: John Wiley&Sons Ltd, 1995. 512 p.
10. Красильников В.В., Савотченко С.Е. Модели нестационарной диффузии по неравновесным границам зерен в наноструктурных материалах // Журнал технической физики. 2015. Т. 85, № 7. С. 87–94.
11. Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений: В 2-х томах. Т. 1: Пер. с англ. / Под ред. Ю. Мураками. М.: Мир, 1990. 448 с.

УДК 621.438

ИССЛЕДОВАНИЕ УПЛОТНЕНИЙ ГАЗОВОЗДУШНОГО ТРАКТА СТАТОРА ТУРБИН ГТД

Н.В. Абраимов¹, д.т.н.; В.А. Гейкин², д.т.н.; И.Г. Петухов¹, к.т.н.

diagnostika@uecrus.com

¹*Филиал «Объединённая двигателестроительная корпорация» «Научно-исследовательский институт организации и производства двигателей». 105118, Москва, Россия.*

²*«Объединённая двигателестроительная корпорация». 105118, Москва, Россия.*

Аннотация

Представлены результаты разработки уплотнительных пакетов и сварных уплотнительных колец из жаропрочных никелевых сплавов для уплотнения газоздушного тракта статора турбины газотурбинных двигателей. Демонстрируются образцы уплотнительных пакетов и профили поперечного сечения “U”- и “W”-образных уплотнительных колец, изготовленных из ленты сплава ХН50ВМТЮБ. Сформулированы основные требования к качеству уплотнительных элементов.

Ключевые слова:

металлокаркас, уплотнительные пакеты, уплотнительные кольца, лента

Создание перспективных газотурбинных двигателей неизменно сопряжено с увеличением температуры газов перед турбиной [1]. Наличие

высоких температур побуждает конструкторов, технологов, материаловедов принимать эффективные решения по уменьшению температуры нагрева деталей путем совершенствования систем охлаждения, создания новых жаропрочных материалов, а также способов снижения потерь охлаждающего воздуха из полостей высокого давления [2,3].

Утечка в проточную часть турбины одного процента охлаждающего воздуха, отбираемого от компрессора высокого давления, приводит к увеличению удельного расхода топлива и снижению коэффициента полезного действия (КПД) двигателя.

Для уплотнения сопрягаемых деталей ротора и статора двигателей и снижения потерь охлаждающего воздуха в проточную часть используются:

- конусные упругие кольца для уплотнения значительных осевых зазоров [4, 5];
- гофрированные W- и U-образные кольца для уменьшения зазоров между деталями статора [6];
- «перьевые» уплотнения, располагаемые между верхними и нижними полками сопловых аппаратов, которые состоят из тонких (толщиной примерно 0,3 мм) металлических полосок, помещаемых в две параллельные канавки и прорезанные в двух сопрягаемых деталях;
- лабиринтные уплотнения с сотовыми и пористыми керамическими вставками на статоре турбины;
- щеточные уплотнения;
- упругие уплотнения из металлокаркаса в виде навитой спиральной проволоки заполненные органосиликатной композицией.

Органосиликатные полимеры сохраняют работоспособность в условиях длительного использования до температуры 350–400 °С. Как все полимеры, с течением времени органосиликатная композиция подвержена старению и деструкции. Технологический процесс изготовления таких

уплотнительных пакетов достаточно трудоемкий и сопряжен с применением ручного труда (навивка спирали, намотка, разрезка и растяжка жгутов, формовка в ручьевых штампах, пропитка органосиликатным связующим, калибровка в ручьевых штампах, термическая обработка (полимеризация связующего).

Цель работы:

1. Создание новой конструкции уплотнительных пакетов и автоматизированного способа изготовления металлокаркаса, замена органосиликатного уплотнительного материала на металлическое покрытие, которое наносится гальваническим методом.
2. Обеспечение высокой гибкости уплотнительных пакетов, возможности укладки в сложном профиле канавки уплотняемого стыка и обеспечения высоких демпфирующих свойств.
3. Разработка конструкции и технологии изготовления уплотнительных колец.

Уплотнительные пакеты

Для оптимизации процесса изготовления металлокаркаса были спроектированы и изготовлены уплотнительные пакеты новой конструкции, разработанные в соответствии с требованиями конструкторской документации ГТД.

В качестве материала проволоки для изготовления металлокаркаса использовали жаростойкий хромоникелевый сплав марки Х20Н80. Применение хромоникелевого сплава, содержащего 20 % хрома, обеспечивает возможность свободного пластического деформирования при машинном плетении металлокаркаса и сохранении высокой стабильности механических свойств сплава, а также высокой защиты от газовой коррозии при работе в высокотемпературной среде.

Обеспечение высоких демпфирующих свойств и высокой гибкости уплотнительного пакета достигается конструктивным решением. Metalлокаркас выполнен в виде каната с размещением на нем нескольких оплеток из проволоки, пряди которых имеют возможность перемещения как внутри каната, так и в оплетках.

Типичная схема металлокаркасов представлена на рис.1, а, б.

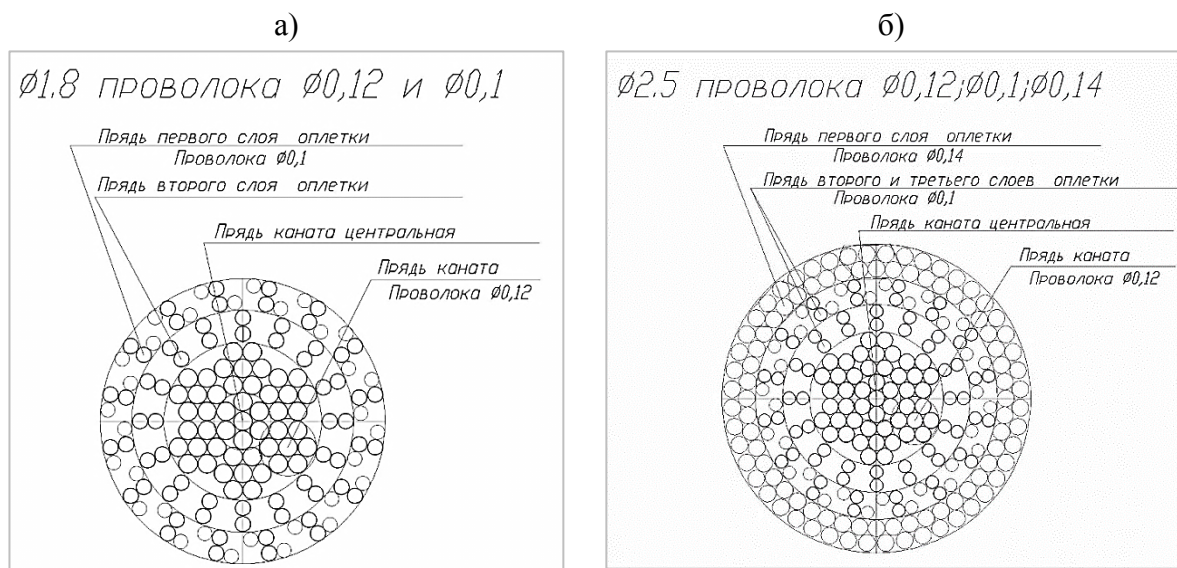


Рис. 1 – Схемы металлокаркасов диаметром 1,8 мм (а) и 2,5 мм (б)

Центральная часть металлокаркаса представляет собой канат двойной свивки, свитый по схеме 7x7. Способ свивки нераскручивающийся. Канат состоит из центральной пряди и концентрического слоя с шестью периферийными прядями, во всех прядях по семь проволок одного диаметра, форма поперечного сечения прядей – круглопрядная, двойной свивки. Свивка проволок в пряди и прядей между собой выполнены с линейным касанием проволок в прядях и между прядями, что обеспечивает высокую гибкость конструкции.

Оплетка выполнена поверх каната в два слоя проволокой диаметром 0,1 мм. В каждом слое оплетки содержится 16 прядей. Количество проволок в первой и второй прядях первой и второй оплеток содержится

по 2 проволоки. Оплетка размещена с возможностью перекрытия линейных зазоров между проволоками центральной части металлокаркаса. Высокие демпфирующие свойства обеспечиваются перемещением прядей в оплетках при возникновении нагрузки направленной радиально к сечению металлокаркаса.

Количество проволок в прядях первого и второго слоев может меняться в зависимости от вида покрытия. При покрытии металлокаркаса органосиликатной смесью целесообразно уменьшение количества проволок в каждой пряди. При применении гальванического покрытия необходима более высокая плотность плетения металлокаркаса и количество проволок в прядях увеличивают.

При работе уплотнительного пакета в высокотемпературной газовой среде витки оплеток будут уплотняться из-за расширения в замкнутом объеме. Это важно при конструкции уплотнительного пакета с гальваническим покрытием.

В качестве наполнителя металлокаркаса возможно использование органосиликатного связующего при температуре эксплуатации до 400 °С. При увеличении температуры эксплуатации уплотнения до 900 °С целесообразно применение покрытия слоем гальванического никеля.

Изготовление металлокаркаса отработано на станочном оборудовании.

Изготовление металлокаркаса уплотнительного пакета увеличенного диаметра до 2,5 мм отличается тем, что поверх конструкции диаметром 1,8 мм применена дополнительная оплетка из проволоки диаметром 0,14 мм с количеством прядей в слое оплетки 16 штук, а в каждой пряди содержится 3 проволоки.

Внешний вид металлокаркаса уплотнительного пакета диаметром 2,5 мм представлен на рис. 2.

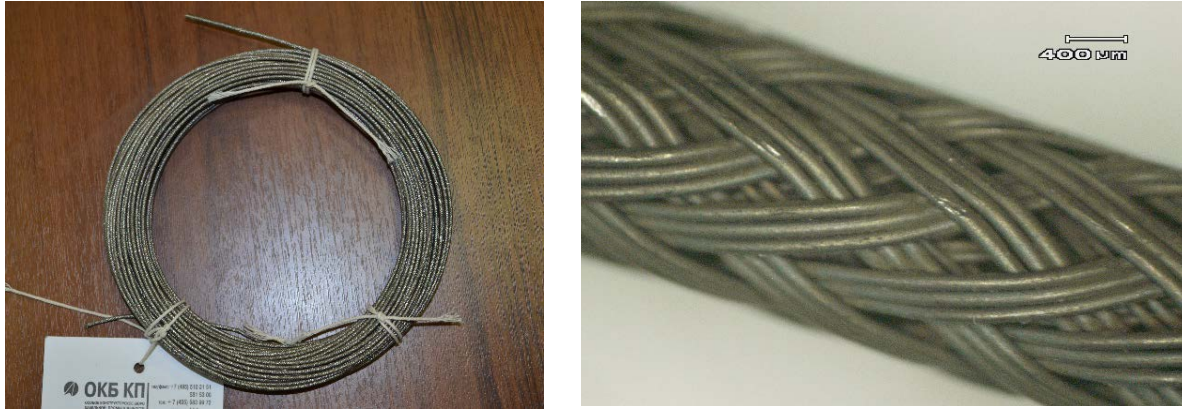


Рис. 2 – Внешний вид уплотнительных пакетов диаметром 2,5мм

Произведена оценка экономической эффективности от внедрения новых уплотнительных пакетов. Установлено, что за счет исключения ручного труда себестоимость уплотнительных пакетов снижена почти в пять раз.

Уплотнительные кольца

Для повышения эффективности системы охлаждения разработаны уплотнения газовоздушного тракта двигателя из ленты жаропрочного никелевого сплава ХН50ВМТЮБ толщиной 0,2–0,3 мм. Изготовление из ленты осуществляется методом пластической деформации заданной формы поперечного сечения. В процессе пластической деформации заготовок возникают значительные напряжения, металл упрочняется. Для предотвращения дефектов формирование уплотнительных колец осуществляется в несколько проходов.

Чем больше наружный диаметр уплотнения d , тем больше выступание кольца h над поверхностью нижней детали. При установке раскрытая часть уплотнения всегда направлена в сторону зоны с повышенным давлением. Контуры поперечного сечения уплотнения типа «U» и «W» представлены на рис. 3, а, б.



Рис. 3 – Поперечный профиль уплотнений:
а – «U»-образный; б – «W»-образный

Схемы формирования профилей «U» и «W» представлены на рис. 4, а, б.

Требования к качеству уплотнительных колец

- Осевая упругая деформация уплотнительного кольца должна быть не более 0,3 мм.
- Рабочая среда – газоздушная смесь с максимальным перепадом давления 25 МПа, максимальная температура не более 800 °С.
- Ресурс уплотнений не менее 20000 ч.
- На рабочих поверхностях уплотнительных колец не допускаются риски, забоины, царапины, и другие поверхностные дефекты.
- Шероховатость поверхностей колец и уплотняемых поверхностей статора турбины не грубее $R_a = 0,8$ мкм.
- Волнистость кромки не более 1,0 мм.
- Скрутка до 1 град. на 1 метр.
- Саблевидность до 1 мм на 1 метр.
- Не допускаются: гофры у зон изгиба; продольные трещины при пластическом деформировании; потеря устойчивости профиля; закусывание периферийной части заготовки.

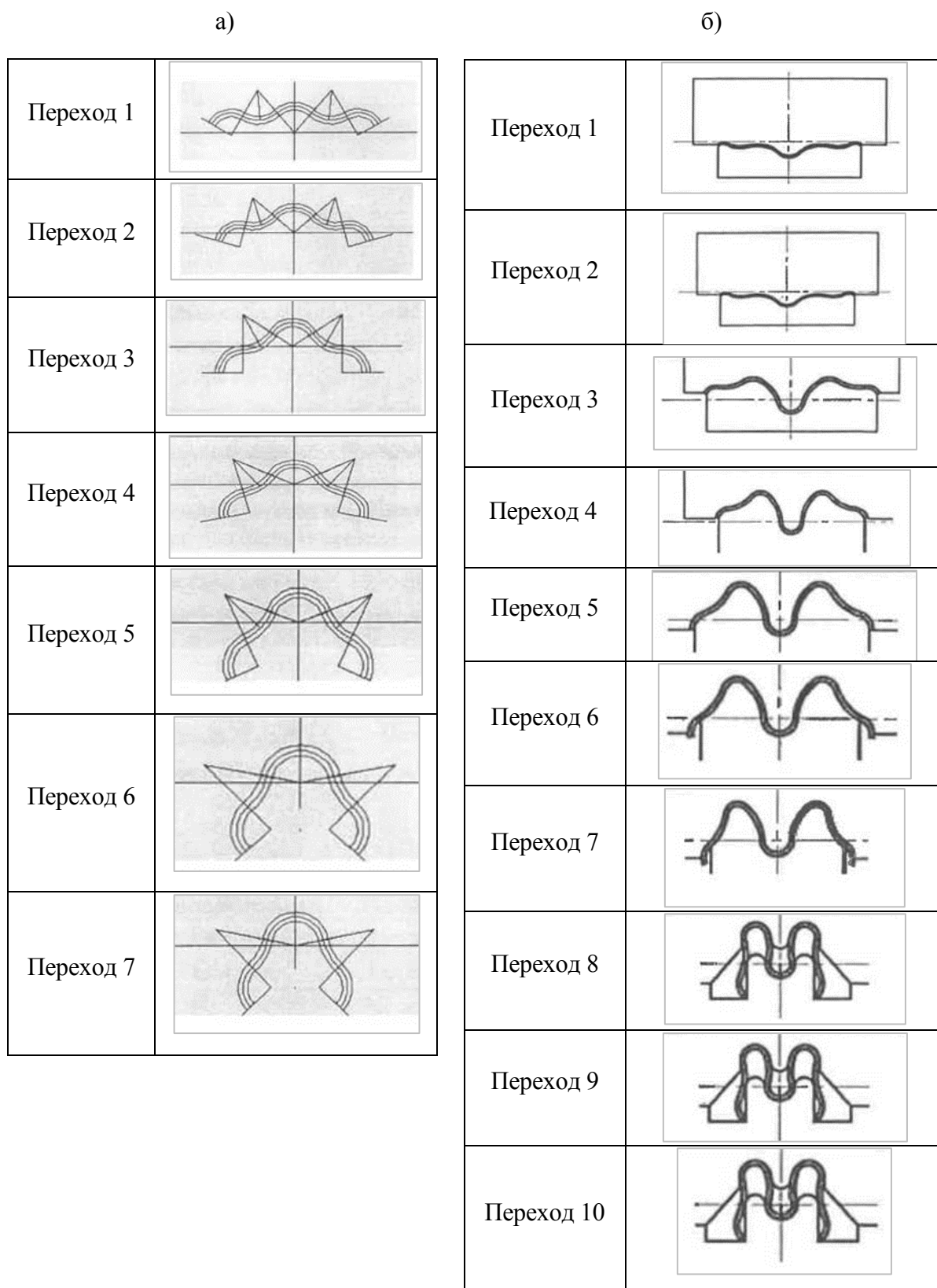


Рис. 4 – Схемы формирования профилей: а – «U»-образный; б – «W»-образный

Выводы

1. За счет исключения ручного труда стоимость комплекта новых уплотнений почти в пять раз ниже, чем уплотнений, применяемых в серийном производстве.
2. Разработанная технология изготовления уплотнительных пакетов обеспечивает эффективную работу конструкции при температуре эксплуатации до 900 °С.
3. На технологию изготовления уплотнительных пакетов новой конструкции разработаны технические условия «Металлокаркасы уплотнения» ДКЮГ 359900.060ТУ по которым осуществляется поставка заказчикам.
4. Разработан способ изготовления сварных “U”- и “W”-образных уплотнительных колец для уплотнения статора газовых турбин.
5. Сформулированы основные требования к качеству уплотнительных колец.

Литература

1. Абраимов Н.В., Гейкин В.А., Овчинников В.В., Самойленко В.М., Шаронова Н.И., Материаловедение и технология материалов. Под ред. Н.В. Абраимова. – М.: Наука и технологии. 2021. 512 с.
2. Абраимов Н.В., Гейкин В.А. Высокотемпературные покрытия и сварка в газотурбинных двигателях. – М.: Наука и технологии. 2018. 464 с.
3. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П. Исследование основных эксплуатационных свойств нового класса уплотнительных материалов для проточного тракта ГТД. // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 15–20.
4. Патент РФ № 193483. Крутевич Ю.В., Абраимов Н.В., Гейкин В.А., Морозов В.В. Уплотнительное кольцо узла газотурбинного двигателя. Бюл. № 31. 2019.

5. Патент РФ №154778. Крутевич Ю.В., Гейкин В.А., Горелов В.А., Крутевич И.М., Абраимов Н.В. Уплотнительный элемент. Бюл. № 25. 2015.

6. Патент РФ № 2704709. Абраимов Н.В., Гейкин В.А., Крутевич Ю.В., Морозов С.В. Способ изготовления двухслойного кольцевого жаропрочного уплотнения узлов газотурбинного двигателя. Бюл. №31.2019.

УДК 536.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ТОЛСТОСТЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.С. Мараховский¹, к.т.н.; Д.Я. Баринов¹, к.т.н.;

Н.В. Антюфеева¹, к.т.н.; Н.Н. Воробьев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В работе рассмотрены подходы для моделирования температурно-временных режимов термообработки полимерных материалов с целью получения максимальных физико-механических свойств. Показана возможность расчета времени гелеобразования связующего в препреге по результатам кинетического анализа реакции отверждения материала, в том числе после его предварительной подформовки при повышенных температурах. Установлено, что применение ступенчатого режима охлаждения полимера не позволяет снизить остаточные напряжения, а наоборот – способствует их накоплению. Рекомендуется применять постоянную скорость охлаждения, для минимизации коробления детали из полимерного композиционного материала, при этом деталь должна находиться в ненагруженном состоянии.

Ключевые слова:

математическая модель, полимеры, отверждение, теплофизические свойства, кинетика отверждения

Abstract

The paper considers approaches for modeling the temperature-time regimes of heat treatment of polymeric materials in order to obtain maximum physical and mechanical properties. The possibility of calculating the gelation time of a binder in a prepreg based on the results of a kinetic analysis of the material curing reaction, including after its preliminary shaping at elevated temperatures, is shown. It has been established that the use of a stepwise mode of polymer cooling does not make it possible to reduce residual stresses, but, on the contrary, contributes to their accumulation. It is recommended to use a constant cooling rate to minimize warping of the polymer composite part while keeping the part in an unloaded state.

Keywords:

mathematical model, polymers, curing, thermophysical properties, kinetics of curing

Введение

Интегральные композитные конструкции находят все большее применение в изделиях авиационной техники. Например, в состав кессона крыла самолёта МС-21 входят подкреплённые монолитные панели из слоистого углепластика [1]. Конструкция состоит из обшивки, имеющей переменную толщину, и набора подкрепляющих ребер. Изготовление панелей осуществляется путём автоматизированной выкладки сухой углеродной ленты в формообразующую оснастку, которая пропитывается связующим методом вакуумной инфузии [2]. Ещё одним примером уникальной интегральной конструкции, примененной в отечественном

самолете Sukhoi Superjet 100 является интерцептор, изготовленный за один цикл методом пропитки под давлением. Данный агрегат состоит из замкнутого контура верхних и нижних плит, внутри которых размещён продольный силовой набор в виде стрингеров [3]. В большинстве случаев при разработке таких сложных конструкций задействуются САД-системы, которые позволяют значительно сократить временные трудозатраты [4]. Однако при их разработке требуется учитывать не только упруго-прочностные характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) и геометрические показатели, но также важно отработать технологию совмещения исходных компонентов.

Преимущественно такие изделия являются крупногабаритными с толщиной стенки более 5 мм, что накладывает ограничения на применение классических технологий переработки полуфабрикатов. При отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими отвердителями выделяется значительное количество теплоты, которое может способствовать формированию неоднородной структуры полимера, но и, в некоторых случаях, деструкции материала, что приведет к значительным финансовым потерям. На конечной стадии отверждения создаются термические напряжения, обусловленные различными температурными коэффициентами линейного расширения, возникают трещины [5]. Поэтому изготовление крупногабаритных толстостенных изделий сложной геометрии представляется крайне трудной задачей, т.к. необходимо обеспечить наряду с полнотой отверждения и однородность структуры материала по сечению, которая существенно влияет на достигаемый уровень физико-механических характеристик. Для снижения перегрева во внутренних слоях ПКМ требуется модификация температурно-временного режима отверждения [6].

Еще одним важным показателем, влияющим на конечные свойства материала, является давление. Запаздывание с его приложением приводит

к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии, вследствие чего возникает множество закрытых пор. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в терморезистивных полуфабрикатах является точка гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формировании изделия, показывающим до какого времени можно его прикладывать. Между прочим, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла, при квазистационарном нагреве, этот момент трудно определить [7–9].

При формировании толстостенных изделий в замкнутой пресс-форме иногда используется технология послойной выкладки препрега с частичной подформовкой. Примером использования такой технологии является деталь Starflex фирмы «Aerospatiale», которая успешно ее применяла при изготовлении втулки воздушного винта вертолета. Операция заключается в следующем: делаются заготовки из 8 слоев препрега, которые укладываются в оснастку и подпрессовываются при повышенной температуре в течение 3 часов. Затем их размещают в пресс-форме в количестве 17 шт. и отверждают по режиму с постепенным нарастанием давления и температуры [10]. Для изготовления таких изделий требуется развивать направление цифрового материаловедения, которое находится на стыке знаний теории теплообмена и прочности и технологии переработки материала [11, 12].

Целью данной работы было оценить изменение времени гелеобразования после термообработки препрега и установить режимы, обеспечивающие минимальные термические напряжения.

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

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования для оценки адекватности математической модели был выбран стеклопластик на основе равнопрочной стеклянной ткани и эпоксидного термореактивного связующего, представляющего смесь эпоксидианового олигомера и латентного ароматического отвердителя.

В качестве объекта исследования для отработки режимов подформовки были выбран препрег углепластика на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксидного термореактивного связующего, представляющего смесь эпоксидианового олигомера на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил) пропана, резорцина и новолачной смолы, сшивку которых проводили с помощью алифатических и ароматических отвердителей.

В качестве объекта исследования для оценки уровня термических напряжений было выбрано отвержденное эпоксидное термореактивное связующее, представляющее смесь эпоксидных смол и ароматического аминного отвердителя.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при различных скоростях нагрева от 1,25 до 10 К/мин. По результатам экспериментальных исследований выбраны схемы реакций отверждения, определено их количество и типы. Для каждой элементарной стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальный множитель A (1/с), энергия активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показатель автоускорения. Время гелеобразования определялось по изменению скорости роста модуля упругости на приборе термомеханического анализа в изотермическом режиме при 150 °С.

Для кинетического анализа результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время)

использовали программные средства: Peak Separation и Kinetics v. 3.1, Comsol Multiphysics. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99 %. Подбор расчетной модели осуществлялся методом наименьших квадратов.

Моделирование температурных полей при формировании ПКМ осуществлялось в программном продукте Comsol Multiphysics, при этом теплофизические свойства материала задавались в виде зависимости от температуры.

Результаты и обсуждение

В качестве физической модели объекта исследований для моделирования профиля температур при отверждении технологического пакета препрега представляется монолитное тело толщиной 12 мм, размещенное на металлической оснастке толщиной 15 мм в технологическом пакете. Вводится допущение, что контакт антиадгезионной пленки, препрега и металлической подложки является идеальным. Нагрев контролируется по термоэлектрическому преобразователю, расположенному в толщине или на поверхности технологического пакета сборки. Считается, что диаметр спая пренебрежимо мал и не способен повлиять на регистрацию температуры, термопарная проволока не будет искажать температурное поле. Предполагается, что температурный профиль, создаваемый при таком способе формирования, является однородным. В модели не будет учитываться изменение теплофизических свойств препрега от степени конверсии, а будут зависеть только от температуры, в силу особенностей реакции отверждения эпоксидианового олигомера и латентного ароматического отвердителя. Решение тепловой задачи при формировании ПКМ осуществляется в программном продукте Comsol Multiphysics.

Корреляция расчетных и экспериментальных данных составляет более 99 %. Результаты расчета приведены на рисунке 1.

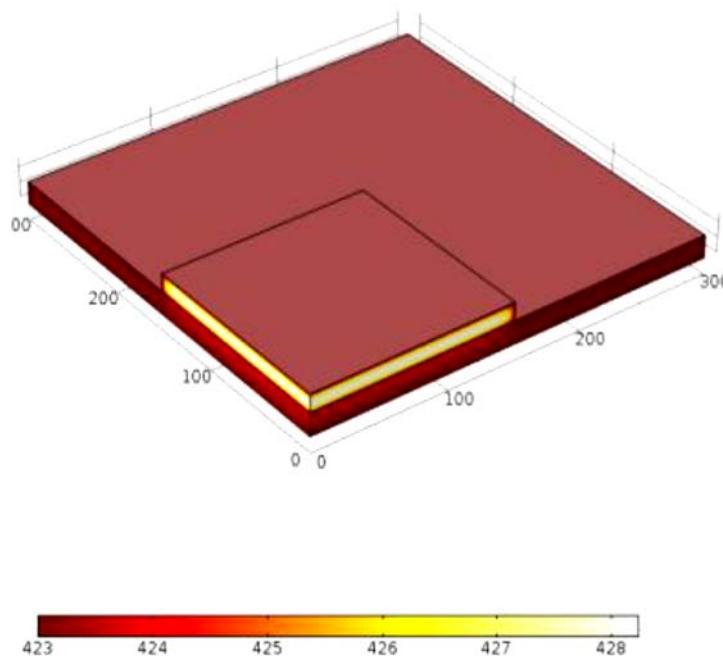


Рис. 1 – Температурные поля в толстостенном стеклопластике
на 110 минуте формования [13]

Время гелеобразования и степень отверждения препрега на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксидного термореактивного связующего, представляющего смесь эпоксидианового олигомера на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил) пропана, резорцина и новолачной смолы, сшивку которых проводили с помощью алифатических и ароматических отвердителей определяется при нагреве с постоянной скоростью: 1,25; 2,5 и 5 °С/мин на приборах термомеханического анализа и дифференциальном сканирующем калориметре. По результатам эксперимента было установлено, что среднее значение степени отверждения в точке гелеобразования составило 38 % при резком нарастании вязкости в системе (рис. 2, а). Степень корреляции расчетных и экспериментальных данных по результатам кинетического анализа составляет более 99 %

(рис. 2, б). Кинетические параметры реакции отверждения материала представлены в таблице 1.

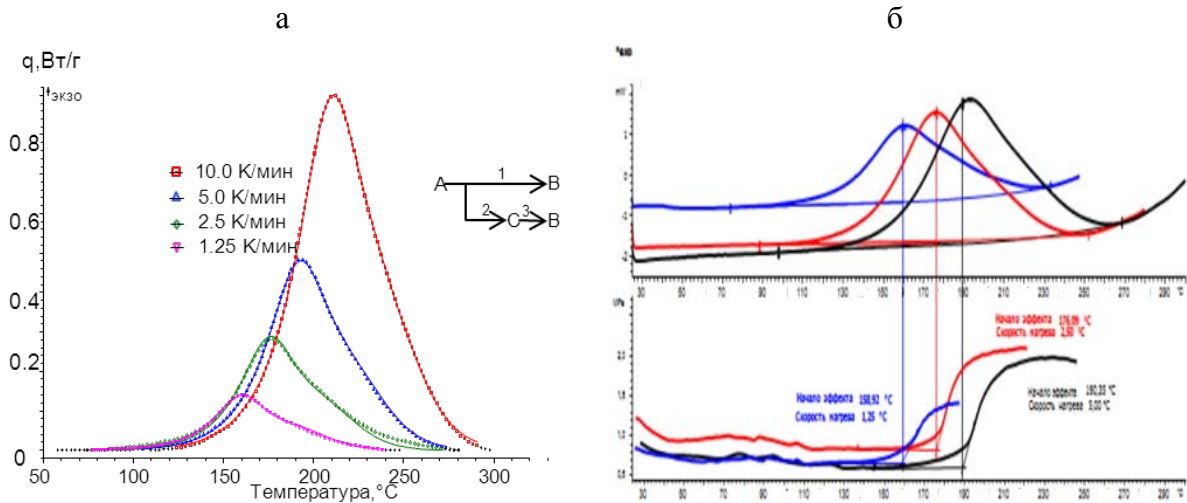


Рис. 2 – Кинетический анализ и определение степени конверсии в точке гелеобразования: а) кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге при нагреве с скоростями 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия); б) время гелеобразования в препреге в точке гелеобразования [14]

Таблица 1

Кинетические параметры реакций отверждения связующего в образцах препрега [15]

Параметр	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
Энергия активации E_a , кДж/моль	61,63	62,12	70,74
Предэкспоненциальный множитель А	4,54	4,82	5,21
Порядок реакции n	1,08	0,98	1,05
Показатель степени a	0,65	0,22	0,037

Время гелеобразования можно определить исходя из анализа зависимости степени конверсии от температуры, опираясь на данные тепловыделений при отверждении материала, которые пропорциональны скорости реакции.

Для расчета времени гелеобразования строилась зависимость степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах от 110 до 190 °С и выбиралась точка, соответствующая 38 % конверсии. Для температуры 150 °С она составляет 30 мин (рис. 3). Расчетные данные

совпадают с экспериментальными результатами, что подтверждает адекватность выбранной модели расчета.

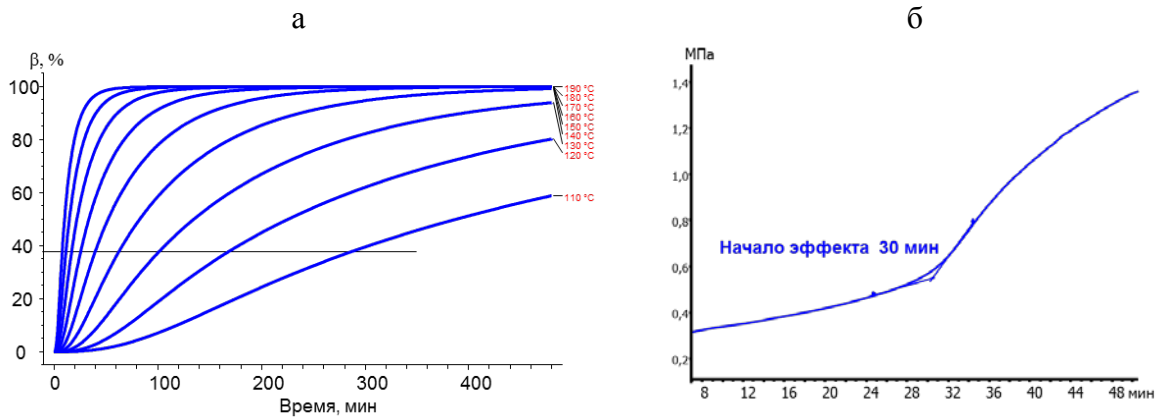


Рис. 3 – Время гелеобразования при 150 °С: а) расчет б) эксперимент

Выдержка материала при повышенных температурах приводит к изменению степени конверсии эпоксидных групп, что сопровождается уменьшением площади теплового эффекта. Для имитации метода послойной выкладки с частичным отверждением препрег углепластика термообработывают при 80 °С в течение 5 часов в сушильном шкафу, затем методом ДСК определялся тепловой эффект отверждения связующего в препреге (рис. 4).

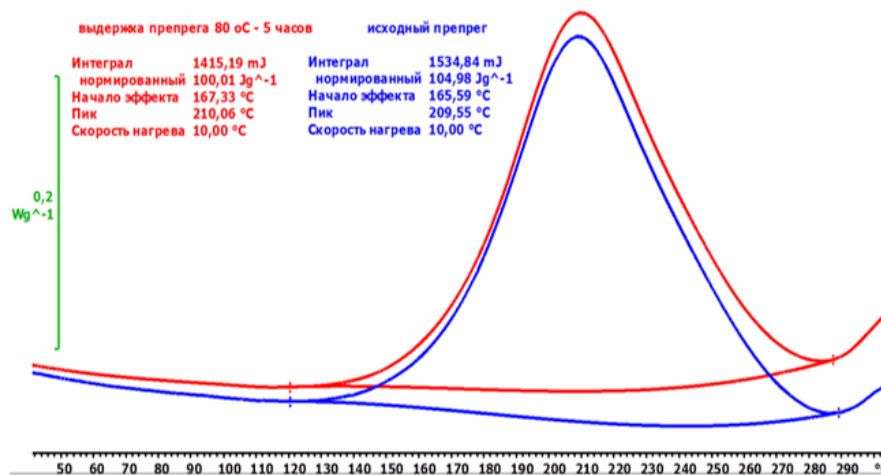


Рис. 4 – Изменение теплового эффекта реакции отверждения связующего в препреге после выдержки при 80 °С в течение 5 часов

По результатам анализа кривых ДСК можно утверждать, что степень конверсии изменилась на 5 %. В программе Kinetics v. 3.1 были рассчитаны кинетические параметры реакции с учетом изменения теплового эффекта и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах, при этом выбиралась точка на зависимостях соответствующая 33 % конверсии (рис. 5).

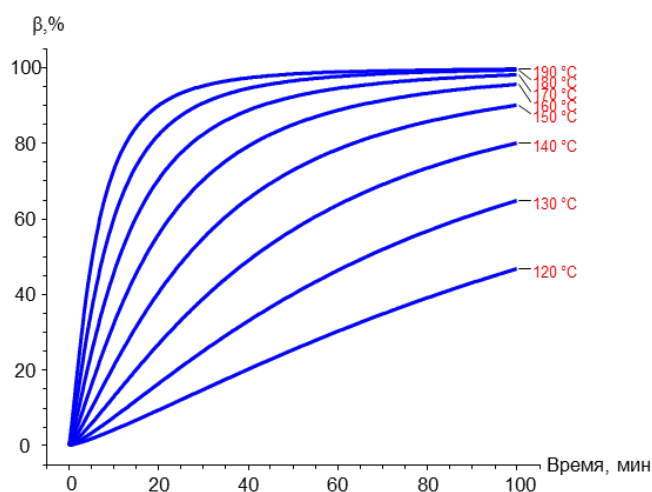


Рис. 5 – Степень конверсии в зависимости от температуры после термообработки при температуре 80 °C

Время гелеобразования связующего в препреге изменилось после выдержки при 80 °C в течение 5 часов на 15 мин, поэтому подформовку препрега после термообработки необходимо осуществлять на 15 минут раньше.

Другим параметром, влияющим на качество конечного изделия являются внутренние напряжения. При формовании полимерных композиционных материалов на этапе охлаждения материала они возникают за счет разницы между тепловым расширением армирующего наполнителя и полимерной матрицей. В трёхмерно-армированных материалах уровень напряжений может быть сопоставим с прочностью полимерной матрицы, поэтому необходимо подбирать условия охлаждения

таким образом, чтобы остаточные напряжения свести к минимуму [5]. В частности, уменьшить их возможно за счет ступенчатого охлаждения отформованной детали [16]. Для успешной реализации режима термообработки детали необходимо обеспечить подбор режима охлаждения. Он проводился на образцах полимерной матрицы, представляющей собой смесь эпоксидных смол и ароматического аминного отвердителя, которая проходила термообработку по режимам, представленным на рисунке 6, после которых проводились исследования ТКЛР полученных композиций (рис. 7).

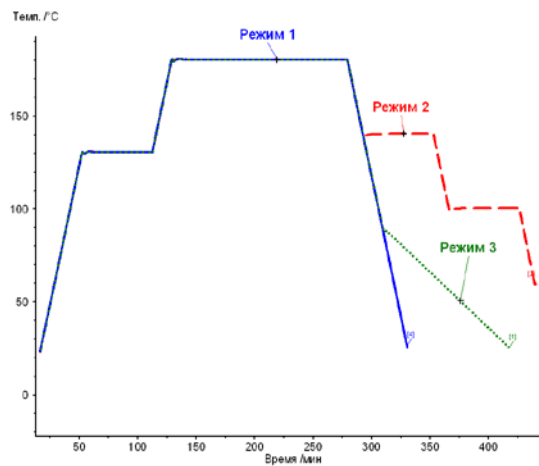


Рис. 6 – Термообработка полимерного связующего при различных режимах отверждения

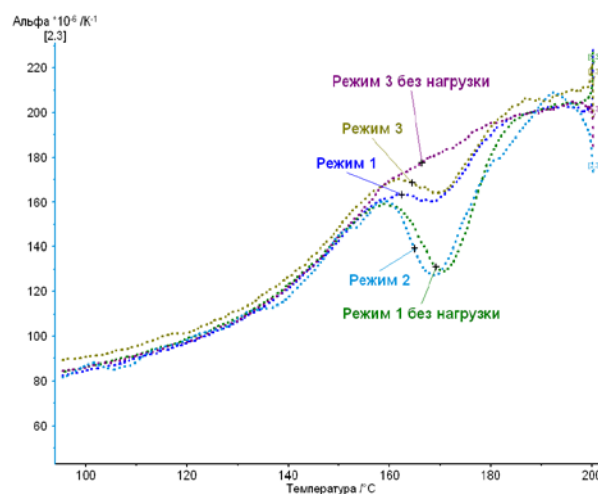


Рис. 7 – Температурный коэффициент линейного расширения образцов полимерных матриц, отвержденных по различным режимам

Проведенный анализ показывает, что ступенчатый режим термообработки с изотермическими выдержками способствует накоплению напряжений в материале, применение линейного охлаждения для деталей более предпочтительно. Охлаждение детали необходимо подобрать таким образом, чтобы скорость релаксации напряжений была больше скорости охлаждения детали, только в таком случае можно получить высокие физико-механические свойства.

Выводы

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего 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 v. 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. Применение линейных скоростей охлаждения позволяет снизить остаточные напряжения в материале.

Литература

1. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства MC21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012. Т. 14. № 4(2). С. 686–693.

2. Dipen, K.R., Durgesh D.P., Raviden K., Catalin I.P. Recent Progress of Reinforcement Materials: A Comprehensive overview of Composite Mateirals // Journal of Materials Research and Technology, 2019. Vol. 8. Is. 6. P. 6354–6374.

3. Комаров В.А., Кишов Е.А., Чарквиани Р.В. Топологическая оптимизация в проектировании высоконагруженных узлов авиационных конструкций // Общероссийский научно-технический журнал "Полет", 2018. № 8. С. 16–23.

4. Насонов Ф.А. Отработка приемов минимизации смещения сотового заполнителя при формовании конструкций из полимерных композиционных материалов // Электронный журнал «Труды МАИ». Выпуск № 74 <http://www.mai.ru/science/trudy/> (дата обращения 15.01.2023).

5. Liu T., Fan W., Wu X.. Comparisons of influence of random defects on the impact compressive behavior of three different textile structural composites // Materials and Design, 2019. No. 181, Is. 108073.

6. Антюфеева Н.В, Алексашин 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.

7. 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.

8. 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.

9. Курносков А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики

стеклопластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1. С. 64–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.

10. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. М.: «Мир», 1988. 336 с.

11. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Павловский К.А., Алексахин В.М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формировании толстостенной плиты углепластика. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2018. № 2. С. 16–22.

12. 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.

13. P. S. Marakhovskii, M. B. Khina, N. N. Vorob'ev, and A. V. Slavin. Calculation of the Temperature Profile during the Pressing of a Fiberglass Based on Epoxy Resin and a Latent Hardener // *Russian Journal of General Chemistry*, 2022. Vol. 92. No. 9. P. 1839–1844.

14. Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Влияние способов обработки термограмм ДСК на результаты расчетов кинетических параметров терморезактивного связующего // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2022. № 7. С. 41–46.

15. Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Применение термического анализа при исследовании процесса отверждения углепластиков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2020. № 9. С. 39–44.

16. Кербер М. Л., под ред. академика Берлина А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (4-е издание) // *Профессия*, 2014. 592 с.

УДК 538.9

НЕЙТРОННЫЕ ТЕКСТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2

Т.А. Лычагина¹, к.ф.-м.н., Д.И. Николаев¹, к.ф.-м.н.

Lychagina Tatiana, Nikolayev Dmitry

lychagina@jinr.ru, dmitry@nf.jinr.ru

¹*Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия*

Аннотация

На основе метода нейтронной дифракции в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований на канале 7А-2 импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) успешно работает спектрометр СКАТ. За время его работы был накоплен значительный опыт, связанный как с проектированием, разработкой и модернизацией спектрометра, так и с развитием методики измерения спектров для получения полюсных фигур (ПФ). Полюсные фигуры необходимы для вычисления функции распределения зерен по ориентациям, которая дает полное количественное описание кристаллографической текстуры поликристаллического образца. В работе дается описание текстурного дифрактометра СКАТ и примеры измерения кристаллографической текстуры.

Ключевые слова:

кристаллографическая текстура, полюсные фигуры, нейтронная дифракция, дифрактометр СКАТ

Abstract

The SKAT spectrometer is successfully operating at the Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research on channel 7A-2 of the IBR-2 pulsed reactor (JINR, Dubna) based on the neutron diffraction method. During its work, considerable experience has been accumulated related to both the design, development and modernization of the spectrometer, as well as the development of the technique for measuring spectra to obtain pole figures (PF). Pole figures are needed to calculate the orientation distribution function that gives a complete quantitative description of the crystallographic texture of a polycrystalline sample. The description of the SKAT texture diffractometer and examples of crystallographic texture measurements are presented in the report.

Keywords:

crystallographic texture, pole figures, neutron diffraction, diffractometer SKAT

Введение

Наиболее распространенным методом измерения кристаллографической текстуры является метод рассеяния рентгеновских лучей. Съемка ведется на отражение и измеряются неполные полюсные фигуры (ПФ). Размеры измеряемой области не превышают 20×20 мм. Это связано с тем, что рентгеновские лучи не проникают глубоко внутрь материала (толщина слоя половинного ослабления имеет характерные значения от единиц до десятков микрон). Типичный слой половинного ослабления для тепловых нейтронов (с длиной волны 1–10 Å) составляет 1–5 см, что на 2–4 порядка величины больше, чем для рентгеновского излучения. Поэтому измерение текстуры с помощью рассеяния нейтронов ведется на просвет, и размер измеряемого образца может быть до 40×40×40 мм.

Исследование кристаллографической текстуры поликристаллов представляет несомненный интерес для исследования металлов, сплавов, горных пород и керамик, а также биологических объектов. На дифрактометре СКАТ успешно проводились измерения кристаллографических текстур всех перечисленных выше типов поликристаллов [1–8]. Дифрактометр СКАТ является одним из лучших нейтронных инструментов в мире для изучения кристаллографических текстур. В настоящее время он успешно эксплуатируется в пользовательском режиме. Поток нейтронов на образце составляет порядка $\sim 10^5$ н/см²/с. При таком потоке измеряется 60–80 образцов в год. На рисунке 1 приведена схема расположения спектрометра СКАТ на канале 7А-2 реактора ИБР-2.

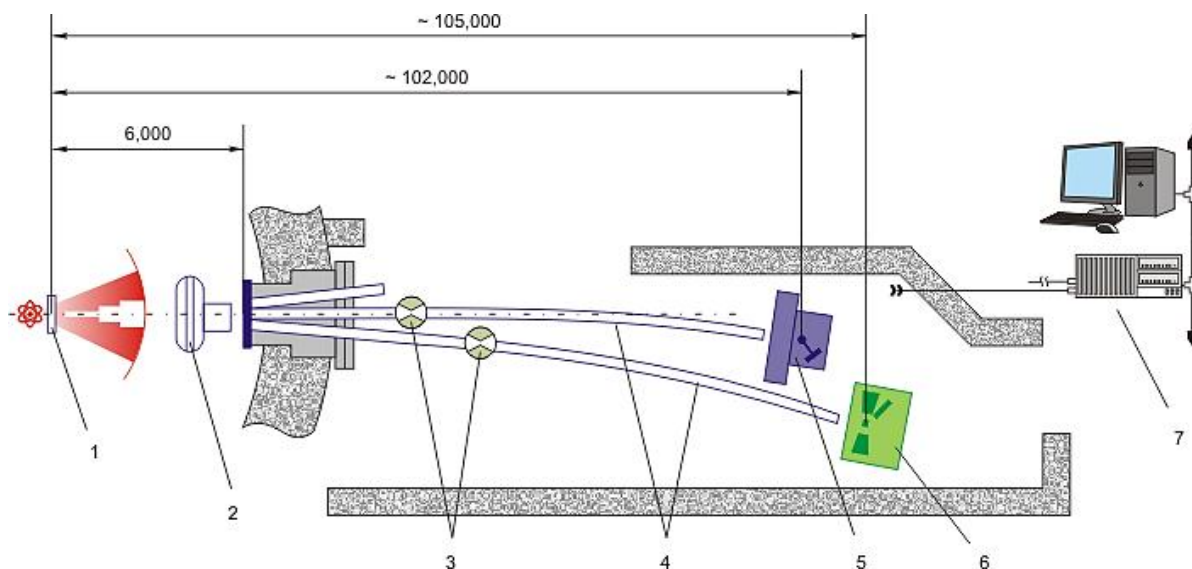


Рис. 1 – Принципиальная схема спектрометра СКАТ

1 – модератор, 2 – фоновый чоппер, 3 – λ -чопперы, 4 – изогнутые нейтронотводы (вакуумированные), 5 – Текстурный дифрактометр СКАТ, 6 – дифрактометр EPSILON-MDS, 7 – компьютерная система управления экспериментом и сбора данных

В таблице 1 приведены характеристики инструмента.

Таблица 1

Характеристики инструмента

Пролётная база	~ 104 м		
Углы рассеяния 2θ	$65^\circ / 90^\circ / 135^\circ$		
λ_{\max}	7.0 Å		
2θ параметры	$2\theta = 65^\circ$	$2\theta = 90^\circ$	$2\theta = 135^\circ$
d_{\max}			
Максимальное разрешение $\Delta d/d$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
Пролётная база после рассеяния на образце	1.10 м	1.0 м	0.95 м
Нейтронотвод	Сечение: 50 мм (w) × 95 мм (h) Радиус: 13400 м Материал покрытия: natural Ni (m = 1)		
Детекторы	Набор из 19 детекторов на базе He ³ трубок, Ø = 60 мм		
Коллиматоры	Соллеровские коллиматоры, покрытые Gd, угловое расхождение: 18' / 45' Сечение: 55 × 55 мм ²		
Позиционирование образца	3х-осный гониометр		
Обработка данных	SONIX software PC под ОС Windows		

Схема текстурного эксперимента

На рисунке 2 приведена принципиальная схема текстурного эксперимента. Образец находится в пучке тепловых нейтронов с энергиями, которые рассеиваются на плоскостях с величинами d до 5 Å. В одном положении образца одновременно регистрируются 19 времяпролетных спектров рассеянных нейтронов. Детекторы расположены таким образом, чтобы на сфере была равномерная 5-градусная сетка. Рассеяние всегда происходит под углом 90° . Затем образец поворачивается на угол 5° и снимаются следующие 19 спектров. Таким образом в одном текстурном эксперименте измеряются $19 \times 72 = 1368$ времяпролетных спектров, из которых затем извлекаются полные ПФ. Необходимо отметить, что при таком измерении не требуются коррекции, необходимые в рентгеновском эксперименте. Более того, могут измеряться многофазные и низко- симметричные образцы.

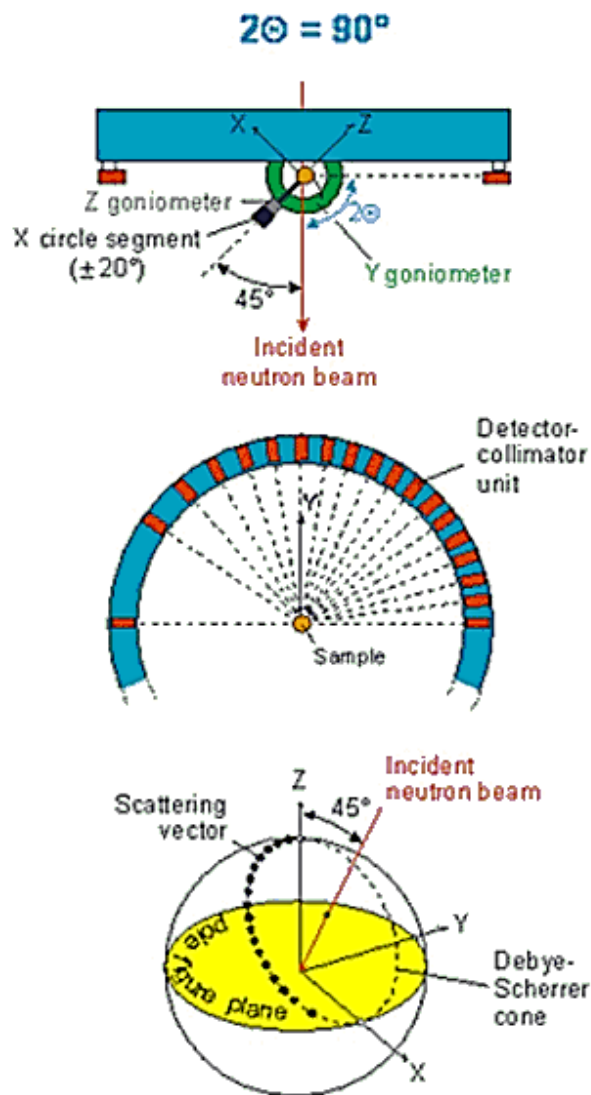


Рис. 2 – Схема геометрии текстурного эксперимента, реализованная на SKATe

Обработка спектров и примеры измеренных полюсных фигур

За время работы дифрактометра SKAT был накоплен значительный опыт, связанный как с проектированием, разработкой и модернизацией спектрометра, так и с развитием методики измерения спектров и разработкой программного обеспечения для получения ПФ. На рисунке 3, а) приведен нейтронный спектр, измеренный на установке SKAT для магниевого сплава MA 21 (4.5%Al 1%Zn). Этот спектр получен путем суммирования 1368 индивидуальных спектров. Синим цветом на этом рисунке помечены дифракционные рефлекссы магния, для которых были

извлечены полные ПФ из набора 1368 спектров. Соответствующие полюсные плотности вычисляются как интегральные интенсивности под соответствующими дифракционными пиками, поскольку интегральная интенсивность выражается формулой

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

где V – рассеивающий объем, F_{hkl} – структурный фактор, $\Phi(\lambda)$ – инструментальная функция, V_{cell} – объем элементарной ячейки. Однако, в используемой на СКАТе схеме меняется только рассеивающий объем и, следовательно, полюсная плотность пропорциональна интегральной интенсивности.

В наших измерениях мы вычисляем интегральные интенсивности для соответствующей конкретной полюсной плотности. Вычисление полюсной плотности может осуществляться двумя способами – непосредственное численное интегрирование или аппроксимация функцией (рис. 3, б):

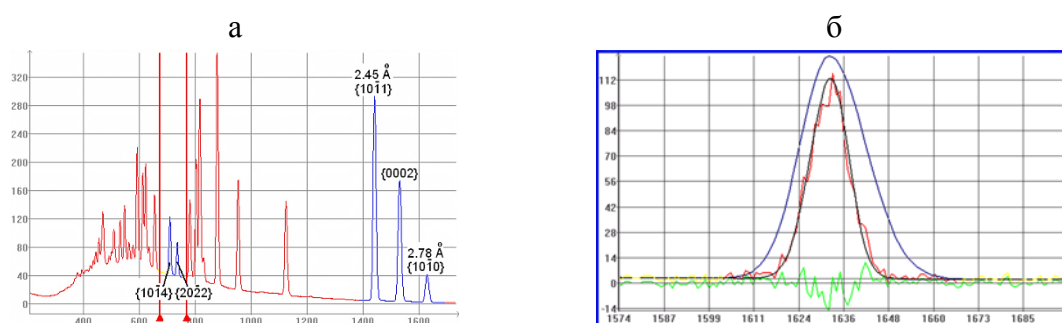


Рис. 3 – а) Времяпролетный суммарный спектр, измеренный на установке СКАТ для магниевого сплава МА 21 (4.5 %Al 1 %Zn). б) Обработка отдельного пика

$$I \approx \begin{cases} A_0 \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_1^2}\right) & t \leq t_0 \\ A_0 \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_2^2}\right) & t > t_0 \end{cases}.$$

В случае аппроксимации интегральная интенсивность выражается формулой:

$$I = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} A_0 (\sigma_1 + \sigma_2),$$

а ошибка вычисления интегральной интенсивности формулой:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \left(\frac{\Delta A_0}{A_0} + \frac{\Delta \sigma_1 + \Delta \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right).$$

Для сплава МА21 были извлечены ПФ, характеризующие основные плоскости ГПУ структуры (0002), (10-10), (10-11). Кроме того, разрешение установки позволяет разделить дифракционные рефлексy (10-14) и (20-22). Таким образом, оказалось возможным получить ПФ для кристаллографически эквивалентных плоскостей (10-11) и (20-22). Они приведены на рисунке 4, из которого видно, что ПФ, измеренные для этих плоскостей, очень близки и количественно с точки зрения максимумов полюсной плотности, и по ее распределению. Это свидетельствует о высоком качестве измерений на установке СКАТ. Помимо полюсных фигур на рисунке 4 приведены ошибки измерения и фон.

На рисунке 5, а–в) приведены нейтронные полные полюсные фигуры сплава МА 21, подвергнутого равноканальному угловому прессованию (РКУП) по разным маршрутам. В качестве исходного образца для РКУП использовался пруток, экструдированный с противодавлением при 345 °С. РКУП проводили до четырех проходов по маршрутам А (ориентация образца не меняется после каждого прохода) и С (после каждого прохода образец поворачивается вокруг своего продольного направления на 180°). Процедура РКУП проводилась с использованием специально разработанной матрицы с углом 90° между двумя каналами квадратного сечения (20×20 мм) без скругления углов. На каждом маршруте образец необходимо было повернуть на 90° вокруг своей поперечной оси, чтобы

установить деформированный образец обратно в матрицу. Первый проход проводили при 260 °С. Затем температура была снижена до 240 °С для четвертого прохода. Текстуру 8 образцов исследовали путем измерения полюсных фигур (0002), (10-10), (10-11), (11-20). Размер образцов составлял 10×10×10 мм. Все образцы были измерены таким образом, чтобы направление экструзии (направление РКУП) находилось в центре полюсных фигур.

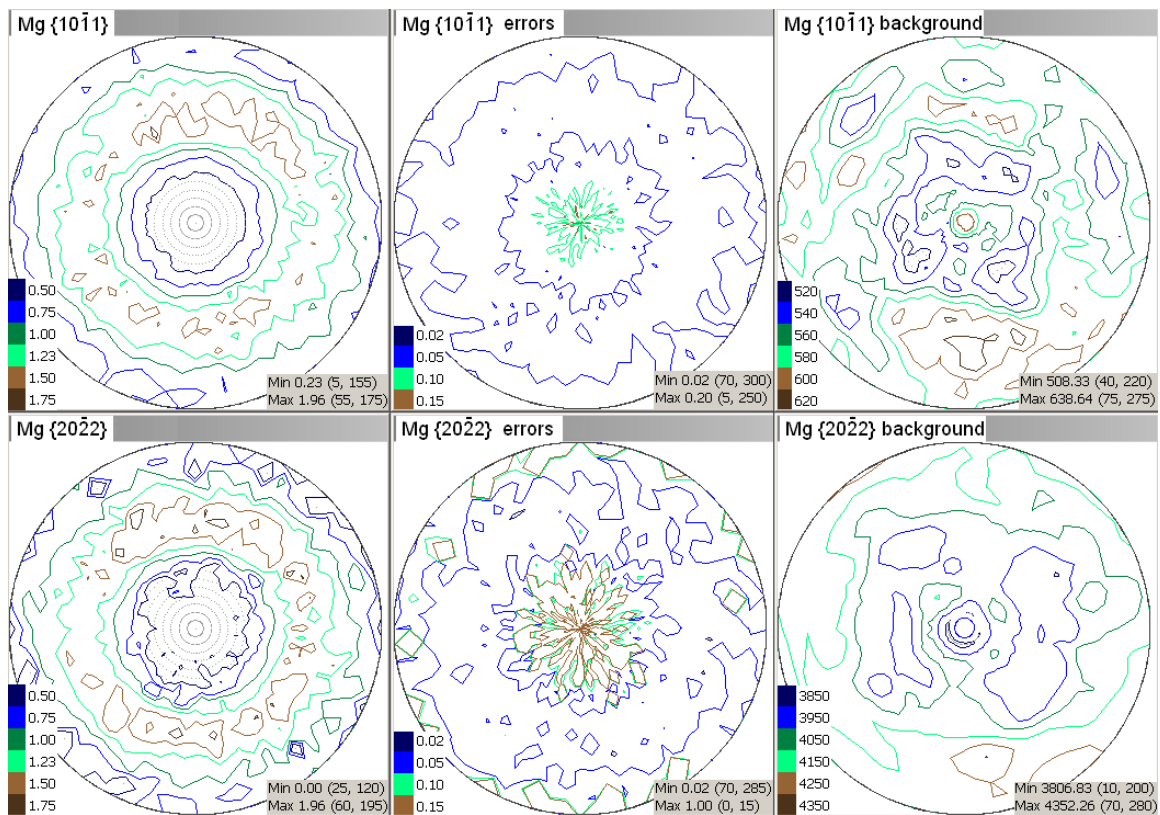


Рис. 4 – Полюсные фигуры для кристаллографически эквивалентных плоскостей (10-11) и (20-22) сплава МА 21, ошибки измерения и фон

Исходная текстура (для входного образца) характеризуется двумя сильными аксиальными компонентами (базисной и призматической). Интенсивность базисной компоненты составляет около 10 mrd, в том время как интенсивность призматической компоненты – около 18 mrd. После первого прохода наблюдается смещение базисной компоненты

(максимума интенсивности) на угол $\sim 45^\circ$ к направлению экструзии. После второго прохода по маршруту А эта компонента сместилась на угол $\sim 90^\circ$ к направлению экструзии. После четвертого прохода по маршруту А интенсивность этой компоненты увеличилась с 6,06 mrd (после второго прохода) до 8,97 mrd.

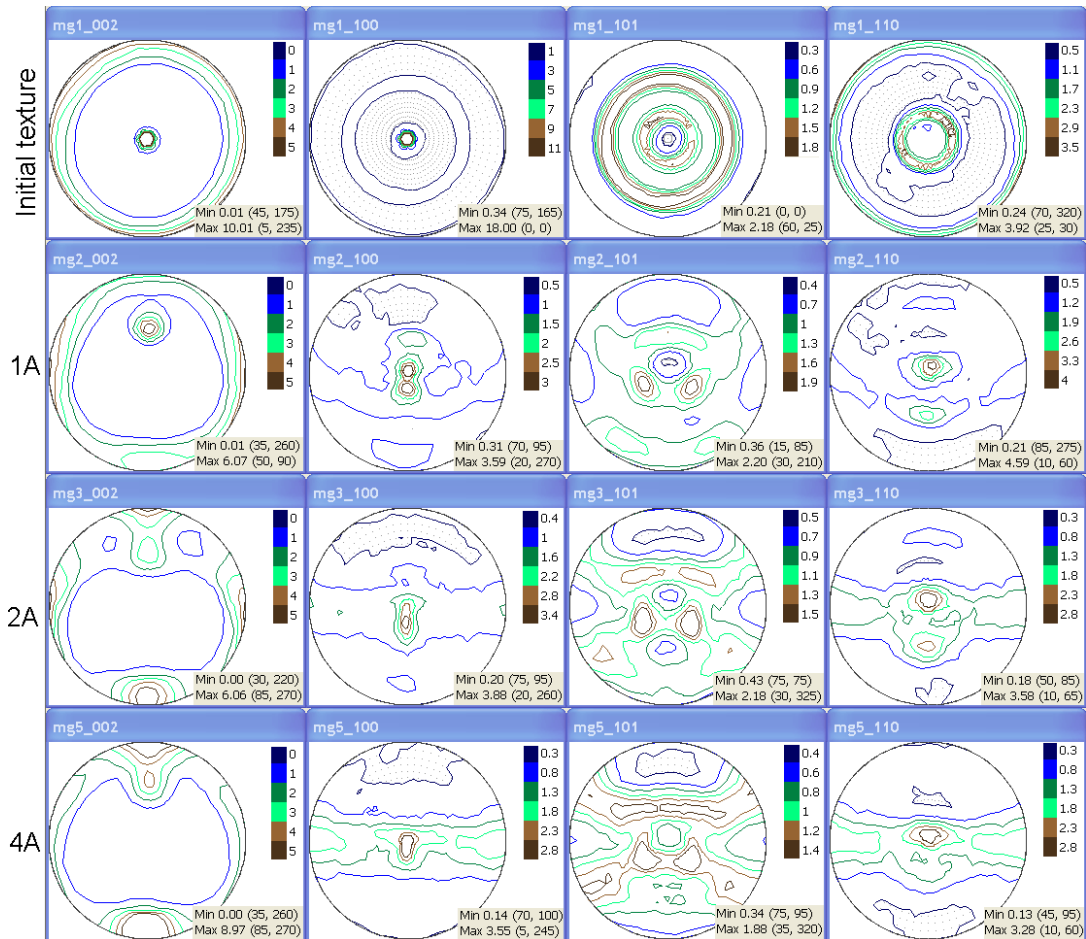


Рис. 5 – а) Полусные фигуры сплава МА 21, подвергнутого равноканальному угловому прессованию (РКУП) по маршруту А. Направление экструзии (направление РКУП) в центре всех полусных фигур. Положение системы координат образца (направление экструзии, поперечное направление, нормальное направление) одинаково для всех образцов

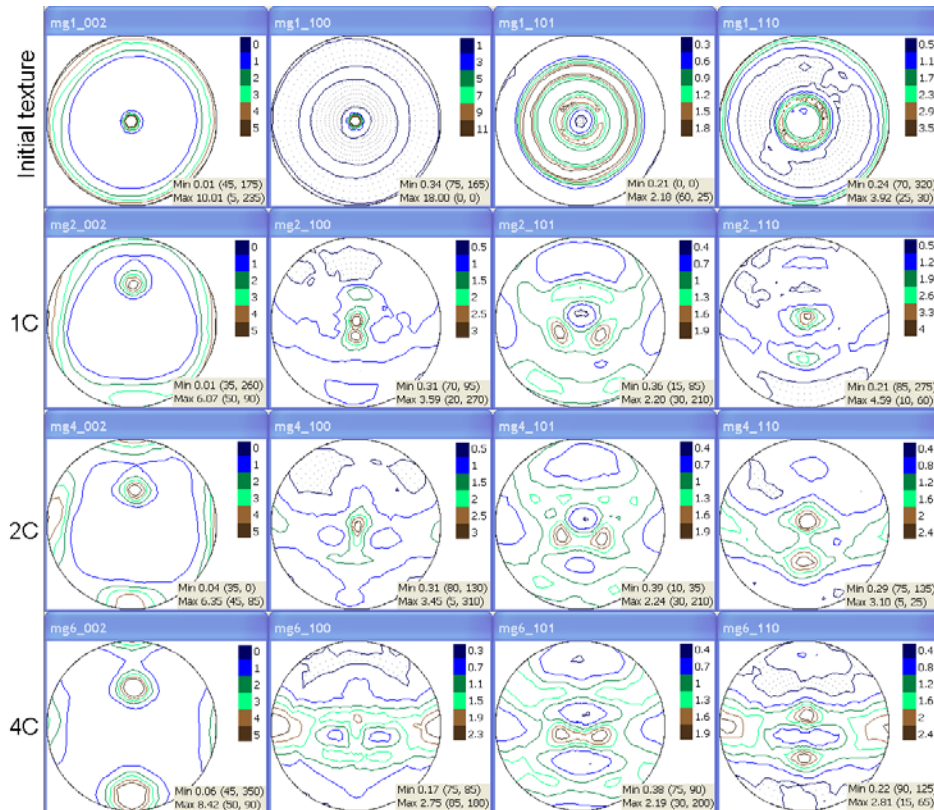


Рис. 5 – б) Полюсные фигуры сплава МА 21, подвергнутого равноканальному угловому прессованию (РКУП) по маршруту С. Направление экструзии (направление РКУП) в центре всех полюсных фигур. Положение системы координат образца (направление экструзии, поперечное направление, нормальное направление) одинаково для всех образцов

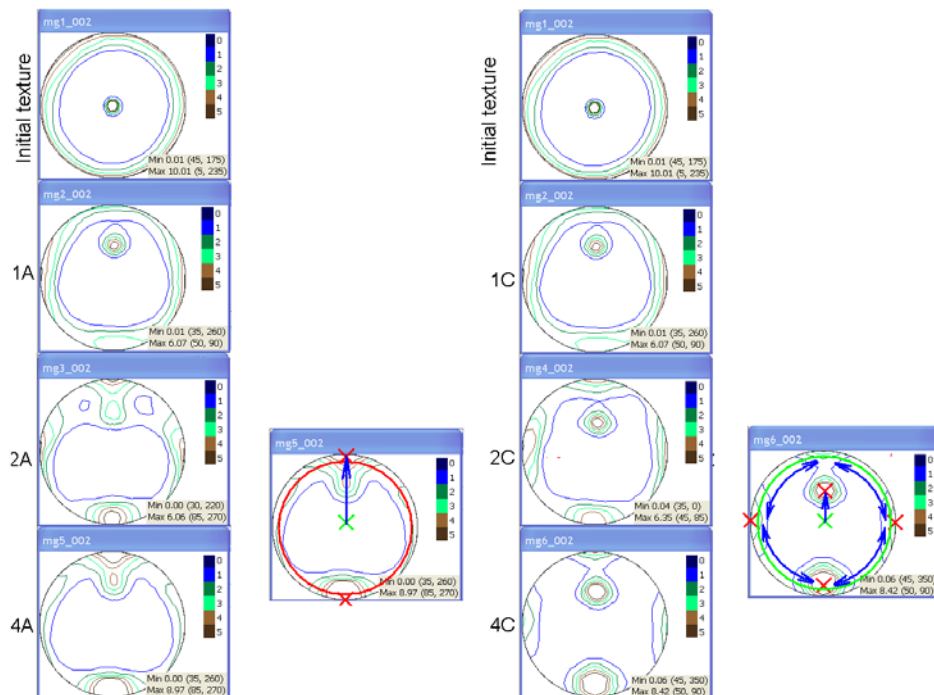


Рис. 5 – в) Сравнение полюсных фигур сплава МА 21, подвергнутого равноканальному угловому прессованию (РКУП) по маршрутам А и С

Смещение базисной текстурной компоненты при РКУП по маршруту С похоже на соответствующее смещение при прессовании по маршруту А. Разница заключается в скорости перераспределения интенсивности текстурной компоненты. Так, на маршруте С максимум базисной компоненты под углом $\sim 45^\circ$ к направлению экструзии более стабилен, чем на маршруте А. Он присутствует на ПФ образцов после второго и четвертого проходов, а также на маршруте С. Максимум этой текстурной компоненты увеличился с 6,35 mrd после второго прохода до 8,42 mrd после четвертого прохода. Что касается призматической компоненты, то наблюдается ее преобразование из аксиальной в пиковую после двух проходов по маршруту С.

Подчеркнем, что анализ без расчета функции распределения зерен по ориентациям (ФРО) оказался возможным, поскольку измерялись полные полюсные фигуры, что позволило получить информацию о распределении полюсной плотности не только в центре, но и по краям ПФ.

Литература

1 Lychagina T., Nikolayev D. Quantitative comparison of the measured crystallographic textures, *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49(4), 1290-1299.

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

3 Nikolayev D., Lychagina T., Rusetsky M., Ulyanenko A., Sasaki A. Internal optimization of the texture component approximation method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, V. 82, Proc. XVII Int. Conf. on Textures of Materials, 2015, <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/82/1/012007>

4 Lychagina T., Nikolayev D., Sanin A., Tatarko J., Ullemeyer K. Investigation of wheel steel crystallographic texture changes due to modification and thermo-mechanical treatment, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 82, Proc. XVII Int. Conf. on Textures of Materials, 2015, <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/82/1/012107>

5. Зисман А.А., Николаев Д.И., Лычагина Т.А., Яшина Е.А. О размерном эффекте при дифракции нейтронов на двухфазных структурах и применимости композитных эталонов для анализа остаточного аустенита в сталях, Журнал технической физики, Т. 88, N 11, с. 1752-1758

6. Цуканов В.В., Зиза А.И., Михайлов М.С., Николаев Д.И., Лычагина Т.А. Исследование превращений остаточного аустенита при отпуске высокопрочной стали Cr-Ni-Mo-V композиции, Письма о материалах, 2018, Т.8, N2, с.146–151.

7. Федосеев М.Л., Петров С.Н., Исламов А.Х., Дроздова Н.Ф., Лычагина Т.А., Николаев Д.И. Комплексный подход к количественному описанию карбидов в высокопрочной стали, Письма о материалах, 2018, Т. 8, N 3, с. 323-328

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

УДК 669.245; 620.172.2; 544.016.5

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ
ГЕТЕРОФАЗНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С РАЗЛИЧНЫМ
ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ И ТИПОМ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ**

Э.В. Галиева¹, к.т.н.; Е.Ю. Классман¹; В.А. Валитов¹, д.т.н.

Galieva Elvina Venerovna¹, Klassman Ekaterina Yurevna¹,

Valitov Vener Anvarovich¹

galieva_elvina_v@mail.ru, klassman@mail.ru, e-mail: valitov_va@mail.ru

¹ *ФГБУН Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии
наук (ИПСМ РАН)*

Аннотация

Исследована низкотемпературная сверхпластичность гетерофазных никелевых сплавов с различным фазовым составом и типом упрочняющей фазы в широком диапазоне температур.

Ключевые слова:

жаропрочные никелевые сплавы, низкотемпературная сверхпластичность, механические свойства, деформация,ковка

Abstract

The low-temperature superplasticity of heterophase nickel-based superalloys with different phase composition and type of hardening phase has been studied in a wide range of temperatures.

Keywords:

nickel-based superalloys, low-temperature superplasticity, mechanical properties, deformation, forging

Реферат

В работе показано, что в гетерофазных никелевых сплавах ЭК61, ЭК79 и ЭП975 с различным фазовым составом и типом упрочняющей фазы посредством деформационно-термической обработки (ДТО), проводимой с использованием схемы всесторонней изотермическойковки (ВИК), с постадийным снижением температур деформации и последеформационного отжига сформирована ультрамелкозернистая (УМЗ) структура смешанного типа. Проведены механические испытания по схеме одноосного растяжения при различных температурах и скоростях деформации. Представлены результаты исследований низкотемпературной сверхпластичности (СП) никелевых сплавов ЭК61, ЭК79 и ЭП975 со смешанной УМЗ структурой.

Введение

Современные жаропрочные сплавы имеют сложный химический состав, включающий более 10 легирующих элементов [1–4]. Кроме того, сплавы различаются по фазовому составу, морфологии и кинетике выделений упрочняющей фазы [2, 5]. Очевидно, что деформационное поведение никелевых сплавов будет существенным образом зависеть от физико-механических характеристик упрочняющей фазы (инкубационного периода ее выделения, морфологии, типа связи с матрицей), а также условий обработки. Так, в сплавах типа ЭП975 и ЭК79, упрочняющая γ' -фаза ($\text{Ni}_3\text{Al}, \text{Ti}$) выделяется практически мгновенно при охлаждении в сферической или кубоидной форме которая имеет одинаковую с матрицей (γ -фазой) кристаллическую ГЦК решетку и очень малый параметр

несоответствия решеток γ и γ' -фаз [1, 5]. Вероятно, это обстоятельство обуславливает низкую технологическую пластичность сплавов. Поэтому формирование в массивных заготовках из этих сплавов мелкозернистой структуры микродуплексного типа является одним из необходимых условий для последующей деформации в условиях СП [6-9].

В сплаве ЭК61, который является близким аналогом зарубежного сплава Inconel 718 по химическому и фазовому составу, при деформационно-термической обработке выделяется δ -фаза (Ni_3Nb), инкубационный период выделения которой составляет 5-10 мин [2, 10]. По-видимому, длительный инкубационный период выделения упрочняющей фазы в сплавах типа Inconel 718 и ЭК61 обеспечивает высокую технологическую пластичность этих сплавов при деформационно-термической обработке (ДТО) в широком интервале температур.

В работах [6–8] был предложен универсальный методологический подход к получению объемных полуфабрикатов из гетерофазных сплавов на основе никеля с мелкозернистой и УМЗ структурой дуплексного типа. Его сущность заключается в проведении ДТО с использованием преимущественно схемы ВИК и постадийным снижением температуры обработки. В результате такой обработки достигается постадийное измельчение структуры. Расширение технологических возможностей эффекта СП при обработке труднодеформируемых ЖНС возможно за счет увеличения скорости деформации и снижения температуры ее проявления до $(0,6-0,8)T_s$, где T_s – температура растворения упрочняющей фазы. Это может быть достигнуто в результате формирования в указанных материалах УМЗ структуры с размером зерен и фаз менее 1 мкм, или даже нанокристаллической структуры [11, 12].

Целью данной работы является исследование влияния низкотемпературной деформационно-термической обработки на

формирование УМЗ структуры смешанного типа и ее влияние на проявление эффекта низкотемпературной СП в никелевых сплавах ЭК61, ЭК79 и ЭП975 с различным фазовым составом и типом упрочняющей фазы.

Материалы и методики исследования

В качестве материалов для исследования были выбраны деформируемые гетерофазные никелевые сплавы ЭК61, ЭП975 и ЭК79 с различным типом упрочняющей фазы.

В исходном состоянии сплав ЭК61 представлял собой заготовки диаметром 80 мм и высотой 90 мм, вырезанные из горячедеформированного прутка диаметром 80 мм с исходной крупнозернистой структурой: средний размер зерен γ -фазы ~ 62 мкм, внутри которых гомогенно выделены когерентные наноразмерные (~ 40 нм) частицы метастабильной упрочняющей фазы (Ni_3Nb).

В качестве исходного материала из сплавов ЭК79 и ЭП975 были использованы заготовки $40 \times 50 \times 70$ мм³, которые были вырезаны из штамповок указанных сплавов диаметром 400 мм и толщиной 40 мм, в которых в процессе высокотемпературной деформационно-термической обработки была сформирована однородная мелкозернистая структура типа микродуплекс: средний размер зерен γ -фазы составляет 6-8 мкм, а крупных некогерентных частиц-зерен упрочняющей γ' -фазы 2-3 мкм. Внутри зерен γ -фазы присутствуют дисперсные (0,2-0,4 мкм) частицы γ' -фазы, которые обычно выделяются при охлаждении с температуры штамповки до комнатной температуры. Доля микродуплексной составляющей в сплавах ЭК79 и ЭП975 превышает 50–70 %.

Для получения УМЗ структуры в исследуемых сплавах проводили ДТО с использованием схемы ВИК, разработанной в ИПСМ РАН, на гидравлическом прессе усилием 6,3 МН, оснащенный изотермическим

штамповым блоком в интервале температур: $(0,93-0,65)T_{\delta}$ (T_{δ} – температура растворения δ -фазы) для сплава ЭК61, для сплава ЭП975 в интервале температур $(0,84-0,8)T_{\gamma'}$, ($T_{\gamma'}$ – температура растворения γ' -фазы), а для сплава ЭК79 в интервале температур $(0,88-0,62)T_{\gamma'}$. При каждой температуре проводили не менее 5-кратного прессования с последовательным поворотом оси деформации на 90° . Скорость деформации составляла $\dot{\epsilon} \approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Микроструктуру сплавов ЭК61, ЭК79 и ЭП975 изучали методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов Mira 3LMH (TESCAN) и JEM-2000EX. Испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron-5982 на плоских образцах с длиной рабочей части 10 мм, толщиной 2 мм и шириной 3 мм.

Результаты исследования и их обсуждение

Формирование в исследуемых сплавах УМЗ структуры смешанного типа при ДТО с использованием схемы ВИК

Микроструктуры исследуемых сплавов после ДТО с использованием схемы ВИК показаны на рисунке 1. В сплаве ЭК61 (рис. 1, а, г) во всем объеме деформированного материала сформирована УМЗ структура смешанного типа, в которой УМЗ составляющая по морфологии и размеру близка к нанодуплексному типу. Размер зерен γ -фазы и некогерентных частиц δ -фазы составил $\sim 0,3$ мкм, объемная доля δ -фазы составила $V_{\delta} \sim 24$ %. При этом, наряду с УМЗ составляющей, в структуре сплава наблюдаются отдельные относительно крупные частицы δ -фазы размером (показаны красными стрелками) до ~ 2 мкм, доля которых составляет $V_{\delta} \sim 5$ %. Относительно крупные частицы сохранились и являются «наследственными», то есть ранее образованными еще на стадии формирования микродуплексной структуры.

В сплавах ЭП975 (рис. 1, б, д) и ЭК79 (рис. 1, в, е) ДТО с использованием схемы ВИК также привела к формированию УМЗ структуры смешанного типа. Указанная структура представляет собой УМЗ составляющую дуплексного типа, состоящую из выделений γ' -фазы и зерен γ -фазы размером менее 1 мкм, в которой относительно равномерно распределены крупные глобулярной формы некогерентные частицы-зерна γ' -фазы (показаны красными стрелками), которые были ранее образованы на стадии формирования микродуплексной структуры в процессе высокотемпературной ДТО. Итак, как для сплава ЭК79, так и для сплава ЭП975 можно выделить два вида размеров частиц γ' -фазы: относительно крупные – «наследственные» от микродуплексной структуры и УМЗ составляющая – некогерентные выделения γ' -фазы. Доля наследственных выделений γ' -фазы в сплаве ЭП975 составляет примерно 13 %, а в сплаве ЭК79 – 10 %. Размер зерен γ -фазы в сплаве ЭП975 $\sim 0,5$ мкм, а в сплаве ЭК79 $\sim 0,3$ мкм.

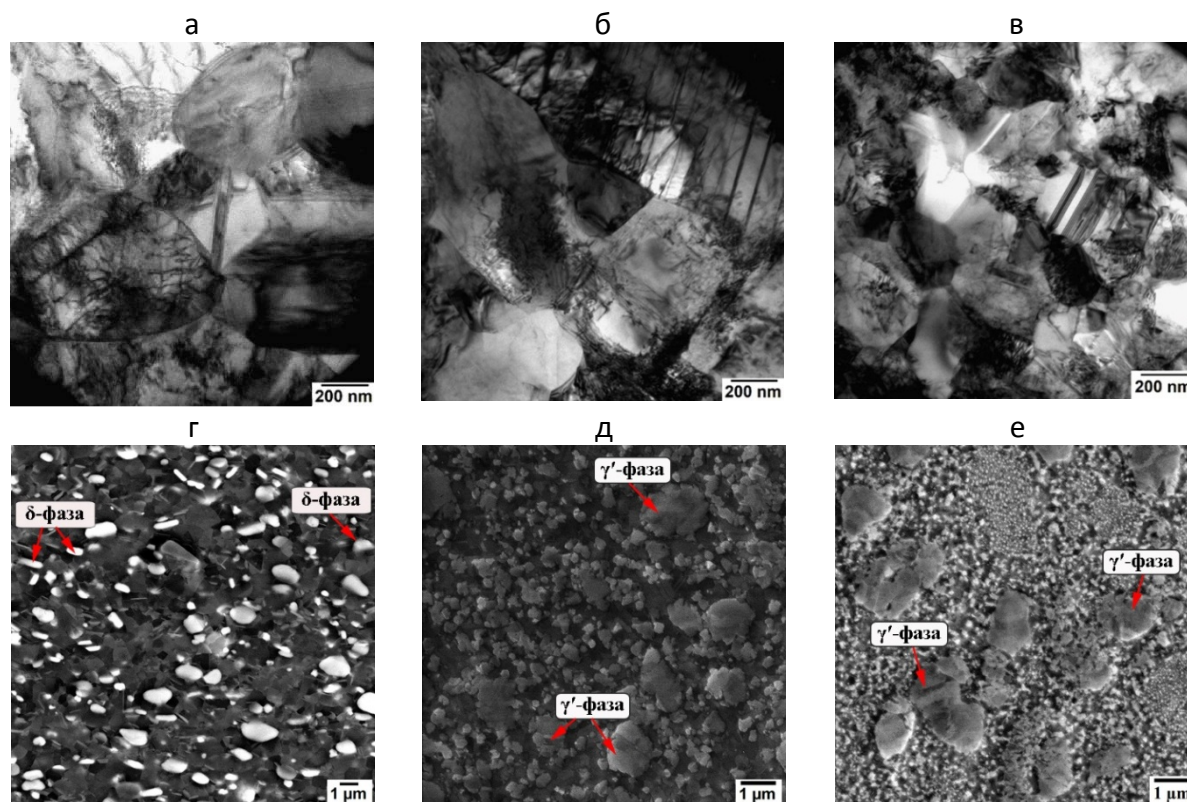


Рис. 1 – УМЗ структура сплавов после ВИК при скорости деформации $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ с}^{-1}$:
а, г – ЭК61, б, д – ЭП975, в, е – ЭК79

Отличительной особенностью УМЗ структуры смешанного типа по сравнению с микродуплексной является то, что для УМЗ состояния характерна большая протяженность неравновесных межфазных и межзеренных границ. Это способствует активизации диффузионных процессов при низких температурах и действующих механизмов СП деформации [6]. Благодаря этому становится возможной реализация эффекта низкотемпературной СП в исследованных дисперсионно-твердеющих никелевых сплавах с различным типом упрочняющей фазы (γ' ; $\gamma'' + \delta$) с УМЗ структурой смешанного типа.

Сверхпластичность исследуемых сплавов с УМЗ структурой в условиях одноосного растяжения.

Результаты механических испытаний на растяжение исследуемых сплавов представлены в таблице 1.

Установлено, что эффект низкотемпературной СП в сплаве ЭК61 с УМЗ структурой проявляется при температурах близких температуре старения 700–850 °С (табл. 1). Относительное удлинение составляет 510–1741 %, а коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения m равен 0,3–0,59.

Формирование УМЗ структуры смешанного типа в сплаве ЭП975 обеспечивает снижение температуры проявления СП по сравнению с ранее изученными мелкозернистым состоянием типа микродуплекс, в котором оптимальная температура СП составляла 1100–1125 °С [1, 13]. В данном случае в сплаве с УМЗ структурой эффект низкотемпературной СП проявляется в интервале температур 800–1000 °С. Коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения m равен 0,3–0,5, а наибольшее значение относительного удлинения $\delta = 1620$ % при $T = 1000$ °С и $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с⁻¹ (табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства образцов из никелевых сплавов с УМЗ структурой
при испытаниях на СП по схеме одноосного растяжения

Сплав	$\dot{\epsilon}$, с ⁻¹	T, °C	δ , %	σ_{10} , МПа	σ_{100} , МПа
ЭК61	10 ⁻³	1000	191	92	82
		900	321	96	108
		850	1741	51	84
		800	1570	104	122
		750	1024	247	223
		700	510	441	375
ЭП975	10 ⁻³	1000	1620	16	27
		950	1220	30	47
		900	840	78	96
		850	444	229	210
		800	375	591	392
	5·10 ⁻⁴	1000	1360	11	20
		950	913	15	40
		850	797	169	183
ЭК79	10 ⁻³	1000	1060	12	17
		950	1380	18	24
		900	1180	39	53
		850	1640	93	124
		800	885	213	246
		750	325	593	504
		700	55	1205	-
	10 ⁻²	1000	2310	35	47
		950	1820	52	72
		900	1330	113	140
		850	180	400	310
800	100	724	98		

Интересно отметить, что аналогичные со сплавом ЭП975 результаты были получены ранее в работе [14]. В данной работе на примере гранульного сплава ЭП741НП показано, что в результате низкотемпературной ДТО также формируется УМЗ структура смешанного типа, которая демонстрирует признаки низкотемпературной СП в интервале температур 900–1000 °С достигая наибольшего значения ($\delta = 1320 \%$) при $T = 1000 \text{ °C}$ и $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

В сплаве ЭК79 УМЗ структура, достаточно близкая к наноструктурному состоянию, обеспечивает реализацию эффекта низкотемпературной СП ($\delta = 2310 \%$) при температуре $T=1000\text{°C}$ и скорости деформации 10^{-2} с^{-1} (табл. 1). Коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения m равен 0,3–0,6.

Микроструктурные исследования после испытаний на СП по схеме одноосного растяжения.

На рисунке 2 представлена микроструктура исследуемых сплавов после испытаний на СП по схеме одноосного растяжения.

Для сплава ЭК61 следует отметить, что при значительных степенях деформации ($\delta \geq 500 \%$) наблюдаются выделения частиц δ -фазы, которые вытянуты преимущественно в направлении деформирования растяжением.

Обнаружено также образование новых тонких пластин δ -фазы, которые преимущественно выделены по границам зерен матричной γ -фазы. В структуре в рабочей части деформированного образца обнаруживаются единичные округлые и/или вытянутые в направлении растяжения поры размером не более 0,1 мкм. Вблизи зоны разрушения поры выстраиваются в цепочки длиной около 10-20 мкм и тем самым, по-видимому, ускоряют процесс разрушения образца. При пониженных температурах (700–750 °С) УМЗ структура стабильна. С повышением температуры до 800–850 °С наблюдается частичное растворение δ -фазы,

что, по-видимому, ведет к укрупнению зерен γ -фазы. Повышение температуры до 850 °С снижает объемную долю δ -фазы до 15 % и, как следствие, увеличивает средний размер зерна γ -фазы до ~0,8 мкм (рис. 2, а). Одновременно, в процессе сверхпластической деформации, вероятно, имеет место развитие процесса динамической собирательной рекристаллизации, приводящей к росту зерен γ -фазы до размеров 1,5–2 мкм (рис. 2, г).

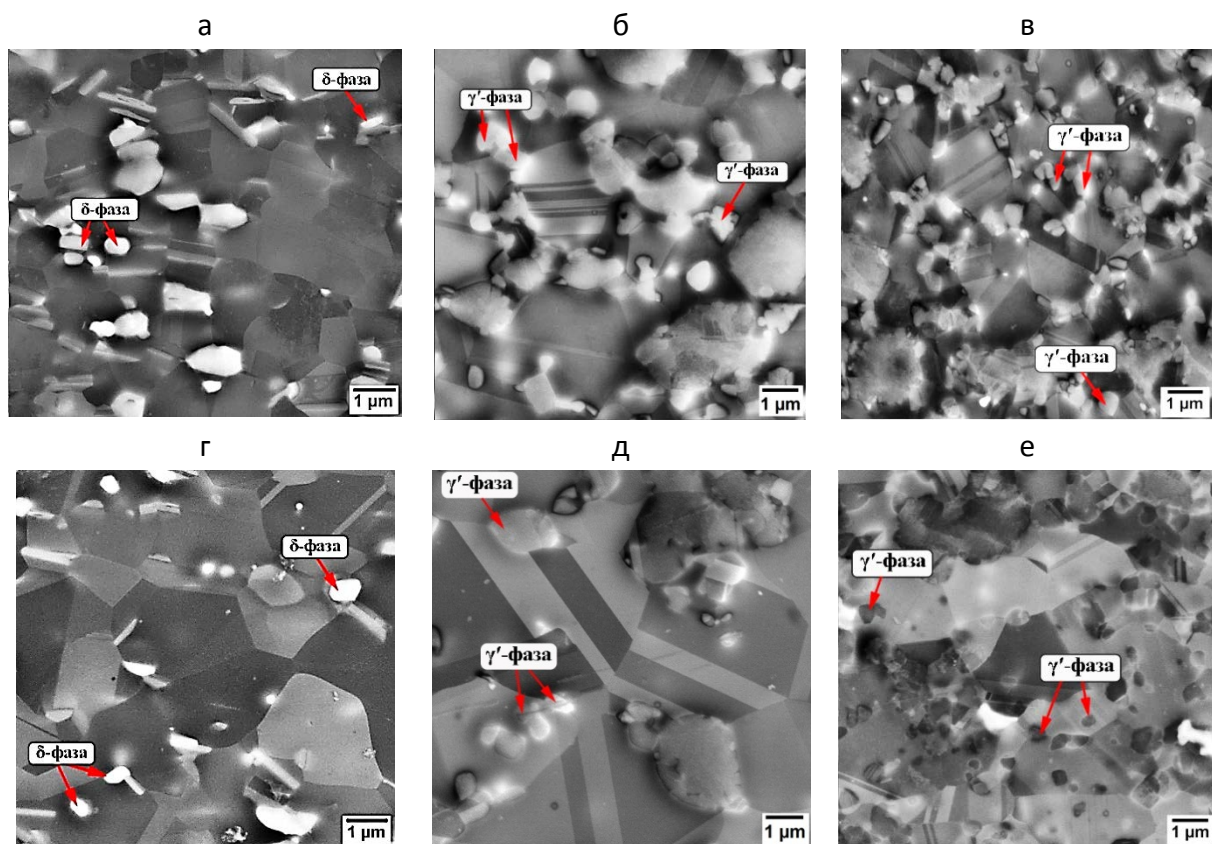


Рис. 2 – Микроструктура сплавов после испытаний на СП по схеме одноосного растяжения: ЭК61 ($T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$): а – зона захвата, г – рабочая часть, ЭП975 ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$): б – зона захвата, д – рабочая часть, ЭК79 ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$): в – зона захвата, е – рабочая часть

В сплаве ЭП975 при температурах деформации 800–850 °С микроструктура сохраняется стабильной. Повышение температуры деформации с 900 до 950 °С приводит к укрупнению зерен в ~2 раза. С

ростом температуры до 1000 °С размер зерна увеличивается до 3,5 мкм в зоне захватов (рис. 2, б) и до 5,2 мкм в рабочей части образца (рис. 2, д), такое различие связано с частичным растворением γ' -фазы при температуре 1000 °С.

В сплаве ЭК79 с ростом температуры до 1000 °С размер зерна увеличивается до ~2 мкм в зоне захватов (рис. 2, в) и до ~3 мкм в рабочей части образца (рис. 2, е).

Таким образом, в сплавах с различным типом упрочняющей фазы ЭК61 и ЭП975, ЭК79 в условиях низкотемпературной деформационно-термической обработки формируется смешанная ультрамелкозернистая структура. Вероятно, температуры обработки являются низкими, а степень деформации и время, в течение которого формируется УМЗ структура, недостаточны для того, чтобы обеспечить формирование УМЗ структуры во всем объеме материала, что обуславливает формирование смешанной УМЗ структуры. Сохранение в УМЗ структуре относительно крупных некогерентных частиц второй фазы (δ - и γ' - фазы) в изученных сплавах, унаследованных от микродуплексной структуры, связано, по-видимому, с тем, что деформация локализуется в УМЗ составляющей. Однако формирование такой смешанной структуры во всем объеме жаропрочного никелевого сплава независимо от типа упрочняющей фазы является достаточным условием для обеспечения явления низкотемпературной СП.

Выводы

1. Низкотемпературная деформационно-термическая обработка жаропрочных никелевых сплавов ЭК61 и ЭП975, ЭК79 с различным типом упрочняющей фазы приводит к формированию УМЗ структуры смешанного типа.

2. УМЗ структура сплава ЭК61 представляет собой зерна γ -фазы и частиц δ -фазы $\sim 0,3$ мкм, наряду с которыми имеются относительно крупные частицы δ -фазы размером до 2 мкм.

3. УМЗ структура сплавов ЭК79 и ЭП975 представляет собой зерна γ -фазы и частиц γ' -фазы 0,3 и 0,5 мкм соответственно, наряду с которыми имеются относительно крупные частицы γ' -фазы размером до 3 мкм. Максимальные характеристики низкотемпературной сверхпластичности достигаются при температуре 1000 °С и $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

4. Эффект низкотемпературной СП в исследованных сплавах наблюдается в следующих температурно-скоростных интервалах:

- Сплав ЭК61 – 700–900 °С, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.
- Сплав ЭК79 – 750–1000 °С, $\dot{\epsilon} = 10^{-2}–10^{-3} \text{ с}^{-1}$.
- Сплав ЭП975 – 800–1000 °С, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4}–10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Благодарности

Работа в части исследований, посвященных аттестации структуры сплава ЭК61 после ДТО, выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-4002.2022.1). Исследование механических свойств сплава ЭК61 выполнено в рамках Госзадания ИПСМ РАН 122011900470-7. Исследование сплавов ЭП975 и ЭК79 выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-79-00271. Электронно-микроскопические исследования и механические испытания проводились на базе центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

Литература

1. Кишкин, С.Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды (К 100-летию со дня рождения). –М.: Наука, 2006. – 407 с.
2. Симс, Ч. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. / Ч. Симс, Т. Столофф, В. Хагель; в 2-х кн. – пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1995. – 568 с.
3. Reed, R.C. The superalloys: Fundamentals and Applications. – Cambridge University Press, 2006. – 372 p.
4. Логунов, А. В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А. В. Логунов – М.: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. – 854 с.
5. Электронно-микроскопические исследования структуры жаропрочных сплавов и сталей. Сборник статей. Под ред. С.Т. Кишкина и Э.В. Поляк. М.: Metallurgia, 1969. – 181 с.
6. Мулюков, Р.Р. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технология / Мулюков Р.Р. [и др.] – М.: Наука, 2014. – 284 с.
7. Galieva, E.V. Computer and physical modeling of multiple isothermal forging of EK61 superalloy / E.V. Galieva, A.Kh. Akhunova, V.A. Valitov, E.Yu. Klassman // Letters on Materials. 2022. – Vol. 12 – No 3 – p. 243–248.
8. Валитов, В.А. Деформационно-термическая обработка – эффективный метод получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в жаропрочных никелевых сплавах / Валитов В.А. // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3 – № 1 – С. 50–55.
9. Федоров, А.А. Сверхпластичность жаропрочного никелевого сплава ЖС6-КП при высоких гидростатических давлениях / Федоров А.А. Беспалов А.В., Комаров Р.С. // Обработка металлов давлением. Технология легких сплавов. – 2022. – № 1 – С. 67–75.

10. Шлямне в, А.П. Коррозионнотойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы / А.П. Шлямнев [и др.] – К 66 справ, изд. – М.: Проммет-сплав, 2008. – 336 с.

11. Valitov, V.A. Proc. of the 8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives, 2014. – p. 665.

12. Valitov, V.A. Formation of a nanocrystalline structure upon severe thermomechanical treatment and its effect on the superplastic properties of a nickel alloy with nonisomorphic second-phase precipitates / Valitov V.A. Mukhtarov Sh.Kh., Raskulova Yu.A. // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – Т. 102. – № 1. – С. 97–104.

13. Кайбышев, О.А. Влияние состояния γ' -фазы и условий горячей деформации на формирование структуры микродуплекс в жаропрочном никелевом сплаве / Кайбышев О.А., Валитов В.А., Салицев Г.А. // ФММ. – 1993. – Т. 75 – № 4 – С. 110.

14. Ганеев, А.А. Влияние деформационно-термической обработки на микроструктуру и сверхпластические свойства порошкового никелевого сплава ЭП741НП / Ганеев А.А., Валитов В.А., Нагимов М.И., Имаев В.М. // Письма о материалах. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 100–105.

УДК 620.1:669.245

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ
НАПРЯЖЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

П.Н. Медведев¹, к.ф.-м.н.; А.Г. Евгенов¹, к.т.н.

**INVESTIGATION OF THE DISTRIBUTION
OF RESIDUAL STRESS IN MATERIALS SYNTHESIZED
BY SELECTIVE LASER MELTING**

Medvedev Pavel Nikolaevich, Evgenov Aleksandr Gennadievich

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Исследованы образцы жаропрочного никелевого сплава, полученные методом селективного лазерного сплавления, на которых выявлены сетки трещин при определенных режимах процесса. Проведен анализ характера распределения ориентации трещин в плоскости построения образца. Проведен анализ остаточных напряжений и текстурного состояния образцов. Анализ причин ориентированного характера образований трещин показал, что основным фактором является градиент температурного поля вдоль границы трека, а также перераспределение остаточных напряжений.

Ключевые слова:

селективное лазерное сплавление (СЛС), никелевые сплавы, трещины, обработка изображений, скелетизация, остаточные напряжения, кристаллографическая текстура

Abstract

The samples of the heat-resistant nickel alloy, obtained by the method of selective laser alloying, on which cracks grids were detected under certain modes of the process, were investigated. The analysis of the distribution of orientation of cracks in the plane of sample construction is carried out. The analysis of the residual stresses and the texture state of the samples. An analysis of the reasons for the oriented nature of the formation of cracks showed that the main factor is the gradient of the temperature field along the track border, as well as the redistribution of residual stresses.

Keywords:

selective laser melting (SLM), nickel alloys, cracks, skeletonization, image processing, residual stress, crystallographic texture

Введение

Технология селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических материалов является перспективной для применения в авиационной промышленности. При получении образцов и деталей методом СЛС микроструктура сильно отличается от той, что получается традиционными методами металлургии и последующей обработки. Микроструктура и механические свойства сильно зависят от условий получения образца, таких как: мощность лазера, скорость прохождения луча, межтрековое расстояние, направление построения образца [1-4]. Вследствие формирования кристаллографической текстуры в образцах наблюдается высокая анизотропия механических свойств. В работе [5]

приведен расчет модуля упругости из данных текстурного анализа методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) и рентгеновской дифракции. Все это иллюстрирует необходимость глубокого и разностороннего исследования тех явлений, которые наблюдаются при получении образцов и деталей СЛС-методом.

В данной работе полуфабрикатом для получения материала по технологии СЛС является металлический порошок никелевого сплава ЖС6К-ВИ. При прохождении лазерного луча по слою металлического порошка происходит локальное расплавление порошка с формированием, так называемой, ванны расплава. Кристаллизация при остывании материала внутри ванны расплава сопровождается уменьшением его объема, что приводит к появлению растягивающих напряжений, повышающих вероятность возникновения трещин.

Известно, что материал ЖС6К-ВИ является особенно восприимчивым к растрескиванию при сварке – процессе наиболее близком по формированию структурно-фазового состояния к СЛС. Восприимчивость к растрескиванию типична для жаропрочных никелевых сплавов с большим содержанием γ' фазы, в которых свариваемость материала может быть связана с содержанием γ' -образующих элементов – Al и Ti. На рис. 1 пунктирной линией показана условная граница содержания Al и Ti, выше которой склонность к образованию трещин при сварке увеличивается. Образование трещин связывают с эффектом уменьшения пластичности материала при промежуточных температурах 700–900 °С.

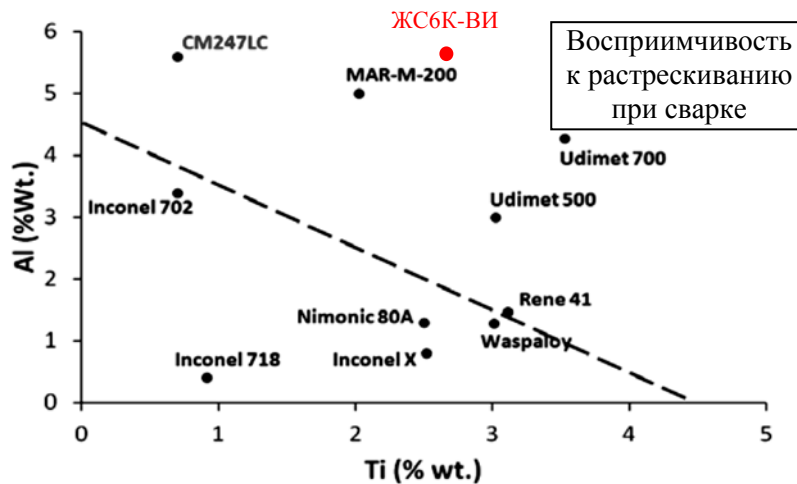


Рис. 1 – Восприимчивость к растрескиванию ЖНС при сварке в зависимости от γ' -образующих элементов – Al и Ti. Сплавы над пунктирной планкой особо восприимчивы к растрескиванию [6]

В зависимости от параметров технологического режима СЛС в плоскости построения образцов из порошка сплава ЖС6К-ВИ может наблюдаться сетка трещин. Однако не существует общепринятого алгоритма количественного анализа распределения трещин в плоскости построения. Поэтому целью данной работы является количественный анализ ориентированных сеток трещин и причины их развития в никелевом сплаве ЖС6К-ВИ, изготовленном по СЛС технологии.

Исследование структуры и свойств металлических материалов, изготовленных с помощью селективного лазерного спекания (СЛС), является важнейшим этапом в освоении этой критически важной технологии, развитие которой невозможно без глубокого понимания процессов, происходящих при формировании структуры. Один из аспектов исследования – кристаллографическая текстура и связанная с ней анизотропия физико-механических свойств. Явление анизотропного поведения изделий может быть как положительным, так и отрицательным. Это определяется совместным характером распределения анизотропии свойств и рабочих условий детали.

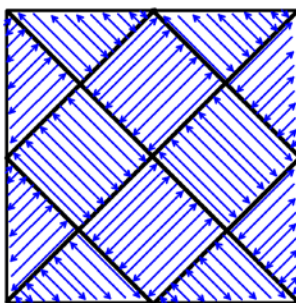
Монокристалл Ni обладает наибольшим уровнем анизотропии модуля Юнга, отношение наименьшего значения для (100) и наибольшего в ориентировке (111) отличается практически в два раза. В зависимости от остроты текстуры в поликристаллическом образце меняется уровень анизотропии. Немаловажной является также возможность определения структурного состояния материала по особенностям текстуры.

Другим структурным аспектом, являющимся результатом протекающих процессов, является образование трещин. Сами по себе трещины – это негативное явление, однако их анализ и понимание причин возникновения дает информацию о формировании структуры материала.

Материалы и методики

Объектом исследования являлись кубики 1x1x1 см из жаропрочного никелевого сплава ЖС6К-ВИ изготовленные по СЛС технологии. Варьируемые параметры – скорость прохождения лазерного луча и стратегия хода луча (шахматная островковая или диагонально островковая рисунок 2).

Шахматная-островковая штриховка



Диагонально-островковая штриховка

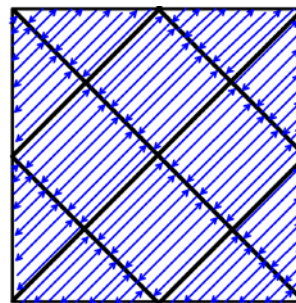


Рис. 2 – Стратегия штриховки лазерного луча

Образцы для исследования изготовлены СЛС на установке ConceptLaser M2. Стратегия штриховки островковая диагональная. Исследовались металлографические шлифы в плоскости построения. Фотографии поверхности выполнены на оптическом микроскопе фирмы

Leika (модель) при увеличении $\times 50$. Анализ цифровых микрофотографий проведен с помощью программы ImageExpertPro и программы собственной разработки, написанной с применением математического пакета MathCad.

Остаточные напряжения оценивались рентгеновским методом на дифрактометре Emurean фирмы PanAlytical. Съемка проводилась в плоскости построения образца XY с использованием капиллярной полулинзы, которая формирует параллельный пучок. Образец для испытаний на остаточные напряжения находился в исходном состоянии. Процедура съемки включала в себя прецизионное измерение межплоскостного расстояния плоскостей $\{114\}$, ориентированных различным образом относительно внешних осей образца X,Y,Z. Под десятью углами наклона ψ с равномерной разбивкой в диапазоне от $\sin(0^\circ)$ до $\sin(40^\circ)$, а также с шестью разными углами поворота образца ϕ (0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150°). Такой детальный подход к съемке необходим для высокой достоверности полученных результатов и построения тензора остаточных напряжений для плосконапряженного состояния исследуемой поверхности. Анализ остаточных напряжений в зоне рентгеновской съемки ставит в соответствие разворот базиса напряжений относительно базиса внешних осей образца, а также определения трех главных напряжений, соответствующих трем векторам базиса.

В терминах векторного анализа базис с произвольной ориентацией в пространстве можно представить в виде тензора второго ранга. Тензор напряжений, полученный в осях образца, можно представить как сумму матриц диагонального вида с тремя значениями главных напряжений и нулевыми сдвиговыми компонентами и матрицу поворота базиса напряжений относительно базиса образца.

Для оценки анизотропии модуля Юнга производился расчет в программе MTEX [1, 5] по данным анализа дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) для образца 180-600. Зная

коэффициенты тензора упругих податливостей S_{ijkl} для монокристалла никеля и функцию распределения ориентаций (ФРО – $f(g)$) можно рассчитать коэффициенты податливости для текстурованного образца.

$$\frac{dV/V}{dg} = f(g), \quad (1)$$

где $g(\phi_1, \Phi, \phi_2)$ – ориентация заданная углами Эйлера ϕ_1 , Φ и ϕ_2 , dV/V – доля объема материала с ориентацией $g(\phi_1, \Phi, \phi_2)$, $f(g)$ – функция распределения ориентаций (ФРО).

$$\bar{S}_{ijkl} = \int S_{ijkl}(g) f(g) dg, \quad (2)$$

где S_{ijkl} , \bar{S}_{ijkl} – тензоры упругих податливостей монокристалла и текстурованного образца соответственно.

Экспериментальная часть

Анализ ППФ позволил утверждать, что при шахматной стратегии формируется кристаллографическая текстура $\{100\}\langle 110 \rangle$ – текстура кристаллизации подобная текстуре литья. При диагональной штриховке наряду с текстурой кристаллизации формируется отдельные хаотично разбросанные пики, что указывает на протекание процесса рекристаллизации и, соответственно, росту зерна (рис. 3).

На картах ориентаций образца изготовленного по СЛС технологии можно выделить зоны с зернами кристаллизации и рекристаллизации (рис. 4). Зона кристаллизации характеризуется высокой долей малоугловых границ (границы красного цвета) вытянутостью формы зерен. На ППФ наблюдается текстура близкая к той, что зафиксирована при рентгеновской съемке текстуры $\{100\}\langle 110 \rangle$. А в зоне частичной рекристаллизации зерна более равноосные и с малой долей малоугловых границ. На ППФ наряду с максимумами текстуры $\{100\}\langle 110 \rangle$ наблюдаются отдельные точечные максимумы хаотичной ориентации.

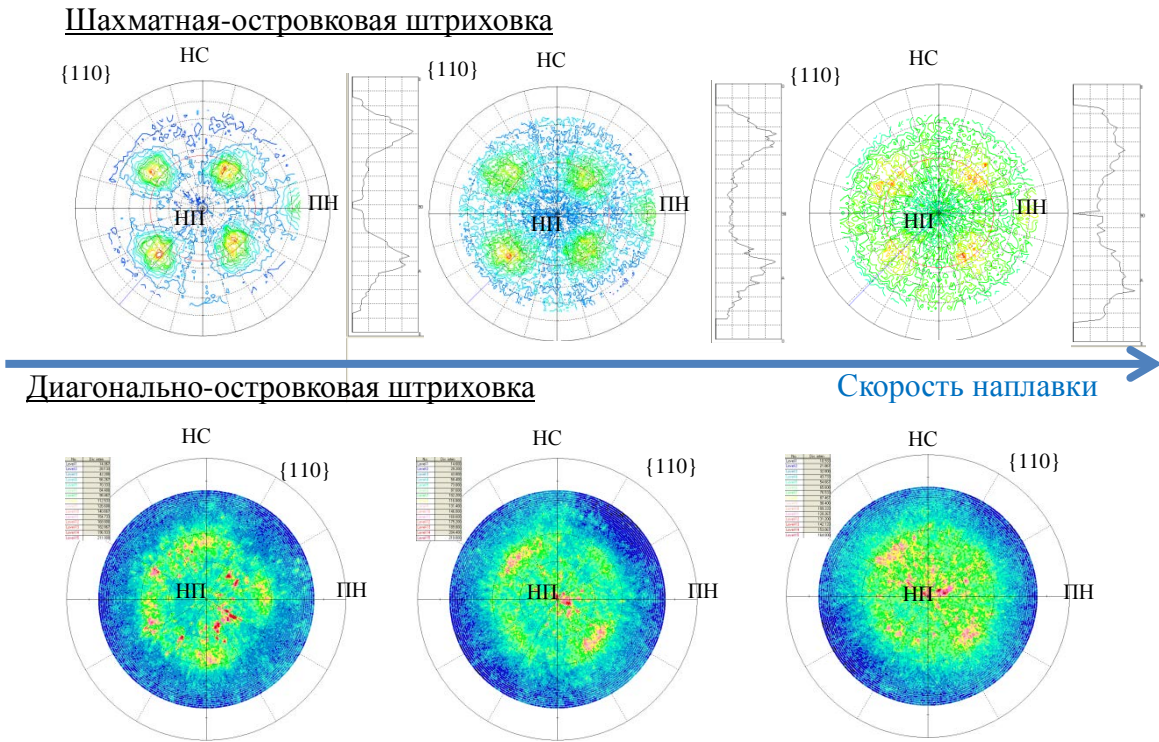


Рис. 3 – ППФ {110} для различных стратегий и скоростей сканирования лазерного луча

На основании выявленных особенностей зерен первичной кристаллизации и рекристаллизации можно количественно оценить степень рекристаллизации. Для этого нужно рассчитать площадь зерен с ориентацией близкой к $\langle 100 \rangle$ ($S_{\langle 100 \rangle}$), поскольку именно она является маркером зерен первичной кристаллизации, и соотнести с площадью микрофотографии ($S_{\text{полн}}$):

$$R_{\text{рекр}} = \frac{S_{\text{полн}} - S_{\langle 100 \rangle}}{S_{\text{полн}}},$$

где $R_{\text{рекр}}$ – степень рекристаллизации.

Связь остроты текстуры с уровнем анизотропии свойств никелевых сплавов можно показать на примере двух структурных состояний: первичной кристаллизации и полной рекристаллизации. Представлены карты распределения ориентаций (EBSD) для двух таких состояний и рассчитанные по ним распределения модуля упругости в различных направлениях, построенные на стереографической проекции (рис. 4). Для

ППФ $\{100\}$ в случае первичной кристаллизации характеризуется острой текстурой, максимальная полюсная плотность равна 7, в то время как текстура рекристаллизации более размытая и с низким уровнем полюсной плотности – 1,7. Для количественного описания уровня анизотропии свойств введем коэффициент отношения максимального модуля упругости к минимальному. Для образца с острой текстурой он равен 1,5, а для рекристаллизованного состояния 1,1. Тем самым явно показана связь уровня анизотропии модуля упругости с остротой кристаллографической текстуры и структурным состоянием. В рекристаллизованной структуре зерен анизотропия падает. Также необходимо отметить распределение модуля юнга в плоскости образца. В направлении сканирования ($\pm 45^\circ$) модуль упругости самый низкий. Максимумы модуля упругости по ориентации совпадают с текстурными максимумами $\{111\}$, а минимумы с текстурными максимумами $\{100\}$.

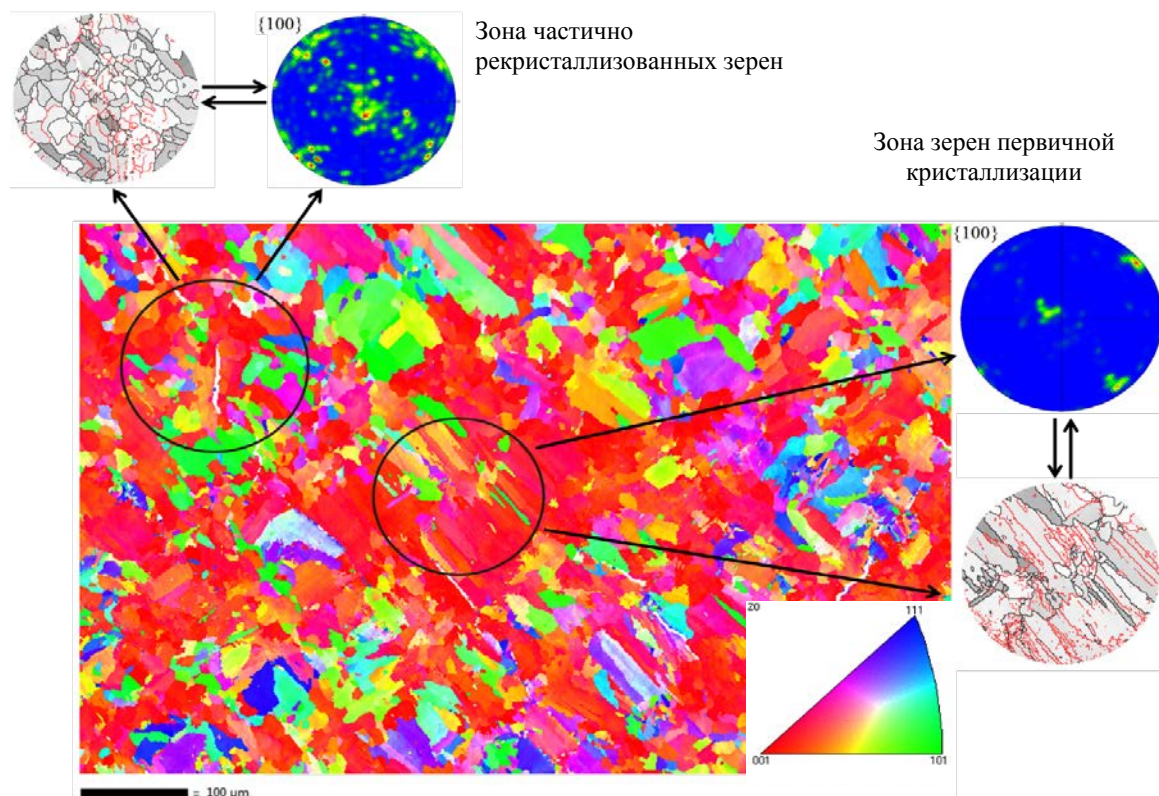


Рис. 4 – Карта распределения ориентаций в шлифе, с отмеченными характерными зонами первичной кристаллизации и частичной рекристаллизации

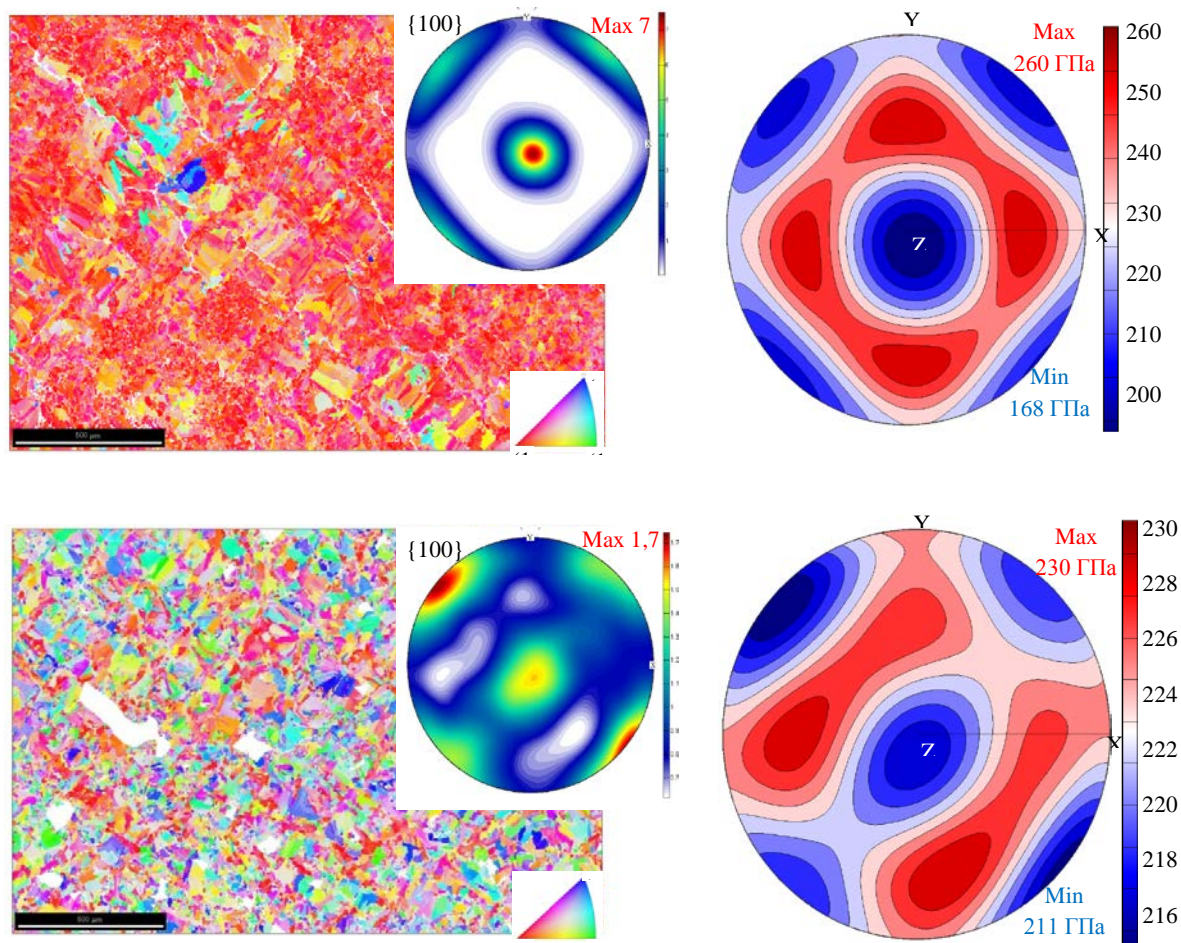


Рис. 5 – Карты распределения ориентаций (EBSD) для образцов со структурой зерен первичной кристаллизации и полной рекристаллизации. Для этих состояний ППФ $\{100\}$ и распределение модуля упругости

Для выявления влияния отжига на структуру материала после СЛС проанализированы EBSD карты образцов с диагонально-островковой штриховкой и по различным скоростям прохождения лазера. Отжиг активизирует процесс рекристаллизации, что можно видеть на графиках зависимости степени рекристаллизации до и после термообработки от скорости штриховки (рис. 5, а). Выявлено, что количество трещин уменьшается с увеличением скорости сканирования и степени рекристаллизации (рис. 6). Этот факт позволяет утверждать, что процесс образования трещин и процесс рекристаллизации являются конкурирующими. В результате охлаждения кристаллическая структура имеет большое количество дефектов, что в одном случае приводит к

снятию повышенных напряжений за счет образования трещин, а в другом за счет рекристаллизации.

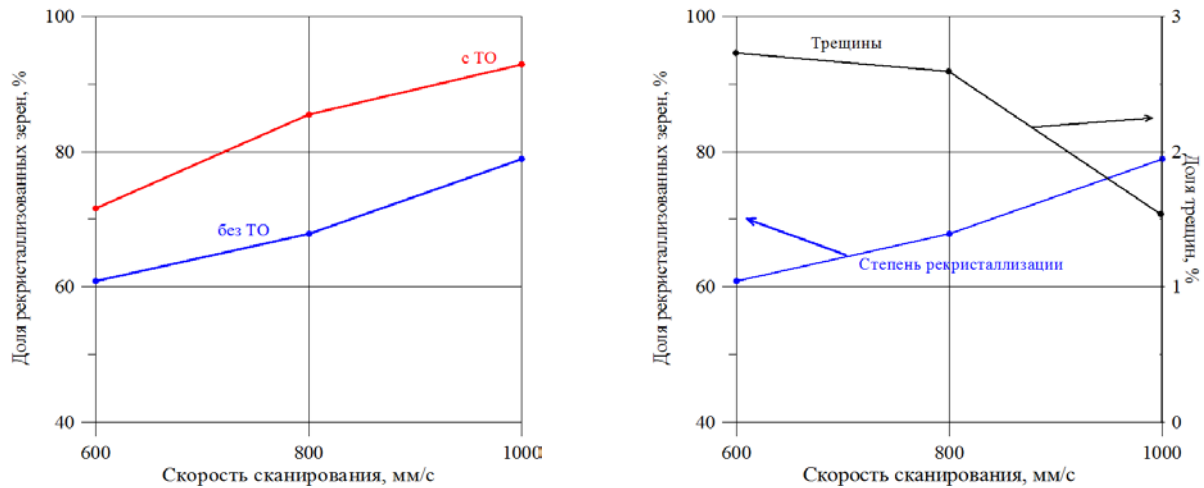


Рис. 6 – Зависимость степени рекристаллизации, термообработки и количества трещин от скорости штриховки

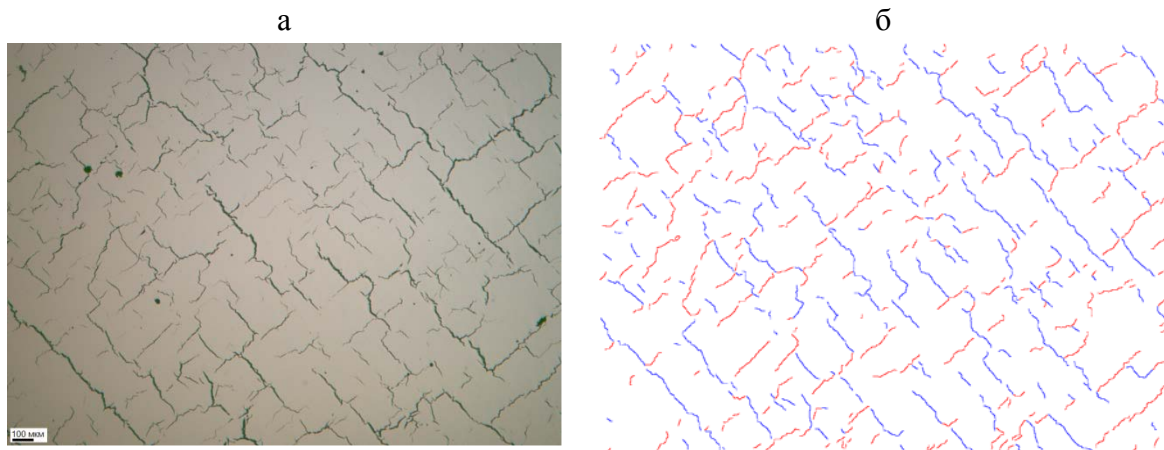


Рис. 7. – Металлографический шлифы (а) и скелетизованное изображение (б) (в сечении X-Y) трещин с разделением по ориентациям. Красным цветом отмечены трещины с углом от 0° до 90° , а синим цветом с углом от -90° до 0°

На рис. 8 представлены распределения по ориентации трещин для выбранных образцов. Видно, что выделяются два явных максимума для направлений близких -45 и 45 градусам. Такое распределение трещин является характерным для всех исследуемых образцов. Доля трещин с ориентацией меньше нуля и больше нуля близка к 50 % (52,7%/47,3%). Такое распределение указывает на то, что трещины образуются как вдоль

направления сканирования, так и поперек в равных долях. Расстояние между трещинами близко к размеру трека. Подобный характер распределения трещин свойственен и для других энергетических и скоростных режимов сканирования (см. табл. 1).



Рис. 8 – Распределение трещин по их ориентации в плоскости шлифа.

Таблица 1

Доля трещин вдоль и поперек трека для разных условий сканирования

Мощность, Вт	Скорость, мм/с	Удельная мощность, Вт/мм ²	Отношение долей трещин вдоль и поперек трека
170	1000	85	52% / 48%
180	600	150	53% / 47%
190	1000	95	48% / 52%
200	1000	100	50% / 50%

Металлографическое изображение шлифа в высотном направлении значительно отличается от поперечного направления (см. рис. 9). В высотном направлении трещины образуются в направлении параллельном направлению построения. Длина трещин превышает толщину слоя наплавки в 1,5–2 раза.

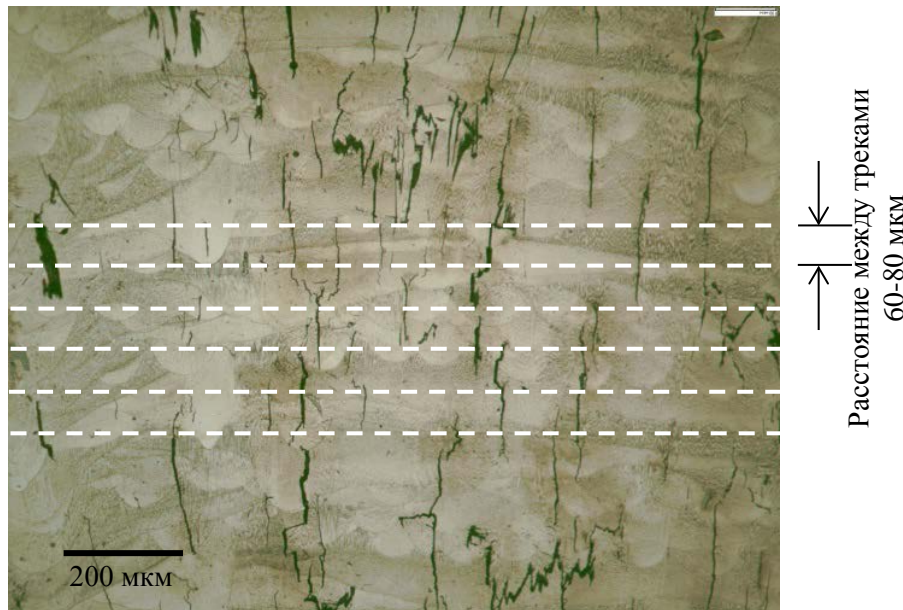


Рис. 9 – Металлографический шлиф в высотном направлении (X-Z).
Расстояние между пунктирами – это расстояние между треками

Причины образования трещин

Направления главных осей напряжений, перпендикулярных друг другу и лежащих в плоскости поверхности, совпадают с направлением сканирования (-45° и $+45^\circ$ относительно ребра куба в плоскости построения). То есть образование трещин вдоль и поперек движения лазера можно отнести к действию остаточных напряжений и их перераспределению. Значения остаточных напряжений, направленных вдоль и поперек направления сканирования растягивающие, то есть увеличивают склонность материала к раскрытию трещин (см. табл. 2).

Оценка остаточных напряжений произведена также в плоскости X-Z. Оси главных остаточных напряжений направлены вдоль высотного направления и поперек него. Высокий уровень остаточных напряжений выявлен в направлении поперек высотного направления. Такая картина распределения растягивающих остаточных напряжений полностью соответствует характеру распределения трещин при металлографическом исследовании.

Согласно данным исследования кристаллографической текстуры [11-13] для исследованных образцов и сопоставлению их с металлографическими изображениями, трещины появляются в плоскостях {100}, которые обладают самым низким уровнем модуля упругости. Кристаллографическая решетка никеля обладает высокой анизотропией упругих свойств и разница для направлений с наибольшим значением модуля упругости <111> и наименьшим <100> может отличаться более чем в два раза.

Таблица 2

Значения двух главных нормальных остаточных напряжений и угол разворота (ϕ) осей главных напряжений σ_1 и σ_2

Мощность, Вт	Скорость, мм/с	Удельная мощность, Вт/мм ²	σ_1 , МПа	σ_2 , МПа	ϕ , град	Плоскость измерения
160	1000	80	451,5	166,3	-42,75	X-Y
180	600	150	252,5	448,5	-42,2	
180	1000	90	338,5	515,6	38,38	
200	1000	100	219,3	491,4	-40,37	
160	1000	80	190	590	-3,73	X-Z
180	1000	90	123,8	442,1	11,6	
200	1000	100	-138	543,4	-5,78	

Термические напряжения напрямую зависят от модуля упругости:

$$\sigma = -E \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (3)$$

где E – модуль упругости, α – коэффициент линейного термического расширения, ΔT – градиент температуры. Тем самым выделим две возможные причины образования горячих трещин: склонность определенных кристаллографических плоскостей к трещинообразованию; неоднородность градиента температуры, за счет локального воздействия лазерного луча на материал. Коэффициент линейного термического расширения также зависит от температуры и не явно связан с градиентом температуры.

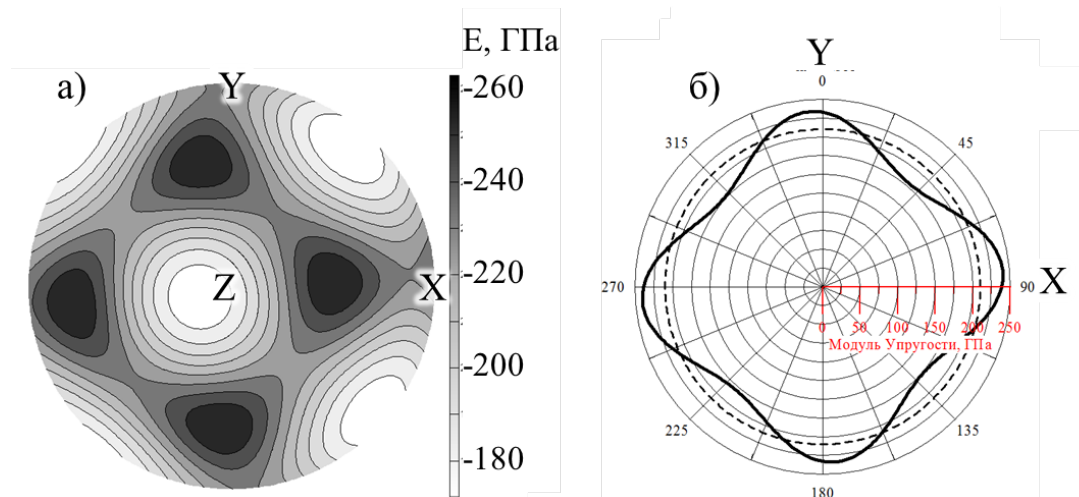


Рис. 10 – а) Распределения модуля Юнга на стереографической проекции в пространстве образца; б) Азимутально-ориентационная зависимость модуля Юнга (Е) в плоскости построения образца X-Y. Сплошной линией показана анизотропия Е для образца 180-600, пунктирной линией показано случай бестекстурного образца

Чем выше модуль упругости, тем выше напряжения при температуре при прочих равных α и ΔT . На рисунке 6 показано распределения модуля упругости в пространстве образца и в плоскости построения. Минимальные значения модуля Юнга в направлении вдоль и поперек трека (-45° и 45°).

Значит образование трещин в плоскостях $\{100\}$ с наименьшим значением модуля упругости связано с анизотропией упругих свойств. Система при кристаллизации стремится релаксировать термические напряжения за счет более низкого уровня модуля упругости.

Основной причиной образования трещин является градиент температуры. Поскольку теплоотвод от трека происходит по самой протяженной его части вдоль трека и поперек него, то именно в этих направлениях будет самый высокий градиент температуры, а значит и уровень термических напряжений.

Заключение

Проведена комплексная работа по исследованию формирования кристаллографической текстуры и остаточных напряжений в никелевом сплаве при СЛС. При первичной кристаллизации формируется кристаллографическая текстура подобная текстуре литья $\{100\}\langle 001\rangle$. Обнаружено протекание рекристаллизации в процессе построения образца по диагонально-островковой стратегии. При увеличении скорости сканирования лазера наблюдается увеличение количества рекристаллизованных зерен и уменьшение доли трещин. При отжиге процесс рекристаллизации усугубляется вплоть до формирования полностью равноосной зеренной структуры. Предложен способ оценки степени рекристаллизации и уровня анизотропии упругих свойств. Процессы образования трещин и рекристаллизации являются конкурентными, при увеличении степени рекристаллизации уменьшается доля трещин. Количество трещин падает с увеличением доли рекристаллизации. Для корректного количественного анализа трещин предложена методика расчета величины линейной плотности трещин. Выявлена сетчатая структура трещин, которая является характерной для диагонально-островковой стратегии наплавки. Трещины образуются вдоль и поперек треков в равных долях. Трещины вдоль трека образуются в результате наибольшего температурного градиента в этом направлении, а поперечные трещины образуются за счет перераспределения растягивающих остаточных напряжений в результате раскрытия трещин вдоль трека. Формирование кристаллографической текстуры происходит таким образом, чтобы уменьшить термические напряжения путем расположения кристаллографических плоскостей $\{100\}$ с наименьшим модулем упругости вдоль направлений с максимальным термическим градиентом.

Литература

1. Медведев П.Н., Гуляев А.И. Анализ пространственного распределения трещин в жаропрочном никелевом сплаве, изготовленном по технологии СЛС/ Авиационные материалы и технологии, 2020, 1(58), С. 12–18.
2. Медведев П.Н., Тренингов И.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Формирование кристаллографической текстуры и структуры жаропрочных никелевых сплавов в процессе слс// В сборнике докладов III Международной конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», 2017. С.12.
3. Тренингов И.А., Филонова Е.В., Медведев П.Н., Лукина Е.А. Закономерности формирования текстуры и микроструктуры в жаропрочном никелевом сплаве в процессе селективного лазерного сплавления// Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 29.07.2019) 2018. №1-2 (29). Ст. 10–18.
4. Тренингов И.А., Филонова Е.В., Медведев П.Н., Лукина Е.А. Исследование кристаллографической текстуры в жаропрочном никелевом сплаве после селективного лазерного сплавления и термической обработки// Материаловедение и термическая обработка металлов, 2019, №2 (764), С. 65–68.
5. Mainprice D., Heilscher R., Schaeben H. Calculating anisotropic physical properties from texture data using the MTEX open source package// Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Microstructure, Mechanics and Anisotropy. Geological Society, London, Special Publications, 360, 175-192, 2011.
6. Donachie M.J, Donachie S.J. Superalloys: A Technical Guide: ASM International, 2002.

УДК 543.42

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СПЛАВОВ В ЛИТЕЙНОМ И АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Р.М. Дворецков¹, к.х.н.; Ф.Н. Карачевцев¹, к.х.н.; С.Г. Ерошкин¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Рассмотрены вопросы определения химического состава авиационных сплавов на различных этапах литейного и аддитивного производства. Приведен обзор существующей системы аналитического контроля лаборатории Испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, где проводится определение элементного состава шихтовых материалов, литой заготовки, металлопорошковых композиций, полуфабрикатов и готовых изделий. Аналитический контроль выполнен на разных этапах аддитивного производства при изготовлении синтезированных деталей из жаропрочных никелевых сплавов.

Ключевые слова:

авиационные сплавы, искровая атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, масс-спектрометрия, искровая оптико-эмиссионная спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, стандартные образцы, аддитивные технологии, аналитический контроль

Введение

В настоящее время основными методами изготовления сложнопрофильных деталей и изделий для газотурбинных двигателей, работающих при высоких нагрузках и температурах, являются литье и обработка металлов давлением. При этом разработке материалов для авиации и космонавтики, а также усовершенствованию технологий их производства в нашей стране всегда придавалось большое значение [1]. Одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли являются аддитивные технологии [2].

При применении классических методов изготовления сложнопрофильных изделий коэффициент используемого материала (КИМ) в несколько раз меньше, чем при использовании аддитивных технологий. Это обусловлено тем, что существенное количество материала при выплавке и механической обработке не всегда может быть вовлечено в цикл переработки.

Применение аддитивных технологий способствует существенному увеличению КИМ, сокращению продолжительности всего технологического процесса и уменьшению финансовых затрат [3, 4]. Кроме того, аддитивные технологии, в отличие от классических методов, позволяют изготавливать детали более сложной геометрической формы [5–7].

Наиболее высокого уровня механических свойств деталей и заготовок деталей, получаемых методом аддитивных технологий, удастся достичь благодаря организации сквозного производственного цикла, который помогает осуществлять контроль за получением изделия на каждом этапе производства [8–10].

Изготовление изделий с использованием аддитивных технологий (рис. 1) включает следующие технологические этапы производства:

– подготовка шихтовых материалов;

- выплавка литых прутковых заготовок;
- распыление расплава потоком инертного газа (атомизация);
- газодинамическая сепарация и рассев;
- синтезирование изделия методом селективного лазерного сплавления (СЛС);
- газоизостатическое прессование (ГИП) и термическая обработка (ТО);
- постобработка (электрохимическая полировка, механическая обработка и др.).



Рис. 1 – Схема изготовления изделий с использованием аддитивных технологий

При этом для каждого полуфабриката, получаемого на соответствующем этапе аддитивного производства, и для готового изделия, как правило, техническими условиями регламентируются требования по химическому составу, структуре и свойствам. Таким образом, одним из важнейших критериев качества получаемого изделия является соответствие химического состава заданным требованиям. На рис. 2 показаны материалы, подвергаемые аналитическому контролю.

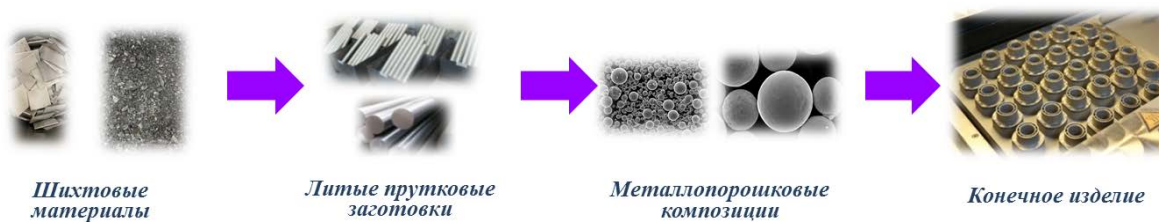


Рис. 2 – Схема контроля химического состава полуфабрикатов полученных в процессе изготовления изделий методом аддитивных технологий

Современные металлические материалы, которые используются для изготовления порошков и последующего синтеза деталей различных авиационных конструкций [11, 12], представляют собой сложнолегированные системы. Основа из никеля, кобальта, алюминия или титана может также содержать одновременно до 10-15 других химических элементов – это легирующие элементы (от 1 до $n \cdot 10$ % масс.); микролегирующие добавки и примеси (от 0,1 до 0,001 % масс.); «вредные» микропримеси (менее 0,001 % масс.); газообразующие примеси – O, N, S (менее 0,25 % масс.). Содержание всех этих элементов необходимо контролировать т.к. даже незначительные отклонения от установленных диапазонов могут отрицательно сказываться на комплексе механических свойств конечного изделия.

Возможными причинами необходимости контроля химического состава на разных этапах производства являются: ликвация и угар элементов при выплавке полуфабрикатов; нарушение технологии (изменение режима проведения процесса); загрязнение металлопорошковой композиции (МПК) при смешивании разных партий, фракций и т. д.; изменение количества газообразующих примесей из-за неправильного хранения порошка.

Для точного и оперативного определения одновременно сразу нескольких элементов в металлургических объектах используются следующие спектральные методы: атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия и др. Однако

применение только одного метода анализа не может обеспечить высокоточного определения всех групп элементов в материале на всех этапах производства. Кроме того, на каждый метод нужны регламентированные процедуры пробоподготовки и непосредственно анализа, обеспечивающие требуемые метрологические характеристики [13, 14].

Поэтому одно из условий для широкого внедрения аддитивных технологий при изготовлении изделий из авиационных сплавов – разработка и применение системы аналитического контроля, включающей высокоточные и многоэлементные методы анализа, нормативную базу аттестованных методик и банк стандартных образцов (СО) состава сплавов для контроля правильности анализа.

Целями данной работы являются:

– обзор существующей системы аналитического контроля лаборатории Испытательного центра (ИЦ) НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, где проводится определение элементного состава металлургических материалов на разных стадиях аддитивного производства;

– применение существующей системы аналитического контроля на разных этапах аддитивного производства при изготовлении синтезированных деталей на примере жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС).

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

Материалы и методы

Литые прутковые заготовки для распыления выплавляли в вакуумной плавильной установке с использованием разливки в стальные трубы. Затем из полученных заготовок в атомайзере HERMIGA 10/100 VI распылением получали МПК ЖНС. Экспериментальные партии МПК подвергали газодинамической сепарации с использованием газодинамического классификатора типа LNCST-180A для отделения мелкодисперсной фракции, далее – рассеву на необходимые фракции с помощью ультразвуковой просеивающей герметичной установки UCSV-V600BS. Из металлопорошковой композиции жаропрочных никелевых сплавов изготавливали детали и образцы-свидетели методом послойного лазерного сплавления на установке Concept Laser M2 Cusing.

Для экспериментальных партий никелевых сплавов химический анализ литой заготовки и образцов-свидетелей после СЛС и после ГИП проводили на искровом атомно-эмиссионном спектрометре, а химический анализ МПК, стружки от литой заготовки и образцов-свидетелей выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5100.

Определение массовой доли микропримесей в МПК, стружке от литой заготовки и образцов-свидетелей экспериментальных партий указанных сплавов проводили на масс-спектрометре iCAP Q, а массовой доли азота, кислорода, серы и углерода в литой заготовке, МПК и образцах-свидетелях экспериментальных партий никелевых сплавов – на газоанализаторах LECO TC600 и LECO CS600 соответственно.

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

Обзор системы аналитического контроля на разных этапах производства

Шихтовые материалы

Для всех шихтовых материалов («чистых» металлов и лигатур), поступающих в производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, проводится входной контроль химического состава. Это особенно важно для никеля, являющегося основой ЖНС. При анализе никеля необходимо определять большое количество примесей, которые даже в микроколичествах оказывают негативное влияние на свойства выпускаемых материалов.

Анализ никеля и никелевых сплавов на микропримеси проводится методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) по методике [16], разработанной в лаборатории Испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (МИ 1.2.052–2013 «Методика измерений массовой доли вредных примесей (P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb и Bi) в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»). Анализ других шихтовых материалов (Cr, Fe, Mo, W, Nb и Al) выполняли методом масс-спектрометрии с использованием соответствующих ГОСТ.

Анализ газообразующих примесей в никеле и других шихтовых материалах, полуфабрикатах на всех стадиях аддитивного производства проводят с помощью газоанализаторов: кислорода и азота – по ГОСТ 17745–90, углерода – по ГОСТ 24018.7–91 и серы – по ГОСТ 24018.8–91.

Использование данных методов в сочетании с нормативной документацией позволяет определять примесные элементы и газовые примеси в никеле и шихтовых материалах на требуемых уровнях концентраций.

Литые прутковые заготовки

Одним из обязательных условий для получения необходимого уровня механических и физических свойств никелевых сплавов является соответствие концентраций основных легирующих элементов заданному химическому составу сплава. Для стабилизации химического состава металла по ходу выплавки проводят отбор проб для проведения химического анализа состава металла. В случае несоответствия заданному химическому составу дошихтовывают расплав до оптимальных концентраций.

В этом случае требуются методы анализа, позволяющие произвести определение химического состава пробы максимально оперативно и с высокой точностью. Наиболее экспрессными методами для анализа твердого металлургического сырья являются атомно-эмиссионная (или оптико-эмиссионная) спектрометрия с искровым способом возбуждения (искровая АЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

В Испытательном центре НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны МИ 1.2.061–2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа» и МИ 1.2.071–2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа», которые предполагают градуировку спектрометров по комплектам СО состава соответствующих марок ЖНС и позволяют проводить определение легирующих элементов и некоторых примесей в твердых образцах в диапазоне от 0,01 до нескольких десятков % (по массе), при этом указанные методы не охватывают газообразующие примеси и низкие содержания таких элементов, как P, Si, В, РЗМ и др., в никелевой матрице.

Использование данных методов в сочетании с нормативной документацией позволяет получать точные данные о содержании

элементов в твердых образцах при наличии соответствующих СО состава сплавов. В случае отсутствия образцов нужной марки сплава используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) и соответствующие методики анализа.

Металлопорошковая композиция

После получения из литых заготовок МПК методом «атомизации» проводят газодинамическую сепарацию и рассев порошка на фракции, а затем в обязательном порядке выполняют химический анализ годных фракций МПК [17, 18].

Анализ растворов проводят методом АЭС ИСП. Комплекс методик для данной технологии позволяет определять легирующие элементы и примеси от 0,0001 до нескольких десятков % (по массе) в никелевых сплавах, но не охватывает газообразующие примеси и низкие содержания таких элементов, как Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb и Bi, которые при необходимости определяются методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП).Metalloporoshkovyye kompozitsii rastvorayut v smesi kislot, pri etom slozhnolegirovannyye сплавы растворяют в автоклавах в микроволновых системах для исключения потери вещества, летучих соединений элементов, а также сокращения продолжительности пробоподготовки и вредных выбросов. В методиках анализа для плазменных методов учтены особенности растворения разных групп элементов (см. таблица 1).

Вследствие большой площади поверхности порошки более подвержены окислению, чем литые заготовки, поэтому в различных фракциях МПК необходимо обязательно контролировать содержание газовых примесей.

Таблица 1

Особенности растворения авиационных сплавов на разных основах
при определении групп элементов

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

Синтезированная деталь

Технология СЛС применяется для получения деталей особо сложной формы и позволяет изготавливать их с высокой геометрической точностью при минимально необходимой финишной обработке [19, 20]. Таким образом, при контроле химического состава требуется исключить отбор стружки непосредственно от синтезированных деталей, т. е. готового изделия. При этом для деталей сложной формы затруднительно использовать неразрушающие методы анализа (например, рентгенофлуоресцентную спектрометрию), так как конструкция современных промышленных спектрометров не позволяет их применять. Поэтому одновременно с синтезированием детали изготавливают образцы-

свидетели из той же самой МПК, для которых по завершении всех технологических операций и проводят определение химического состава.

После СЛС синтезированные детали и образцы-свидетели подвергаются ГИП и дальнейшей ТО.

Важным параметром СЛС является применяемая в процессе выращивания защитная газовая среда – азот или аргон. Проведенные исследования показали, что высокохромистые материалы в процессе лазерного плавления способны химически взаимодействовать с защитной средой азота, что может увеличивать его содержание в сплаве, меняя химический и фазовый составы и, как следствие, свойства материала.

Контроль содержания азота и других газообразующих примесей в образцах-свидетелях проводят с помощью газоанализаторов. Анализ стружки от образцов-свидетелей, как правило, осуществляют с использованием АЭС ИСП, поскольку данный метод позволяет проводить одновременное определение легирующих и примесных элементов.

Обсуждение результатов

Таблица 2

Результаты анализа, полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и газового анализа, никеля марки Н-1у, использованного при выплавке литых заготовок экспериментальных партий ЖНС

Маркировка образца	Содержание элементов, % масс.						
	Co	Mg	Si	P	Fe	Cu	Zn
Ni (Н-1у)	0,05	0,0003	0,0017	0,0008	0,007	0,013	0,0008
ГОСТ 849-2018	Не более						
	≤0,10	≤0,001	≤0,002	≤0,001	≤0,01	≤0,015	≤0,0010

Таблица 2. (Продолжение)

Маркировка образца	Содержание элементов, % масс.							
	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi	C	S
Ni (Н-1у)	0,0005	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0001	0,009	0,0006
ГОСТ 849-2018	Не более							
	≤0,001	≤0,0005	≤0,0005	≤0,0005	≤0,0005	≤0,0003	≤0,01	≤0,001

Таблица 3

Результаты анализа, полученные методом масс-спектрометрии
с индуктивно связанной плазмой и газового анализа, хрома марки Х99Н1,
использованного при выплавке литых заготовок экспериментальных партий ЖНС

Маркировка образца	Содержание элементов, % масс.					
	Si	Al	Fe	P	Cu	As
Cr (Х99Н1)	0,08	0,06	0,33	0,003	0,002	0,003
ГОСТ 5905- 2004	Не более					
	≤0,2	≤0,5	≤0,5	≤0,005	≤0,005	≤0,01

Таблица 3. (Продолжение)

Маркировка образца	Содержание элементов, % масс.							
	Bi	Sb	Zn	Pb	Sn	N	C	S
Cr (Х99Н1)	0,0001	0,001	0,003	0,0002	0,002	0,004	0,006	0,01
ГОСТ 5905- 2004	Не более							
	≤0,0004	≤0,002	≤0,005	≤0,0005	≤0,004	≤0,01	≤0,01	≤0,02

При проведении анализа для контроля правильности использовались зарубежные СО марок IARM190А, BS200 и др. с низким содержанием примесей. По результатам анализа выявлено, что материалы соответствуют ГОСТ и могут быть использованы для выплавки заготовок (см. табл. 2 и 3).

Таблица 4

Результаты экспресс анализа литых заготовок ЖС6К и ВЖ159
во время выплавки методом И АЭС

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %											
	Co	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	W	Si	Fe	Mn	P	Zr
ЖС6К*	4,59	10,58	5,48	3,89	-	2,62	5,26	0,013	0,024	0,0018	0,0011	0,019
ВЖ159**	-	28,51	1,19	7,35	2,82	-	-	0,026	0,13	0,011	0,056	-

* Анализ проводился с использованием комплекта СО сплава ЖС6К.
** Анализ проводился без СО по заводской градуировке спектрометра.

Таблица 5

Результаты химического анализа литых заготовок ЖС6К и ВЖ159
после выплавки методом АЭС ИСП

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %											
	Co	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	W	Si	Fe	Mn	P	Zr
ЖС6К	4,40	10,33	5,66	3,97	-	2,74	5,02	0,011	0,022	0,0021	0,0012	0,023
ВЖ159	-	26,46	1,43	7,35	3,17	-	-	0,044	0,034	0,0041	0,013	-

Результаты анализа по легирующим элементам образцов сплава ЖС6К выполненные методами И АЭС и АЭС ИСП не имеют существенных различий между собой и достаточно близки к значениям шихтового расчета (см. табл. 4 и 5). Благодаря использованию градуировки по комплекту СО ЖС6К, соответствующих марке исследуемого сплава, анализ сплавов ЖС6К проводят максимально оперативно при удовлетворительной точности анализа.

Результаты по сплаву ВЖ159, полученные разными методами существенно отличаются по некоторым элементам, вследствие того, что заводская градуировка спектрометра построена по СО зарубежных никелевых сплавов, которые отличаются набором легирующих элементов. Для обеспечения высокой точности экспресс-анализа литой заготовки сплава ВЖ159 методом И АЭС необходимы монолитные СО сплава ВЖ159.

При проведении анализа сплавов ЖС6К и ВЖ159 методами МС ИСП (табл. 6) и АЭС ИСП (табл. 7) для контроля правильности использовались СО марок: BS800, IZM187, 24XWASP3, H15в и др., которые близки по составу к исследуемым сплавам. Для данных методов (АЭС ИСП и МС ИСП) это допустимо, благодаря широкому линейному диапазону зависимости интенсивности спектральных линий элементов от их концентраций. Таким образом, стандартные образцы непосредственно МПК изготавливать для данных марок сплавов нецелесообразно.

Таблица 6

Результаты химического анализа литых заготовок ЖС6К и ВЖ159
после выплавки методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %						
	Cu	Zn	As	Se	Ag	Sn	Sb
ЖС6К	0,004	0,0004	0,0005	0,0003	0,00002	0,00003	0,00001
ВЖ159	0,001	0,0002	0,0008	0,0001	-	-	0,00001

Таблица 6. (Продолжение)

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %					
	Pb	Bi	Ce	Mg	Y	La
ЖС6К	0,00002	0,000003	0,004	-	-	-
ВЖ159	0,00002	0,000002	-	0,0004	0,0002	0,008

Таблица 7

Результаты химического анализа МПК жаропрочных никелевых сплавов ЖС6К
и ВЖ159 методом АЭС ИСП

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %												
	Co	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	W	Si	Fe	Mn	P	Zr	B
ЖС6К	4,44	10,29	5,71	4,01	-	2,77	5,07	0,012	0,022	0,0020	0,0010	0,022	0,013
ВЖ159	-	26,35	1,45	7,42	3,12	-	-	0,045	0,037	0,0045	0,012	-	0,0040

Результаты анализа литой заготовки и МПК сплавов ЖС6К и ВЖ159, как по основным легирующим элементам, так и по примесям не имеют существенных различий. Исследование химического состава не выявило тенденции к изменению содержания таких склонных к «угару» элементов, как хром и алюминий, таким образом, наполнение плавильной камеры аргоном при изготовлении литой заготовки, а также распылительной камеры в процессе «атомизации» позволяет избежать испарения элементов и обеспечить стабильный химический состав по основным легирующим элементам.

При исследовании химического состава МПК методом АЭС ИСП некоторых других марок ЖНС, в частности ЭП648, было обнаружено существенное увеличение массовой доли бора в материале после «атомизации» по сравнению с литой заготовкой – в среднем в 10 раз. Наконечники для промышленного оборудования, применяемого для распыления расплава потоком инертного газа, изготавливают в т.ч. из нитрида бора – в процессе «атомизации» расплава может происходить эрозия наконечника из-за высокого градиента температур и химической активности расплава, что может приводить к увеличению концентрации бора или азота в МПК по сравнению с литой заготовкой. При этом для сплава ЭП648 увеличение массовой доли азота не было выявлено. На рис. 3 показаны виды наконечника до и после «атомизации».



Рис. 3 – Вид наконечника: а) – до «атомизации», б) – после «атомизации»

В некоторых сплавах содержание этих элементов не регламентируется ТУ, в другие сплавы бор специально вводят как микродобавку для упрочнения границ зерен, однако в больших количествах и бор, и азот могут оказать серьезное негативное влияние на комплекс механических свойств сплава. Поэтому при получении МПК методом «атомизации» важно контролировать содержание бора и азота в конечной продукции, даже если диапазоны этих элементов не регламентируются ТУ.

После получения из литых заготовок сплавов ЖС6К и ВЖ159 МПК (рис. 5) проводили сравнение результатов определения газовых примесей в разных фракциях.

Как можно видеть из табл. 8 и графика на рис. 4, увеличение содержания О и N обусловлено большой суммарной площадью поверхности всех частиц, которая в несколько раз больше чем у литой прутковой заготовки. Это приводит к тому, что на поверхности образуется гораздо большее количество соединений содержащих О и N.

Таблица 8

Результаты определения газовых примесей в разных фракциях опытной партии МПК сплавов ЖС6К и ВЖ159

ЖС6К							
Определяемый элемент	Литая заготовка	МПК, размер частиц				Образец после СЛС из МПК фракции -63+10	Образец после СЛС+ГИП+ТО
		-10	-63 +10	-100 +63	-200 +100		
Кислород	0,0016	0,0102	0,0075	0,0057	0,0055	0,0090	0,0177
Азот	0,0011	0,0015	0,0013	0,0013	0,0014	0,0065	0,0140
Углерод	0,141	0,143	0,142	0,142	0,146	0,148	0,153
Сера	0,0011	0,0017	0,0012	0,0014	0,0020	0,0013	0,0013
ВЖ159							
Определяемый элемент	Литая заготовка	МПК, размер частиц				Образец после СЛС из МПК фракции -63+10	Образец после СЛС+ГИП+ТО
		-10	-63 +10	-100 +63	-200 +100		
Кислород	0,0013	0,0069	0,0048	0,0036	0,0035	0,0068	0,011
Азот	0,0012	0,0025	0,0011	0,0013	0,0011	0,0086	0,016
Углерод	0,060	0,061	0,061	0,061	0,062	0,062	0,065
Сера	0,0052	0,0062	0,0058	0,0063	0,0069	0,0058	0,0066

На рис. 4 представлены результаты определения азота и кислорода в разных фракциях партий МПК сплавов ЖС6К и ВЖ159.

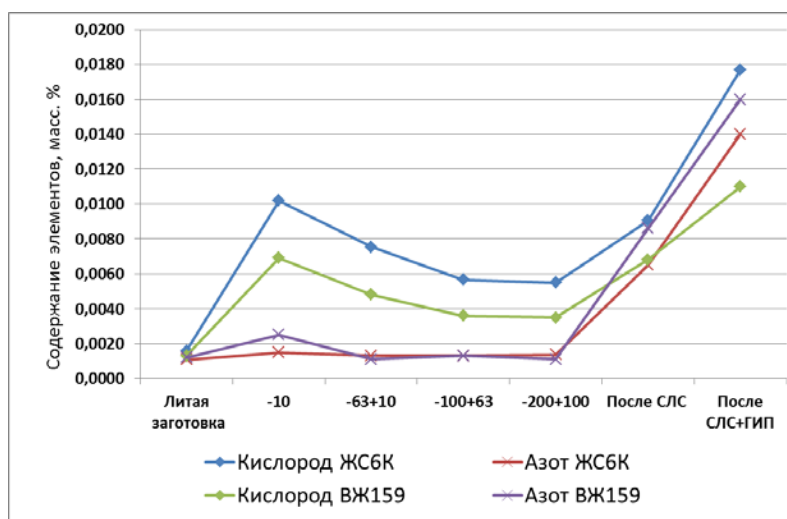


Рис. 4 – Результаты определения азота и кислорода в разных фракциях опытных партий МПК сплавов ЖС6К и ВЖ159

На рис. 5 показано фото опытной партии металлопорошковой композиции сплава ВЖ159.

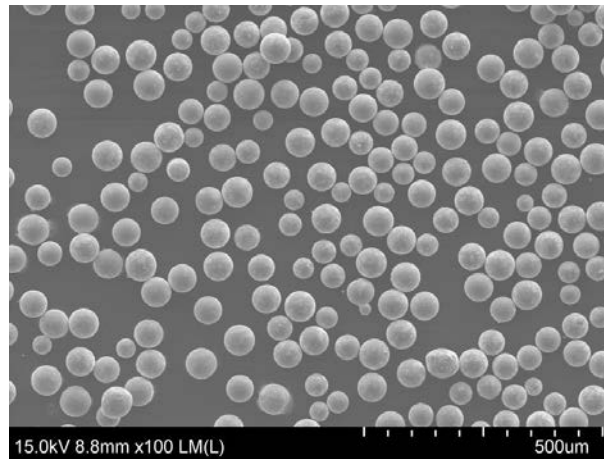


Рис. 5 – Фото опытной партии металлопорошковой композиции сплава ВЖ159

Далее проводили анализ образцов-свидетелей полученных из МПК сплавов ЖС6К и ВЖ159 после СЛС и после СЛС+ГИП+ТО методами рентгенофлуоресцентного анализа (по заводской градуировке) и ИСП АЭС (рис. 6, табл. 9 и 10). В случае ИСП АЭС от образцов отбирали стружку и переводили её в раствор.

Таблица 9

Результаты химического анализа образца-свидетеля, полученного после СЛС МПК сплава ВЖ159 методами РФА и АЭС ИСП

Метод анализа	Содержание элементов, масс. %									
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Si	Fe	Mn	P	B
РФА	61,4	26,5	1,43	7,55	3,16	0,026	0,071	0,020	-	-
АЭС ИСП	60,2	27,0	1,49	7,54	3,21	0,042	0,037	0,005	0,010	0,004

Таблица 10

Результаты химического анализа образца-свидетеля, полученного после СЛС+ГИП+ТО МПК сплава ВЖ159 методами РФА и АЭС ИСП

Метод анализа	Содержание элементов, масс. %									
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Si	Fe	Mn	P	B
РФА	61,7	26,3	1,40	7,54	3,12	0,024	0,070	0,019	-	-
АЭС ИСП	60,5	26,6	1,46	7,48	3,16	0,044	0,034	0,004	0,011	0,004

На рис. 6 представлено фото образцов-свидетелей полученных из МПК сплава ВЖ159 после СЛС и после СЛС+ГИП+ТО.



Рис. 6 – Фото образцов-свидетелей полученных из МПК сплава ВЖ159 после СЛС и после СЛС+ГИП+ТО

Анализ не показал существенных отличий в результатах при определении основных легирующих элементов Cr, Al, Mo, Nb - это объясняется тем, что в рентгенофлуоресцентном методе влияние на интенсивность аналитического сигнала определяемого элемента сопутствующих элементов не такое сильное, как, например, в методе искровой АЭС. Однако при определении низких содержаний элементов необходимо наличие максимально близких по составу к анализируемым пробам используемых для градуировки СО.

Заключения

Показана система аналитического контроля лаборатории Испытательного центра (ИЦ) НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, в которой проводится определение элементного состава металлургических материалов на разных стадиях аддитивного производства. Проведен контроль химического состава на разных этапах аддитивного производства при изготовлении синтезированных деталей из сплавов ЖС6К и ВЖ159. Показано преимущество использования комплектов монолитных стандартных образцов для градуировки искровых спектрометров.

Можно отметить, что при производстве современных материалов и изделий из них методами аддитивных технологий, существенно возрастает роль аналитического контроля по сравнению с традиционными технологиями.

Литература

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies. Rapid prototyping to direct digital manufacturing. New York: Springer, 2009. 459 p.
4. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / под ред. В.Я. Панченко. М.: Физматлит, 2009. 664 с.
5. Тарасова Т.В., Назаров А.П. Исследование процессов модификации поверхностного слоя и изготовления трехмерных машиностроительных деталей посредством селективного лазерного сплавления // Вестник МГТУ «Станкин». 2013. № 2 (25). С. 17–25.
6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
7. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.

8. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.

9. Надеждина М.Е. Прогрессивные технологические процессы организации производства предприятий химической промышленности // Ползуновский альманах. 2020. № 1. С. 55-58.

10. Надеждина М.Е., Бобков В.И. Реализация принципов системного анализа химической технологии при переходе к индустрии 4.0 // В сборнике: Дни студенческой науки. Сборник научных трудов III Международной студенческой конференции. Казань, 2020. С. 366-369.

11. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.

12. Евгенов А.Г., Щербаков С.И., Рогалев А.М. Опробование порошков жаропрочных сплавов ЭП718 и ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» для ремонта деталей ГТД методом лазерной газопорошковой наплавки // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 16–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-16-23.

13. Карпов Ю.А., Филиппов М.Н., Барановская В.Б. Решенные и нерешенные проблемы метрологии химического анализа // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 643–651.

14. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1–2. С. 5–14.

15. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные

материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

16. Алексеев А.В., Якимович П.В., Кваченок И.К. Определение примесей в никеле методом ИСП-МС // Труды ВИАМ. 2020. № 2. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108.

17. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ. 2014. № 5 (86). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.01.2021). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-5-4-4.

18. Шестакова Е.А., Шайхутдинова Е.Ф., Янбаев Р.М. Технологии селективного спекания для авиастроения // Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 21–24.

19. Волосова М.А., Окунькова А.А. Пути оптимизации процесса селективного лазерного плавления при помощи стратегии обработки лазерным лучом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (2). С. 587–591.

20. Лукина Е.А., Филонова Е.В., Тренингов И.А. Микроструктура и преимущественные кристаллографические ориентировки жаропрочного никелевого сплава, синтезированного методом СЛС, в зависимости от энергетического воздействия и термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (46). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-38-44.

УДК 620.178.152

**ОПЕРАТИВНАЯ ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ УПРОЧНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ,
СОВМЕЩЕННЫМ С МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ**

А.Ю. Марченков¹, к.т.н.; В.М. Матюнин¹, д.т.н.;

В.А. Барат¹, д.т.н.; П.В. Волков¹, к.т.н.; Д.А. Жгут¹;

М.П. Петрова¹; Р.Ю. Агафонов^{1,2}, к.т.н.; А.А. Панькина¹

Artem Marchenkov¹, Vyacheslav Matyunin¹, Vera Barat¹, Pavel Volkov¹,

Daria Zhgut¹, Maria Petrova¹, Roman Agafonov^{1,2}, Anastasia Pankina¹

MarchenkovAY@mpei.ru, MatyuninVM@mpei.ru, BaratVA@mpei.ru,

VolkovPV@mpei.ru, ZhgutDA@mpei.ru, PetrovaMP@mpei.ru,

Agafonov1989@gmail.com, PankinaAA@mpei.ru

¹*Национальный исследовательский университет «МЭИ»*

¹*National Research University “MPEI”*

²*АО «Российские космические системы»*

²*JSC “Russian Space Systems”*

Аннотация

Показана возможность совместного эффективного применения методов инструментального индентирования и акустической эмиссии для определения характеристик твердости, трещиностойкости и энергии разрушения упрочненных слоев материалов и покрытий.

Ключевые слова:

индентор, диаграмма вдавливания, инструментальное индентирование, скретч-тестирование, диаграмма царапания, акустическая эмиссия, механические свойства, покрытия

Abstract

The possibility of combined application of instrumented indentation and acoustic emission methods for determining the characteristics of hardness, crack resistance and fracture energy of materials hardened layers and coatings is shown.

Keywords:

indenter, indentation curve, instrumented indentation, scratch test, scratch diagram, acoustic emission, mechanical characteristics, coatings

Продемонстрирована возможность совместного эффективного использования метода инструментального индентирования вдавливанием и царапанием (скретч-тестированием) с методом акустической эмиссии для определения характеристик твердости, трещиностойкости и сопротивления разрушению материалов и покрытий. Показано, что на диаграмме вдавливания индентора выявляются критические точки, соответствующие появлению и развитию трещин, а на диаграмме царапания выявляется критическая точка, соответствующая локальному разрушению материала в вершине наплыва впереди индентора. Появление этих точек подтверждается синхронно увеличением активности сигналов акустической эмиссии. Выполнены эксперименты по испытанию кинетическим индентированием обработанных поверхностных слоев сталей, в том числе с нанесенными упрочняющими покрытиями, совмещенным с методом акустической эмиссии.

Введение

В машиностроении, а также в авиационной и космической промышленности широко применяются упрочняющие и защитные покрытия, получаемые с использованием различных технологий нанесения. Особенности таких покрытий являются их высокая твердость, обеспечивающая стойкость к различным видам механического износа поверхности. С этой же целью используют технологии упрочнения поверхностей конструкционных материалов – термическую, химико-термическую, термомодеформационную и другие виды обработок, после которых на поверхности формируется слой с высокими значениями характеристик твердости и прочности.

В обоих указанных случаях повышение твердости поверхности может приводить к снижению характеристик пластичности, вязкости разрушения и трещиностойкости, что способствует преждевременному разрушению не только тонкого упрочненного слоя или покрытия, но и всего изделия в процессе эксплуатации. Таким образом, для оценки работоспособности такого изделия недостаточно определения твердости поверхностного слоя – требуется также определение характеристик его трещиностойкости. Комплексное определение таких трудносочетаемых характеристик механических свойств упрочненных поверхностных слоев и покрытий позволит обоснованно оценить их эксплуатационные свойства.

Для решения этой задачи необходимо расширять возможности метода индентирования, применяемого сейчас для определения твердости материалов и покрытий. Несмотря на то, что методики для определения характеристик трещиностойкости материалов вдавливанием индентора известны уже более 50 лет (см., например, [1, 2]), они носят, в основном, частный характер и применимы только для определенных типов образующихся при индентировании трещин и для ограниченного перечня хрупких материалов.

Возможности инструментального индентирования, заключающегося в непрерывной регистрации диаграммы деформирования материала, позволяют отследить кинетику внедрения индентора в материал и выявить различные стадии упругопластической деформации, в том числе и процессы трещинообразования и разрушения. В работах [3, 4], а также в более ранних работах авторов настоящей статьи [5, 6] были продемонстрированы возможности выявления моментов образования трещин по диаграммам вдавливания сферического индентора и пирамиды. Также в ряде работ был использован метод акустической эмиссии, который позволял точно зафиксировать момент образования трещины при вдавливании индентора. Для развития существующих методик в настоящей работе проведены исследования по определению физико-механических характеристик покрытий и упрочненных поверхностных слоев материалов инструментальным индентированием при вдавливании и царапании индентором в сочетании с методом акустической эмиссии.

Материалы и методы исследования

Исследования по определению физико-механических характеристик материалов проводили на упрочняющих покрытиях из нитрида титана TiN, нитрида молибдена MoSiN и карбида хрома CrC, нанесенных на подложки из стали 20X13. Также исследовали упрочненные поверхностные слои стали 4ХФМС после упрочняющей химико-термической обработки (металлизация никелем и хромом).

Испытания вдавливанием индентора с регистрацией диаграммы вдавливания проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982, дооснащенной высокоточным датчиком измерения усилия, в режиме сжатия. В качестве индентора использовали четырехгранную пирамиду Виккерса. Скорость нагружения и разгрузки составляла 0,1 мм/мин; максимальную нагрузку вдавливания варьировали в зависимости от

толщины покрытия и обработанного поверхностного слоя. В процессе испытания регистрировали диаграммы вдавливания «нагрузка P – перемещение индентора t » и «нагрузка P – время τ ». Испытания проводили совместно с регистрацией сигналов акустической эмиссии (АЭ). В качестве пьезопреобразователей АЭ использовались датчики GT200 (ООО «ГлобалТест») с резонансной частотой 180 кГц и полосой пропускания 30-300 кГц. В качестве системы сбора данных использовался акустико-эмиссионный комплекс A-Line32D (ООО «Интерюнис-ИТ») с предусилителями ПАЭФ-014, обеспечивающими коэффициент усиления 26 дБ.

Испытания царапанием с регистрацией диаграмм царапания «усилие царапания $P_{ц}$ – длина царапины L » и «усилие царапания $P_{ц}$ – время τ » проводились на приборе-склерометре МЭИ-СА [7]. Царапание проводилось алмазным индентором с радиусом скругления при вершине $R = 0,2$ мм при постоянной заданной глубине, скорость горизонтального перемещения индентора составляла 0,2 мм/с. Процесс испытания царапанием был совмещен с методом акустической эмиссии. Регистрация данных проводилась в течение всего процесса царапания пьезоэлектрическими преобразователями, установленными на боковой поверхности испытуемого шлифа. Диаграммы царапания регистрировались при погружении индентора на глубину 5, 10 и 15 мкм. Для каждой глубины регистрировалось не менее 4–5 диаграмм царапания. Диаграммы царапания включали упругий участок, участок упругопластической деформации с ростом усилия царапания вследствие деформационного упрочнения до $P_{ц(max)}$ и участок спада нагрузки, где происходило локальное разрушение металла в вершине наплыва впереди боковой поверхности индентора.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена диаграмма вдавливания пирамиды в координатах «нагрузка P – время τ » для покрытия из карбида хрома (CrC) толщиной 19 мкм, полученная при синхронной регистрации сигналов акустической эмиссии.

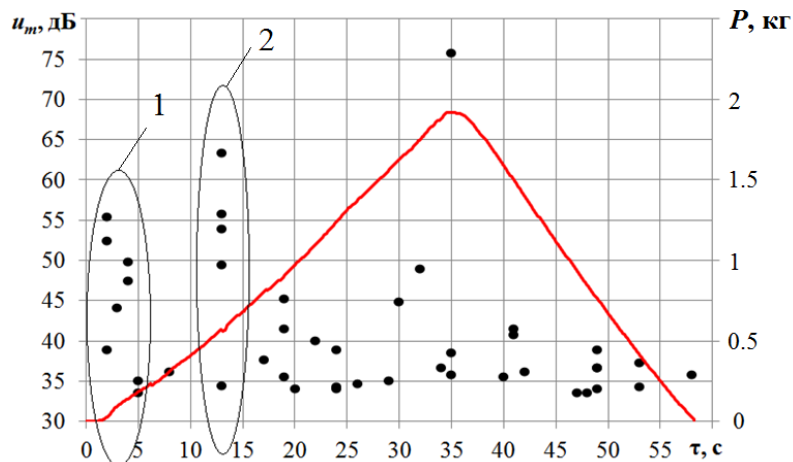


Рис. 1 – Диаграмма вдавливания пирамиды в координатах «нагрузка P – время τ », совмещенная с регистрацией сигналов АЭ (покрытие CrC):
 u_m – амплитуда сигналов АЭ

На диаграмме вдавливания на начальном этапе нагружения происходит заметное увеличение активности импульсов акустической эмиссии (см. поз. 1 на рис. 1), что соответствует переходу от упругой деформации к упругопластической. Такие всплески сигналов акустической эмиссии на начальных стадиях нагружения наблюдались и на других покрытиях, а также при испытании однородных материалов.

При дальнейшем повышении нагрузки вдавливания на диаграмме появляются переломы (микросрывы) нагрузки, сопровождающиеся повышением активности АЭ (см. поз. 2 на рис. 1). Появление таких переломов на диаграмме свидетельствует об образовании трещин в месте контакта индентора с покрытием, вид и протяженность которых зависят от свойств самого покрытия [5, 6]. На рис. 2 в качестве примера представлены

фотографии различных видов трещин, образовавшихся при индентировании покрытий. Радиальные трещины выходят из вершин отпечатков пирамиды, а кольцевые трещины располагаются вокруг отпечатка.

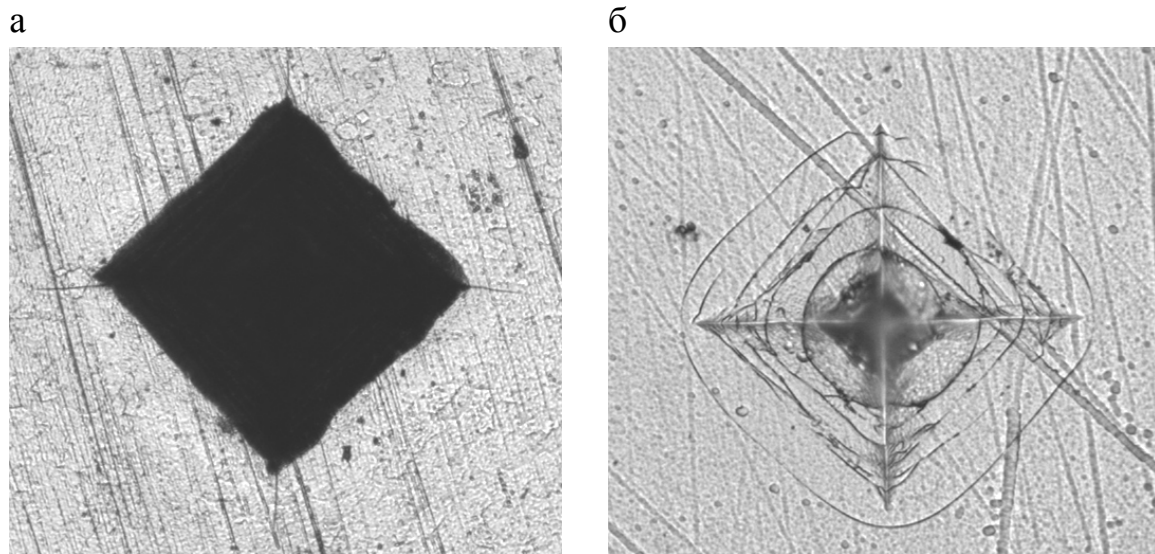


Рис. 2 – Фотографии трещин при индентировании: радиальные трещины на покрытии из CrC (а) и кольцевые трещины на покрытии MoSiN (б)

Образование трещин в момент появления переломов на диаграмме вдавливания было подтверждено экспериментально при анализе отпечатков с использованием оптического микроскопа. Для этого производили серии вдавливаний индентора с различной нагрузкой, останавливая нагружение в моменты до и после образования первого перелома на диаграмме. Для диаграмм, содержащих такие переломы, вокруг отпечатков наблюдались трещины, тогда как для диаграмм без переломов трещин не наблюдалось.

На рис. 3 представлена кинетическая диаграмма вдавливания для упрочняющего покрытия из CrC с двумя переломами на линии нагружения. В увеличенном масштабе эти переломы показаны на отдельных фрагментах этого рисунка.

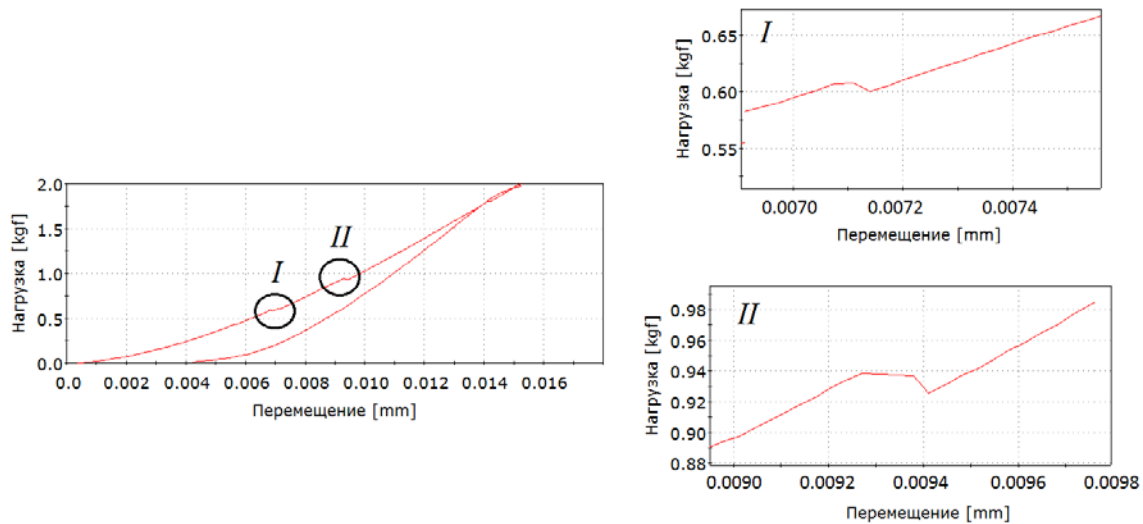


Рис. 3 – Кинетическая диаграмма вдавливания для упрочняющего покрытия из CrC (индентор – пирамида Виккерса)

По диаграммам вдавливания с переломами были рассчитаны энергетические характеристики процесса разрушения. Путем анализа кинетических диаграмм вдавливания и трещинообразования было сделано предположение о том, что абсолютная работа упругопластической деформации, затраченная до первого перелома, характеризует сопротивление образованию первых трещин, а абсолютная работа, затраченная при деформировании между первым и вторым переломами, характеризует сопротивление материала распространению трещин с увеличением их длины. Приращение длин трещин в интервале между первым и вторым переломами было также экспериментально подтверждено.

Значения абсолютной работы оцениваются по площади диаграмм вдавливания, ограниченной линией нагружения до заданной нагрузки (рис. 4). В этом случае абсолютная работа упругопластической деформации, затраченная на зарождение трещин W_3 , определяется по формуле:

$$W_3 = \int_0^{t_1} F dt . \quad (1)$$

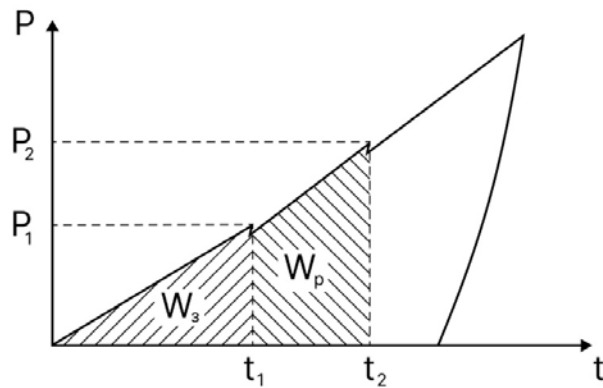


Рис. 4 – Схема определения работы упругопластической деформации, затраченной на зарождение трещин W_3 и распространение трещины W_p по диаграмме вдавливания индентора: P_1 и t_1 – нагрузка и глубина отпечатка, соответствующие первому перелому; P_2 и t_2 – нагрузка и глубина отпечатка, соответствующие второму перелому

Абсолютная работа распространения трещин W_p соответствует площади диаграммы, ограниченной линией нагружения между первым и вторым переломами. Учитывая практическую прямолинейность линии диаграммы на этом участке деформирования, W_p можно приближенно рассчитать по формуле:

$$W_p = \frac{P_1 + P_2}{2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (2)$$

Удельная работа зарождения ω_3 и распространения ω_p трещин оценивалась отношением абсолютной работы к соответствующей площади контакта индентора:

$$\omega_3 = \frac{W_3}{A_1} \text{ и } \omega_p = \frac{W_p}{A_2 - A_1}, \quad (3)$$

где A_1 и A_2 – расчетные площади контакта индентора при глубинах отпечатка t_1 и t_2 .

В таблице 1 представлены значения абсолютной и удельной работ, затраченных на образование и распространение радиальных трещин для трех образцов с покрытиями из CrC.

Таблица 1

Результаты определения удельной работы зарождения ω_z и распространения ω_p трещин для трех образцов с покрытиями из CrC по диаграммам кинетического индентирования

№ образца	F_1 , Н	F_2 , Н	t_1 , мм	t_2 , мм	W_z , Дж	W_p , Дж	ω_z , Дж/мм ²	ω_p , Дж/мм ²
1	7,4	10,3	$5,39 \cdot 10^{-3}$	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$	33,6	27,6
2	10,3	17,2	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$	53,2	29,1
3	5,9	8,8	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	20,3	21,8

Как видно из таблицы 1, образец №2 показал сравнительно более высокие значения ω_z и ω_p по сравнению с другими образцами.

Испытания материалов царапанием позволяют определить сопротивление локальному разрушению и хрупких, и пластичных материалов. На рис. 5 показаны диаграмма царапания, а также активность и амплитуды импульсов АЭ при царапании покрытия из TiN.

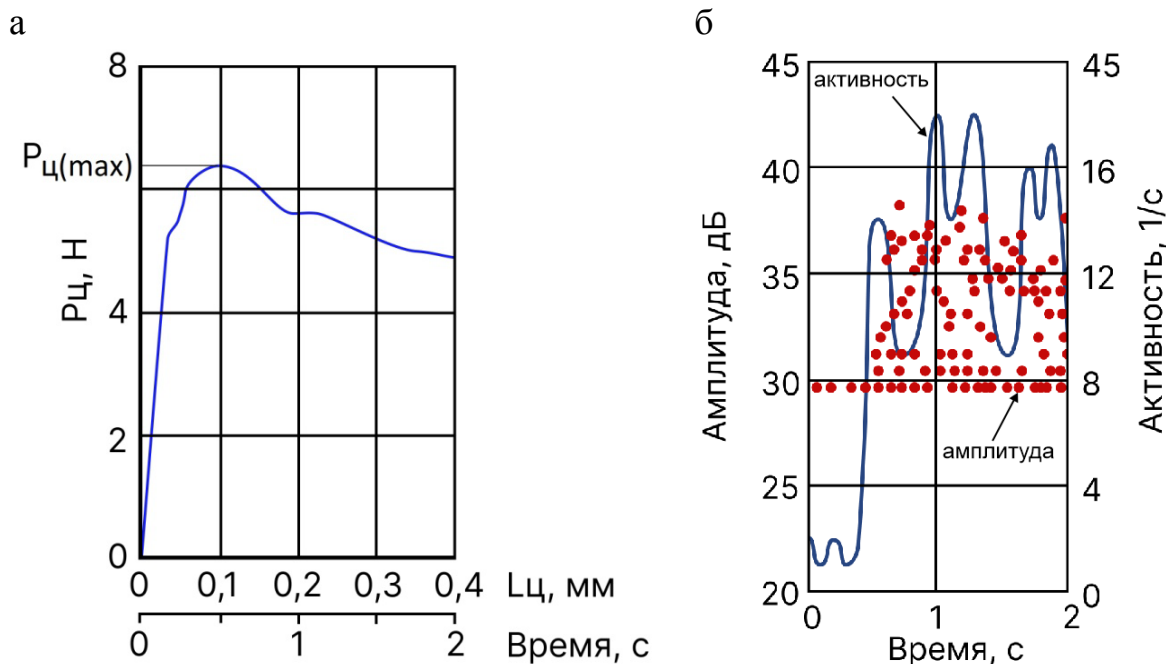


Рис. 5 – Диаграмма царапания (а) и сигналы АЭ (б) для покрытия TiN

Процесс генерации АЭ начинается в зоне упругой деформации при царапании материала, предварительно наклепанного вдавливанием индентора на заданную глубину. При переходе от упругой деформации к

упругопластической активностью импульсов АЭ заметно возрастает, а при достижении максимального значения царапающего усилия $P_{ц(max)}$ – резко повышается в момент локального разрушения материала в вершине наплыва перед индентором. После локального разрушения металла в вершине наплыва активность АЭ снижается. Значения времени, при которых происходит переход упругой деформации в упругопластическую, а затем локальное разрушение, достаточно близки к значениям времени, при которых происходят первое и второе повышения активности импульсов АЭ.

По диаграмме царапания могут быть определены твердость при царапании HGB_t , абсолютная $W_{ц}$ и относительная работа $\omega_{ц}$, затраченные на локальное разрушение материала:

$$HGB_t = \frac{P_{ц(max)}}{F_{бок}}, \quad (4)$$

$$W_{ц} = \int_0^{L_{ц(max)}} P_{ц} dL_{ц}, \quad (5)$$

$$\omega_{ц} = \frac{W_{ц}}{F_{бок}}, \quad (6)$$

где HGB – твердость при царапании сферическим индентором; индекс t – заданная глубина царапины, мкм; $F_{бок}$ – боковая контактная поверхность индентора.

В таблице 2 представлены значения твердости при царапании HGB_t и удельной работы локального разрушения $\omega_{ц}$, определенные для стали 20Х13, покрытия TiN и стали 4ХМФС, упрочненной химико-термической обработкой (ХТО).

Таблица 2

Параметры индентирования, определяемые царапанием различных материалов при разном предварительном заглаблении индентора

Глубина царапины t , мкм	HGB_t		$\omega_{ц}$, Дж/мм ²
	кгс/мм ²	МПа	
Сталь 4ХФМС после ХТО			
5	2069	20297	0,617
10	1862	18267	0,357
15	1645	16134	0,162
Сталь 20Х13			
5	1592	15613	0,147
10	1353	13271	0,051
15	1061	10409	0,016
Покрытие TiN			
5	2865	28104	0,815
10	2501	24535	0,537
15	1751	17174	0,401

Из таблицы 2 видно, что наибольшие значения HGB_t и $\omega_{ц}$ получены для покрытия TiN. Вместе с тем, с увеличением глубины царапины, для всех материалов наблюдается снижение HGB_t и $\omega_{ц}$, что можно объяснить влиянием масштабного фактора. Поэтому для сравнения твердости при царапании и удельной энергии локального разрушения различных материалов, обработанных поверхностей и нанесенных покрытий необходимо испытания проводить одним и тем же индентором при одинаковой глубине царапины.

Заключение

Разработана методика испытаний поверхностных слоев материалов и покрытий кинетическим (инструментальным) индентированием с регистрацией диаграмм вдавливания и царапания, совмещенная с методом акустической эмиссии. Методика позволяет более обоснованно выявлять характерные точки на диаграммах вдавливания и царапания, соответствующие переходу упругой деформации в упругопластическую,

образованию и распространению трещин, локальному разрушению. Предложены формулы для определения по кинетическим диаграммам вдавливания и царапания твердости при царапании, удельной энергии зарождения и распространения трещин. Использование предложенной методики может быть полезно при разработке новых материалов и покрытий для выбора оптимальных составов и режимов технологической обработки. Методика опробована на упрочняющих покрытиях на основе карбида хрома, нитрида титана, а также на упрочненной с помощью ХТО поверхности стали.

Исследование выполнено в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00590, <https://rscf.ru/project/22-19-00590/>.

Литература

1. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation // Journal of American Ceramics Society. 1976. Vol. 58. No. 7-8. pp. 371–372.
2. Дуб С.Н., Майстренко А.Л., Исаков А.А. Особенности измерения трещиностойкости керамики методом индентирования // Заводская лаборатория. 1993. Том 59. № 4. С. 58–60.
3. Hempel J.L., et al. Validating a facile approach to measuring fracture toughness by instrumented indentation without imaging crack-lengths // MRS Communications. 2022. Vol. 12. No. 2. pp. 279–282.
4. Li Y., et al. A new spherical indentation approach to determine fracture toughness of high strength steels // Engineering Fracture Mechanics. 2022. Vol. 272. No. 108695.
5. Качанов В.К., Соколов И.В., Матюнин В.М., Марченков А.Ю. и др. Оценка трещиностойкости упрочняющих покрытий по параметрам

кинетического индентирования и акустической эмиссии // Измерительная техника. 2017. №7. С. 41–44.

6. Матюнин В.М., Марченков А.Ю., Стасенко Н.А. Удельная энергия упругопластической деформации, необходимая для образования трещины при индентировании упрочняющих покрытий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Том 83. № 11. С. 58–61.

7. Матюнин В.М. Индентирование в диагностике механических свойств материалов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2015. 288 с.

УДК 543.2:669.017

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ В СТРУКТУРНО-ФАЗОВОМ
АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

С.Ю. Шорстов¹; С.И. Пахомкин¹; М.Г. Размахов¹; И. Бенариеб¹

**EXPERIENCE OF APPLICATION OF DIFFERENTIAL SCANNING
CALORIMETRY IN THE STRUCTURAL-PHASE ANALYSIS
OF METALLIC MATERIALS**

Shorstov Sergey Yurievich¹, Pakhomkin Stanislav Igorevich¹,
Razmakhov Maxim Gennadievich¹, Benarieb I.¹

Sshorstov7@gmail.com, drstop@bk.ru, tznave@mail.ru, benar1294@gmail.com

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

В работе рассмотрен опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии в области структурно-фазового анализа на различных стадиях технологических процессов разработки материалов. Показаны возможности ДСК-анализа при исследованиях исходных металлпорошковых композиций, подборе режимов термической обработки с помощью математического моделирования и контроле структуры материалов после термических обработок. Изложены основные

преимущества и недостатки измерений удельной теплоемкости методом ДСК и проведен сравнительный анализ экспериментальных результатов, полученных методами адиабатической сканирующей калориметрии, лазерной вспышки и калориметрии смешения

Ключевые слова:

дифференциальная сканирующая калориметрия, удельная энтальпия, фазовые превращения, удельная теплоемкость, псевдо- β -титановые сплавы, термоупрочняемые алюминиевые сплавы

Annotation

The paper considers the experience of using differential scanning calorimetry in the field of structural-phase analysis at various stages of technological processes of materials development. The possibilities of DSC analysis in the study of initial metal-powder compositions, selection of heat treatment modes using mathematical modeling and control of the structure of materials after heat treatments are shown. The main advantages and disadvantages of measurements of the specific heat by the DSC method are outlined and a comparative analysis of the experimental results obtained by the methods of adiabatic scanning calorimetry, laser flash, and mixing calorimetry is carried out.

Keywords:

differential scanning calorimetry, specific enthalpy, phase transformations, specific heat capacity, pseudo- β -titanium alloys, heat-strengthened aluminum alloys

Введение

Развитие авиационной промышленности и повышенные требования к современным летательным аппаратам различного назначения требуют непрерывного поиска новых решений в области материаловедения. На

сегодняшний день тенденции проектирования и разработки материалов сконцентрированы на целом комплексе таких направлений, как повышение надежности, экологичности и автоматизации летательных аппаратов. При выполнении данных задач все большее значение получают методы математического моделирования при проектировании новых материалов и прогнозировании их свойств. Это позволяет значительно снизить количество опытно-исследовательских работ на различных стадиях разработки материалов, а также контролировать их важнейшие свойства [1].

Несмотря на современные тенденции в авиастроении к замене металлических сплавов на полимерные композиционные материалы, с целью повышения уровня весовой эффективности авиакосмической техники, преобладающая часть узлов летательных аппаратов изготавливается из металлических конструкционных материалов. Получение сплавов с оптимальными свойствами, а также освоение новых методов их получения, невозможно без применения комплексного подхода к аналитическим методам исследований структуры материалов [2]. Структурно-фазовый анализ является одной из важнейших составляющих исследований, позволяющим установить зависимости структуры и целого ряда механических свойств, для металлических материалов. Как правило, исследование структуры и механизмов фазовых превращений в сплавах требует комплексного подхода с применением микроструктурных и рентгенофазовых методов исследований. При этом в научно-технической литературе, при проведении структурно-фазового анализа не всегда должное внимание получает такой метод исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

В традиционном представлении ДСК-анализ осуществляется для определения критических точек и установки последовательности фазовых и структурных превращений. В дальнейшем интерпретация тепловых

эффектов требует дополнительных исследований методами микроструктурного и рентгенофазового анализа. Однако приобретающее на сегодняшний день широкое использование термодинамическое моделирование в комплексе с ДСК-анализом позволило наиболее эффективно определять фазовый состав материалов, а также подбирать режимы термических обработок, прогнозируя кинетику фазовых превращений. Несмотря на то, что обособленно ДСК-анализ не всегда может позволить точно интерпретировать фазовые превращения в материале, исследования подобного рода в комплексе с дополнительными методами измерений позволяют наиболее точно описать процессы фазовых превращений и их механизмы для полного понимания и прогнозирования всех термических процессов [3–5].

Немаловажной особенностью именно сканирующей калориметрии является возможность определения удельной теплоемкости, путем сравнения результатов измерений с эталонным материалом. Несмотря на некоторые минусы, связанные с контролем равновесного теплообмена, при потерях тепла за счет конвекции и теплового излучения, метод имеет широкое применение в связи с простотой и высокой скоростью проведения исследований.

Преимущества ДСК-анализа в виде простоты, универсальности и высокой чувствительности метода, могут обеспечить его широкое применение практически на всех стадиях технологических процессов: контроль исходных компонентов, моделирование тепловых режимов получения сплавов, подбор параметров термической обработки, расчет тепловых полей при изготовлении конструкции и контроль параметров конечного изделия. В данной работе показаны возможности и опыт применения ДСК-анализа для решения таких задач, как подбор режимов термической обработки, интерпретация фазовых превращений, построение

фазовых диаграмм, моделирование фазового состава и определение удельной теплоемкости.

Материалы и методы.

В качестве объектов исследований в данной работе использовались образцы следующих сплавов:

- Порошковая композиция жаропрочного никелевого сплава ВЖ159, полученная методом газовой атомизации [6, 7]. Химический состав сплава, масс. %: Ni – 26Cr – 1,25Al – 7,0Mo – 2,7Nb – 0,4C.

- Высокопрочный псевдо-β-титанового сплава марки ВТ47 с системой легирования Ti-Al-Mo-V-Cr-Fe с микродобавками иттрия. Химический состав сплава, масс. %: Ti – 2,7Al – 2Mo – 10V – 4Cr – 1,2Fe – 1,2Sn – 1Zr – 0,06Y.

- Алюминиевый сплав В-1341 системы Al-Mg-Si. Химический состав сплава, масс. %: 97,6Al – 0,6Mg – 1Si – 0,2Cu – 0,3Mn – 0,Fe – 0,1Ca – 0,01Zn – 0,06Ti.

- Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав ВЖМ4. Химический состав сплава, масс. %: Cr – 2,5; Mo – 4,0; W – 4,0; Re – 6,0; Ta – 4,5; Al – 6,0; Ru – 4,0; Co – 6,0.

Исследования фазовых превращений, представленные в данной работе, осуществлялись методом ДСК-анализа, основанном на регистрации разности температур между исследуемым образцом и эталоном в процессе нагрева или охлаждения. Измерение разности температур в двух точках измерительной системы в один момент времени позволяет определить тепловой поток – производную теплоты по времени (1).

$$\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x) \quad (1)$$

Исследования фазовых превращений реализовывалось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 (NETZSCH, Германия), работающем в диапазоне температур от 20 до 1600 °С. Все эксперименты осуществлялись в динамической среде аргона (50 мл/мин). Предварительно прибор был откалиброван по температуре и мощности теплового потока с помощью эталонных образцов. Измерение осуществлялось в корундовых тиглях. Для улучшения теплового контакта на дно тигля помещался слой корундового порошка тонкого помола.

Расчёт удельной теплоемкости из экспериментального сигнала ДСК определялся следующим соотношением (2):

$$C_{\text{обр}} = \frac{\text{ДСК}_{\text{обр}} - \text{ДСК}_{\text{баз}}}{\text{ДСК}_{\text{эт}} - \text{ДСК}_{\text{баз}}} \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{обр}}} C_{\text{эт}} \quad (2)$$

где $\text{ДСК}_{\text{обр}}$ – экспериментальный сигнал измерения образца, мВт/мг; $\text{ДСК}_{\text{эт}}$ – экспериментальный сигнал измерения эталонного образца сравнения, мВт/мг; $\text{ДСК}_{\text{баз}}$ – экспериментальный сигнал измерения пустых тиглей (базовая линия), мВт/мг; $m_{\text{обр}}$ – масса образца, мг; $m_{\text{эт}}$ – масса эталонного образца сравнения, мг; $C_{\text{эт}}$ – удельная теплоемкость эталонного образца сравнения, Дж/(мг·К);

Дополнительные исследования удельной теплоемкости осуществлялись следующими методами:

- Адиабатический сканирующий метод;
- Метод лазерной вспышки;
- Калориметрия смешения.

Метод адиабатической сканирующей калориметрии основан на регистрации изменения температуры калориметра, в условиях отсутствия

теплообмена измерительной ячейки с внешней средой. В таких условиях измеряемая теплота определяется из соотношения (3):

$$Q = C_k \Delta T, \quad (3)$$

где C_k – теплоемкость калориметрической системы; ΔT – изменение температуры калориметрической системы.

Измерения удельной теплоемкости методом адиабатической сканирующей калориметрии выполнялись на калориметре SH-3000M (Sinku-Riko, Япония) в диапазоне температур от 100 до 800 °С в среде аргона (ОСЧ 99,9999) при непрерывном нагреве со скоростью 3 К/мин. Измерения реализовывались на образцах в виде усеченного конуса (D_1 – 19 мм., D_2 – 16 мм, H – 30 мм) в платиновом тигле.

Измерение теплоемкости методом калориметрии смешения выполнялись на многофункциональном калориметре МНТС 96EVO (SETARAM Instrumentation), в диапазоне температур от 500 до 1360 °С в среде аргона (ОСЧ 99,9999). Измерения реализовывались на образцах в виде цилиндра (D – 1 мм, H – 5 мм).

Проведение эксперимента этим методом заключается в регистрации изменения теплового потока при сбросе исследуемого материала из «холодной» зоны в «горячую». При описании данного процесса в простейшем виде, изменение энтальпии процесса будет описываться следующим соотношением (4):

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (4)$$

где C_p – теплоемкость исследуемого материала; T_1 – начальная температура образца перед сбросом; T_2 – температура в измерительной ячейке («горячая зона»).

Определение удельной теплоемкости методом лазерной вспышки осуществлялось на приборе ТС-3000Н/Л в диапазоне температур от 20 до 1350 °С в среде аргона. Метод основывается на нагреве «лицевой» стороны образца тепловым импульсом излучения рубинового лазера и последующей регистрации повышения температуры на обратной поверхности образца. Стоит отметить, сложность реализации измерений данным методом в виде высоких требований к условиям эксперимента [8]:

- Адиабатический режим нагрева образца;
- Стабильность энергии импульса лазера;
- Стабильность характеристик оптического ИК-детектора, регистрирующего рост температуры;
- Стабильность высокой степени черноты поверхности образца на всем исследуемом интервале температур.

Результаты и их обсуждение

Определение критических точек фазовых превращений и контроль исходных компонентов для изготовления сплавов

Как отмечалось выше, метод дифференциальной калориметрии может находить практическое применение на любой стадии создания материалов, от контроля исходным компонентов до оценки тепловых характеристик конструкции. На сегодняшний день, вопрос контроля исходных компонентов наиболее остро возникает в аддитивном производстве, в связи с высокими требованиями к воспроизводимости свойств металлопорошковых композиций. К тому же температуры фазовых превращений являются определяющими при дальнейшем назначении режимов горячего изостатического прессования, с последующей термической обработкой изделий. В данной работе, в качестве примера представлены подобные исследования для порошков никелевого жаропрочного сплава ВЖ159, осуществлявшиеся с целью

определения температурных интервалов фазовых превращений и их интерпретации. На рисунке 1 приведены ДСК-кривые порошка и литой заготовки никелевого жаропрочного сплава ВЖ159.

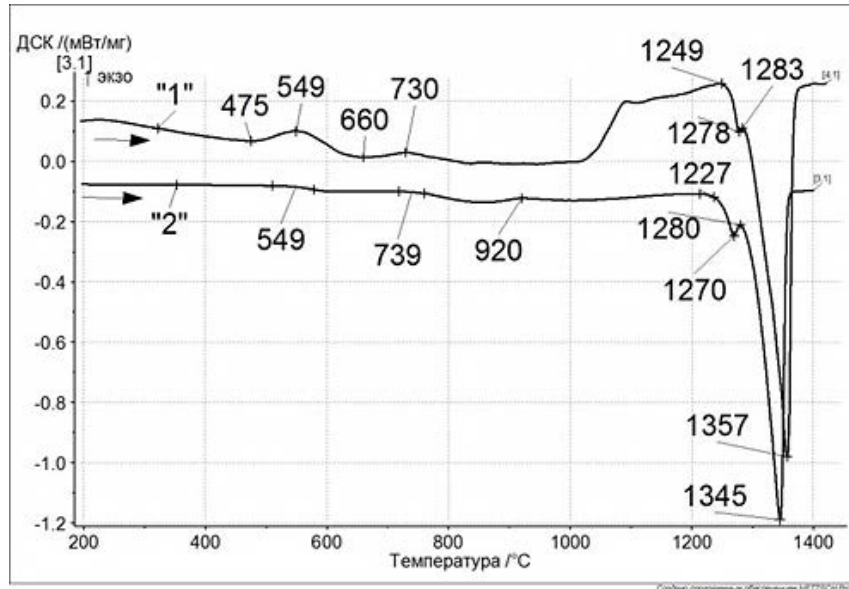


Рис. 1 – Результаты ДСК-анализа жаропрочного никелевого сплава ВЖ159 в виде порошка (1) и литой заготовки (2)

Из анализа полученных результатов стоит сразу выделить известные критические точки для данного сплава, связанные с плавлением эвтектической γ - γ' -фазы (1278 °С на кривой 1 и 1270 °С на кривой 2) [10, 11]. Температуры солидуса и ликвидуса также не требуют дополнительной интерпретации. Большой интерес вызывают тепловые эффекты в интервале температур от 400 до 800 °С. Подробные исследования фазовых превращений в данной области описывались нами ранее в работе [12], где экзотермический эффект имеющий начало при температуре 475 °С связывался с образованием и дальнейшим распадом неоднородного твердого раствора. При этом отмечается, что описываемый распад не приводит к образованию новых кристаллов с новой решеткой. Дальнейший тепловой эффект следующий за разрушением неоднородного твердого раствора свидетельствует о начале выделения γ' -фазы (660 °С). Стоит

отметить, что установленные фазовые превращения характерны и для образцов в литом состоянии, несмотря на то, что выражены не так явно.

Подбор параметров термической обработки посредством математического моделирования

Получение высоких механических характеристик преобладающего числа сплавов достигается путем термического упрочнения. При этом подбор параметров термической обработки, позволяющей обеспечить необходимый уровень механических характеристик, является трудоемким процессом. В связи с этим все большее распространение получает альтернатива в виде математического моделирования. Ощутимые успехи в данной области получены для термически упрочняемых алюминиевых сплавов [13–16]. Актуальной задачей при термообработке подобных сплавов является максимальное сохранение пересыщенного твердого раствора. Учет показателя доли распада реализуется многими исследователями путем построения математической модели расчёта закалочного фактора (5) [17, 18]:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{v_{\text{охл}}(T) \cdot \tau_c(T)}, \quad (5)$$

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

Функция С-кривой диаграммы изотермических фазовых превращений описывается уравнением (6) [17, 18]:

$$\tau_c(T) = -k_1 \cdot k_2 \exp\left(\frac{k_3 \cdot k_4^2}{RT(k_4 - T)^2}\right) \cdot \exp\left(\frac{k_5}{RT}\right), \quad (6)$$

где $\tau_c(T)$ – время образования определенной доли выделений; k_1 – параметр, определяемый долей образовавшихся выделений при изотермической выдержке; k_2 – параметр, зависящий от плотности потенциальных мест зародышеобразования и скорости роста зародышей, с; k_3 – параметр, зависящий от энергии межфазной границы матрица – зародыш и от энтальпии выделения, Дж/моль; k_4 – параметр, соответствующий температуре сольвуса выделяющей фазы, К; k_5 – параметр, соответствующий, энергии активации диффузии наиболее медленно диффундирующего элемента, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная.

Для решения задачи моделирования закалочного фактора при прогнозировании дисперсионного упрочнения сплава В-1341 был проведен ряд исследований методом ДСК-анализа, для оценки распада твердого раствора. Измерения проводились в соответствии с режимами закалки с различными скоростями охлаждения (рис. 2).

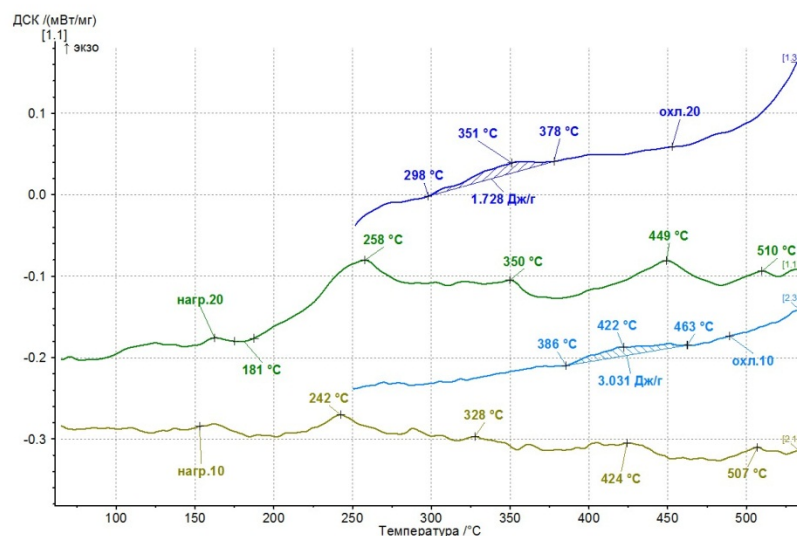


Рис. 2 – ДСК анализ образцов сплава В-1341

На всех ДСК-кривых охлаждения установлен экзотермический эффект, соответствующий распаду твердого раствора. При этом количественно тепловой эффект значительно отличается в зависимости от скорости охлаждения. В работе [19], в которой были подробно описаны детали моделирования равновесного фазового состава и закалочного фактора сплава В-1341, посредством термодинамического моделирования, установлено, что при данных режимах закалки, наиболее вероятен гетерогенный механизм распада с образованием фаз β типа. При этом, на ДСК-кривых наблюдается значительное отличие температурных интервалов и площади теплового эффекта, что с высокой вероятностью свидетельствует о более активном выделении низкотемпературной метастабильной β' -фазы с повышением скорости охлаждения. Это подтверждается более широким ДСК-анализом в области распада, представленном на рисунке 3 [19].

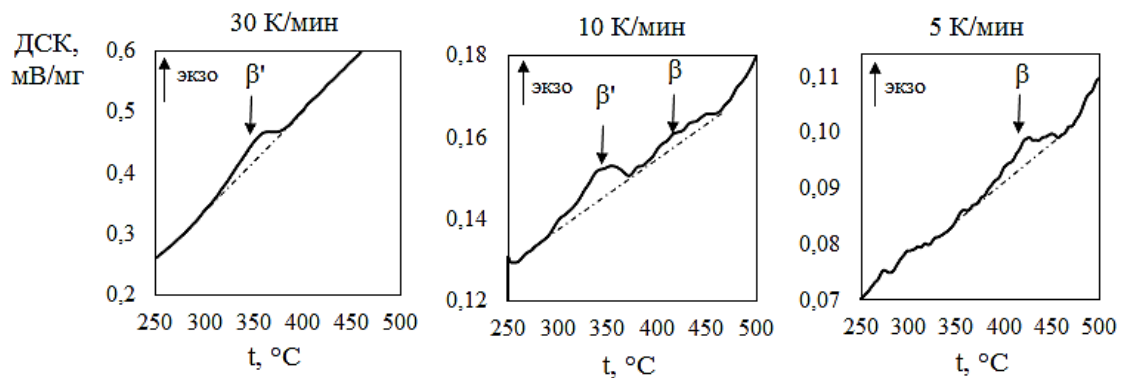


Рис. 3 – ДСК-кривые охлаждения сплава В-1341 с различными скоростями

Из анализа полученных данных установлено, что преимущественное выделение β' -фазы наблюдается при скоростях охлаждения превышающих 10 К/мин. Полученные результаты позволили произвести расчеты и построить диаграмму фазовых превращений при выделении β' - и β -фаз. Помимо этого, стоит отметить, что полученные данные были

использованы в дальнейших расчетах неизвестных параметров k_3 и k_4 из уравнения (6) модели закалочного фактора для данного сплава.

В комплексе с микроструктурными и механическими исследованиями, полученные результаты позволили осуществить верификацию модели для прогнозирования дисперсионного упрочнения сплава В-1341 в зависимости от скорости охлаждения при закалке.

Контроль результатов термической обработки

Как отмечалось выше, при разработке металлических материалов одной из важнейших стадий является термическая обработка сплавов путем закалки и старения. Помимо подбора параметров термической обработки, одним из важных и трудоемких этапов является контроль получаемых результатов. При этом контроль структуры, как правило, осуществляется посредством электронной микроскопии. Это позволяет получить обширную информацию о структурных составляющих, их форме и количественном составе. Для данных целей информативными являются и ДСК исследования, позволяющие отслеживать фазовые изменения материала после термических обработок в динамике нагрева, в том числе при температурах близких к его эксплуатационным характеристикам. Такие исследования осуществлялись для высокопрочного псевдо- β -титанового сплава марки ВТ47 прошедшего термическую обработку в виде закалки на β структуру и последующее старение. Особенностью сплавов данного вида, является способность полностью сохранять β структуру при закалке от температур превышающих температуру полиморфного превращения, что дает возможность эффективного упрочнения сплава путем термообработки [20, 21]. Применяемый режим закалки из низкотемпературной β области предполагает получение фиксированной структуры метастабильной β -фазы. В тоже время проведение последующего старения, как правило обеспечивает наличие небольшого

количества вторичной α -фазы крупных размеров. Это подтверждается авторами в работе [22] посредством микроструктурных исследований. Результаты контроля выделений α -фазы методом ДСК-анализа данных образцов в исходном состоянии и после термической обработки представлены на рисунке 4.

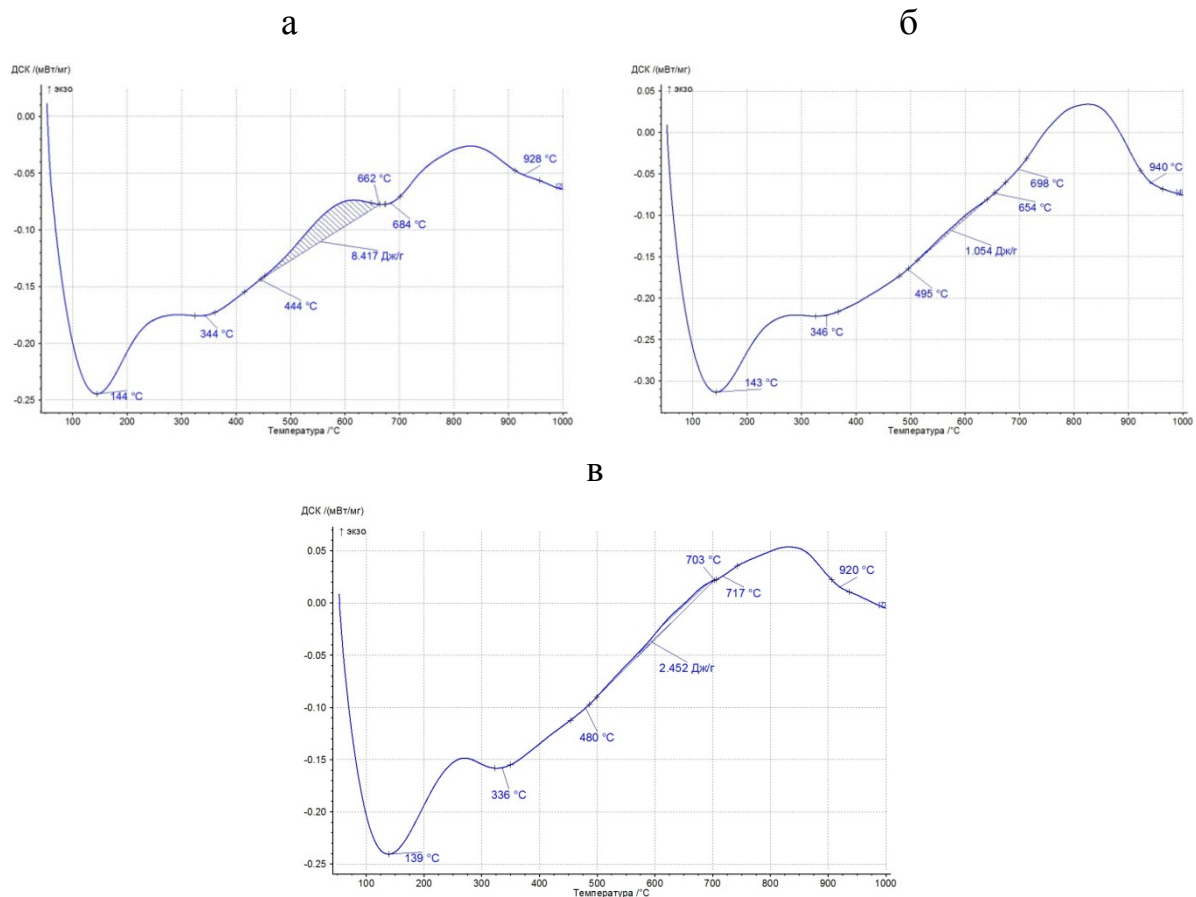


Рис. 4 – ДСК кривые образцов высокопрочного псевдо- β -титанового сплава (а – исходное горячекатаное состояние, б – закалка на β структуру, в – закалка на β структуру с последующим старением)

Из анализа полученных результатов стоит отметить значительный тепловой эффект на кривой ДСК образцов в исходном горячекатаном состоянии в интервале температур от 444 до 662 °C (см. рисунок, а). Это свидетельствует об активном выделении и последующем растворении α -фазы. Интересно, что и для образцов после закалки установлен экзотермический эффект в данном интервале температур. Если после

процессов старения предсказывалось наличие в структуре сплава вторичной α -фазы в малых долях, то для закаленных образцов даже незначительный тепловой эффект является неожиданным результатом, требующим дополнительных исследований.

Определение удельной теплоемкости

Помимо широчайшего применения дифференциальной сканирующей калориметрии в структурно-фазовом анализе на различных этапах производственного цикла металлических материалов, данный метод исследования является одним из самых простых и быстрых способов определения удельной теплоемкости. Основной недостаток данного метода измерения связывается с тем, что тепловой поток, подводимый к образцу, калибруется по тепловому потоку, направленному к эталону сравнения. В связи с этим для получения корректных результатов возникает необходимостью соблюдения равновесного теплообмена. Особенно это актуально при исследовании высокотемпературных металлических материалов, так как при температурах выше 1000 °С нарушение теплообмена в измерительной ячейке наиболее вероятно [5, 8]. Как правило, в первую очередь к подобным нарушениям приводит взаимодействие исследуемых образцов с материалом держателя и окружающей средой. Также при высоких температурах к росту погрешности приводит изменение степени черноты корундовых тиглей, которые наиболее широко используются при проведении высокотемпературных экспериментах.

Для оценки отклонений результатов измерения были проведены сравнительные исследования удельной теплоемкости жаропрочного никелевого сплава ВЖМ4 методами ДСК, сканирующим адиабатическим, лазерной вспышки и смешения (рис. 5).

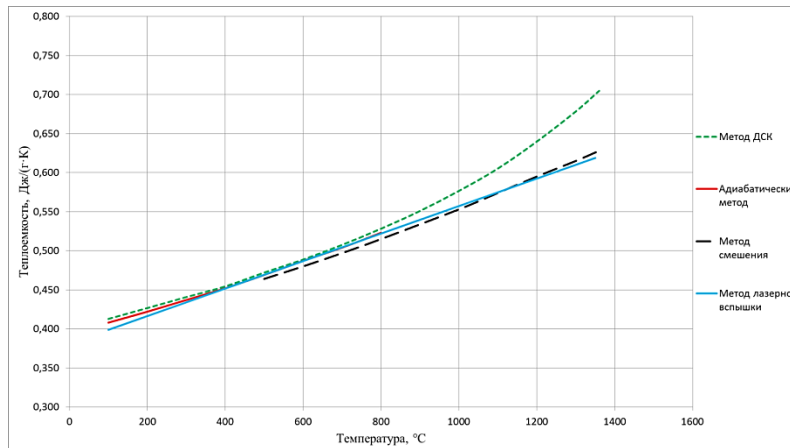


Рис. 5 – Удельная теплоемкость сплава ВЖМ4

На температурных зависимостях удельной теплоемкости представленных на рисунке 3 действительно наблюдается значительное отклонение значений полученных методом ДСК-анализа. При нагреве образца выше 1000 °C отклонение превышает 3 % и с ростом температуры увеличивается до максимально значения в 11 %. В тоже время результаты измерений другими методами показали практически идентичные значения. Необходимо отметить, что адиабатический сканирующий метод ограничен максимальной температурой в 800 °C и именно для высокотемпературных измерений актуальны методы лазерной вспышки и калориметрии смешения. Однако, несмотря на высокую точность анализа материалов при помощи калориметрии смешения, основным минусом метода является низкая дискретность измерений, трудоемкость, а также ограничение нижнего температурного предела в 500 °C. В свою очередь, метод лазерной вспышки требует сложной пробоподготовки, обеспечивающей стабильную и максимально высокую по величине степень черноты поверхности исследуемого образца, для поглощения энергии лазерного излучения [8].

Таким образом, для покрытия широкого диапазона температур в отдельности возможно использование методов ДСК и лазерной вспышки. Оба метода действительно позволяют охватить значительные

температурные интервалы измерений. Однако, значительную роль при проведении исследований играет предварительный анализ материала и подготовка образцов. В зависимости от химического состава исследуемого материала, возможности его взаимодействия с окружающей средой и оснасткой измерительной ячейки, агрегатного состояния и рабочей температуры необходим анализ и выбор способов измерений и корректировка методических особенностей.

Заключение

В работе рассмотрен опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии в области структурно-фазового анализа на различных стадиях технологических процессов разработки материалов.

Показаны возможности ДСК-анализа при исследованиях исходных металлпорошковых композиций сплава ВЖ159. Установлены температуры критических точек фазовых превращений и рассмотрены процессы образования неоднородного твердого раствора (475 °С) и выделения γ' -фазы (660 °С).

Проведен анализ фазовых превращений в алюминиевом сплаве В-1341 с целью подбора режимов термической обработки посредством математического моделирования. Установлены температурные интервалы и механизмы распада твердого раствора в зависимости от скорости закалочного охлаждения.

Рассмотрены возможности ДСК-анализа при контроле структуры материалов после термических обработок на примере высокопрочного псевдо- β -титанового сплава марки ВТ47. Установлен температурный интервал и энтальпия образования α -фазы ($\sim 444 \div 662$ °С; 8,417 Дж/г) в горячекатаном состоянии. Проведены исследования образцов в закаленном и состаренном состояниях. Установлена динамика снижения образования α -фазы с применением термических обработок.

Проведен сравнительный анализ температурных зависимостей удельной теплоемкости образцов сплава ВЖМ4, полученных методами ДСК, сканирующим адиабатическим, смешения и лазерной вспышки. Установлено отклонение результатов полученных методом ДСК от других методов измерений в температурном интервале от 1000 до 1360 °С. С увеличением температуры отклонение растет и достигает максимального значения – 11 %.

Структурно-фазовый анализ является важнейшим и широко используемым этапом исследований материалов, включающий в себя большой комплекс микроструктурных, рентгенофазовых и теплофизических методов исследований. Дифференциальная сканирующая калориметрия является одним из важнейших методов исследования в данной области для изучения структурно-фазовых превращений в динамике нагрева и охлаждения. Обособленно, ДСК-анализ не позволяет однозначно интерпретировать фазовые превращения в материале. Однако в комплексе с дополнительными методами анализа, дает возможность достоверно определить критические точки в широком интервале температур и спрогнозировать эволюцию фазового состава.

Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. № 2. С.4–9.
2. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С.3–8.
3. Ousted P.N., Brooks R.F., Chapman L., Morrell R., Youssel Y. and Mills K.C. Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys // Materials Science and Technology. 2009. Vol. 25. № 2. P. 154–162.

4. Clark J., Tye R. Thermophysical properties reference data for some key engineering alloys // High Temperatures – High Pressures. 2003/2004. Vol. 35/36. P. 1–14.

5. Лощинин Ю.В., Хацинская И.М., Пахомкин С.И., Рыкова Т.П., Овчинникова Е.А. Теплофизические свойства жаропрочных никелевых и интерметаллидных на основе Ni_3Al сплавов при температурах от 20 до 1350 °С / Сб. докл. Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат – 2013». М.: ФГУП «ВИАМ». 2013. С. 38.

6. Волков А.М., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 11. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.

7. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ. 2014. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.01.2023). DOI: 10.18577-2307-6046-2015-0-4-5-5.

8. Лощинин Ю.В., Фоломейкин Ю.И., Пахомкин С.И. Исследование теплоемкости металлических материалов с покрытием методом лазерной вспышки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 9. Т. 81. С. 40–44.

9. Chapman L.F. Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys // Journal of Materials Science. 2004. Vol. 39. P. 7229–7236.

10. Wu R.I., Perepezko J.H. Liquidus Temperature Determination in Multicomponent Alloys by Thermal Analysis // Metallurgical and Materials Transactions A. 2000. Vol. 31A. P. 497–501.

11. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Размахов М.Г. Температуры фазовых превращений и калориметрический анализ порошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.

12. Иванов А.О., Рябов Д.К., Антипов В.В., Пахомкин С.В. Возможность применения программного комплекса Thermo-Calc для определения параметров термической обработки сплава 1913 и температур атомизации алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). DOI:10.18577/2071-9140-2016-0-S1-52-59.

13. Milkereit B., Starink M.J. Quench sensitivity of Al-Mg-Si alloys: a model for linear cooling and strengthening // Materials & Design. 2015. V. 76. P. 117–129.

14. Пучков Ю.А., Березина С.Л. Применение теории закалочного фактора для прогнозирования свойств изделий из термически упрочняемого алюминиевого сплава В91 // МиТОМ. 2014. №3. С. 20–25.

15. Hu Y. Et al. Precipitation modeling and validation of Al-5%Cu-0.4%Mn alloy using quench factor analysis // Light Metals. 2017. Springer, Cham, 2017. P. 327–333.

16. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов / под ред. академика РАН профессора Е. Н. Каблова. М.: НП "АПРАЛ". 2020. С. 552.

17. Staley J.T. Quench factor analysis of aluminum alloys // Mat. Sci. Tech. 1987. Vol. 3(11). P. 923–935.

18. Бенариев И., Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Пучков Ю.А., Пахомкин С.И. Применение анализа закалочного фактора для

прогнозирования дисперсионного упрочнения листов из алюминиевого сплава В-1341 системы Al–Mg–Si // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2021. № 11 (797). С. 9–15.

19. Nyakana S.L., Fanning J.C., Boyer R.R. Quick reference guide for β titanium alloys in the 00s // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005. Vol. 14 (6). P. 799-811. DOI: 10.1361/105994905X75646.

20. Prakash Kolli R., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys // *Metals*. 2018. № 8 (7):506. P. 1–41. DOI: 10.3390/met8070506.

21. Ночовная Н.А., Ширяев А.А. Влияние режимов термической обработки на механические свойства и структуру экспериментальной композиции высокопрочного псевдо- β -титанового сплава // *Труды ВИАМ*. 2018. № 6 (66). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2022). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-6-22-29](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-22-29).

УДК 669.245

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ В ГРАНУЛИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ МАРКИ ВЖ178П

М.М. Карашаев¹, к.т.н.; Д.В. Зайцев¹; И.Л. Светлов¹, д.т.н.;
Н.В. Петрушин¹, д.т.н.; А.И. Епишин²

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, 142432, Черногловка, ул. Академика Осипьяна, 8*

Аннотация

В образцах, вырезанных из заготовок дисков гранулируемого никелевого жаропрочного сплава (НЖС) марки ВЖ178П методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проанализированы виды выявленных на атомном уровне кристаллографических дефектов структуры в исходном состоянии после полной термической обработки заготовок дисков, а также после испытаний на кратковременную и длительную прочность при температуре 750 °С. Показано, что в обоих случаях при пластической деформации сплава образуются дефекты упаковки и микродвойники. В процессе длительных испытаний при 750 °С на дефектах упаковки происходит сегрегация таких легирующих

элементов как Cr, Co, Mo и W, что приводит к зарождению и росту частиц со стехиометрией $(Co, Cr)_3(Mo, W)$. Полагается, что микросегрегация понижает энергию дефектов упаковки и, таким образом, понижает сопротивление ползучести.

Ключевые слова:

гранулированные никелевые жаропрочные сплавы, пластическая деформация, дефекты кристаллической структуры, фазовые превращения, просвечивающая электронная микроскопия

Введение

Гранулированные никелевые жаропрочные сплавы (НЖС) используют для изготовления дисков авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Эксплуатационная температура таких деталей изменяется в интервале 600–750 °С. Для обеспечения необходимого ресурса двигателей дисковые НЖС должны удовлетворять многочисленным требованиям и прежде всего обладать высокой конструкционной прочностью в указанном температурном интервале.

В последнее время появились многочисленные публикации, посвященные исследованию механизмов деформации и разрушения в процессе ползучести жаропрочных сплавов на никелевой основе при температурах 700–800 °С. Это обусловлено появлением новых научных результатов, достигнутых современными методами исследования, а именно методами прямого разрешения в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-зондовой томографии (АЗТ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в ПЭМ. Эти методы позволили определить характер взаимодействия атомов легирующих элементов с дефектами структуры, возникшими в процессе пластической деформации. В результате такого взаимодействия на деформационных дефектах структуры возникает сегрегация атомов легирующих элементов,

а в некоторых случаях происходит локальное фазовое превращение с образованием новых фаз, приводящее к упрочнению или, напротив, к разупрочнению сплавов.

Образование дефектов упаковки в интерметаллидных частицах $Ni_3(Al,Ti)$ впервые было показано в работе [1]. Спустя 20 лет была опубликована подробная статья о механизме образования дефектов упаковки в частицах γ' -фазы со структурой $L1_2$, погруженных в γ -матрицу с ГЦК структурой [2].

Значительный прогресс в понимании механизмов ползучести НЖС при температурах ~ 750 °С был достигнут благодаря применению метода прямого разрешения в ПЭМ. Сотрудниками Кембриджского университета на атомарном уровне была идентифицирована тонкая структура дислокаций в γ' -фазе монокристаллов НЖС марки CMSX-4 после испытаний на длительную прочность при температуре 750 °С [3]. Было показано, что скользящая в γ' -фазе дислокация супер-Шокли $a/3\langle 112 \rangle$ состоит из ведущей и ведомой частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, скользящих в соседних плоскостях $\{111\}$, подобно тому как это происходит при механизме двойникования. При этом за скользящими дислокациями образуется дефект упаковки вычитания SISF.

Дальнейшее развитие данные исследования получили в работах группы университета из штата Огайо. В работе [4] авторы исследовали [001] монокристаллы дискового НЖС марки ME3 после ползучести при температуре 760 °С под действием сжимающего напряжения 552 МПа. Было обнаружено, что перерезание γ' -частиц также осуществляется парами частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, однако в этом случае образуются дефекты упаковки внедрения SESF (η -фаза), на которых наблюдали микросегрегацию таких легирующих элементов, как Co, Ta, Nb и Ti.

Более подробно микросегрегацию исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в ПЭМ, как в работе [4], и более локально методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) [5–7]. Методом АЗТ, в отечественном гранулируемом НЖС марки ВВ751П, было обнаружено скопление γ -стабилизирующих элементов размером 1–4 нм внутри частиц упрочняющей γ' -фазы [7]. На основе полученных данных рассмотрены детали образования внутри частиц γ' -фазы кластеров из атомов Cr, Co и Mo размером 1–2 нм и определена ширина переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз.

В работах [8] обсуждаются механизмы ползучести дисковых НЖС при температурах 650–850 °С. Рассмотрены дислокационные механизмы пластической деформации путем движения сверхструктурных дислокаций в частицах γ' -фазы с образованием антифазных границ APB, дефектов упаковки SISF, микродвойников, а также диффузионного переползания дислокациями частиц γ' -фазы. Изучено локальное изменение химического состава в дефектах упаковки и микродвойниках, образующихся в процессе ползучести при температуре 760 °С. Показано, что атомы Co и Cr образуют атмосферы Коттрелла вокруг движущейся дислокации.

Наиболее обстоятельные статьи авторов [9–11] посвящены анализу упрочнения в дисковых НЖС путем локального фазового образования χ и η -фаз на границах микродвойников.

В NASA разработан и испытан новый гранулированный дисковый никелевый сплав марки TSNA-1 с более высокими характеристиками ползучести по сравнению со сплавами марок LSHR и ME3 [12, 13]. Методом АЗТ было установлено, что повышенное сопротивление ползучести обеспечивается образованием η и χ -фаз на дефектах упаковки SESF и SISF.

На конференции [14] коллектив авторов из Германии, США, Швеции предложил при компьютерном конструировании сплавов использовать

новый параметр «Сегрегация легирующих элементов на дислокациях». Аналогичное предложение сделано авторами статьи [15] под названием «Динамика, локальное фазовое превращение на дефектах упаковки в процессе деформации ползучести и новый критерий конструирования жаропрочных никелевых сплавов».

Таким образом, из анализа многочисленных публикаций можно сделать следующие выводы. Механизмы ползучести и разрушения НЖС зависят от многочисленных факторов, включающих химический состав сплавов, технологию их производства, термическую обработку, макро и микроструктуру, температуры и методы их испытания, а также ориентацию монокристаллических сплавов и размер зерен в поликристаллах.

В связи с этим возникла необходимость провести исследование отечественного гранулированного НЖС марки ВЖ178П после кратковременных испытаний растяжением при 20 °С и длительных испытаний на ползучесть при температуре 750 °С с целью идентификации деформационных дефектов структуры и определения методом РСМА микросегрегации легирующих элементов на этих дефектах при температуре ползучести.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили образцы, вырезанные из заготовки диска, изготовленного из разработанного во ФГУП «ВИАМ» гранулированного никелевого жаропрочного сплава марки ВЖ178П, содержащего легирующие элементы Al, Cr, Co, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Hf, C, B.

Заготовка диска получена по технологии металлургии гранул («as-HP»), включающей: вакуумно-индукционную плавку литой прутковой заготовки; плазменную плавку и центробежное распыление вращающейся литой заготовки с целью получения гранул размером менее 100 мкм (метод

PREP – Plasma Rotating Electrode Process); горячее изостатическое прессование (ГИП) гранул в стальной формообразующей капсуле; термическую обработку полученной заготовки, а именно обработку на твёрдый раствор и закалочное охлаждение с последующим ступенчатым старением [16].

Образцы испытывали на растяжение при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497-84 и длительную прочность при температуре 750 °С в соответствии с ГОСТ 10145-85 на универсальных испытательных машинах типа Zwick Z010.

Исследования микроструктуры материала образцов выполняли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss EVO MA10. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изготавливали на установке TEMNUPOL-5 методом струйной полировки в кислотно-спиртовом электролите. Тонкую структуру материала образцов изучали на микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN с применением методов светлопольного и темнопольного контраста, прямого разрешения кристаллической решетки и анализа картин дифракции электронов. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом РСМА в ПЭМ с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max 80T.

Результаты и их обсуждение

Исходная микроструктура сплава. На рисунке 1, *a* приведена поликристаллическая структура сплава в исходном состоянии после полной термической обработки. Видно, что размер зерен в этом состоянии составляет несколько десятков микрон. Границы зерен упрочнены дисперсными частицами субмикронного размера, а в объеме зерен залегают более крупные частицы размером в несколько микрон. Доля этих частиц составляет 1–2 % (об.).

Анализ химического состава и стехиометрии карбоборидных частиц в гранулируемом НЖС марки ВВ751П, близком по химическому составу к поликристаллической структуре исследуемого сплава марки ВЖ178П, выполненный авторами работы [17], показал, что крупные частицы в объеме зерна имеют стехиометрию $Me(B,C)$ (где $Me - Ti, Nb, Hf$), а мелкие частицы на межзеренных границах – $Me_{23}(B,C)_6$ или $Me_3(B,C)_2$ (где $Me - Cr, Mo, W$). В связи с этим можно полагать, что аналогичные частицы в исследуемом сплаве марки ВЖ178П являются карбоборидами с такой же стехиометрией.

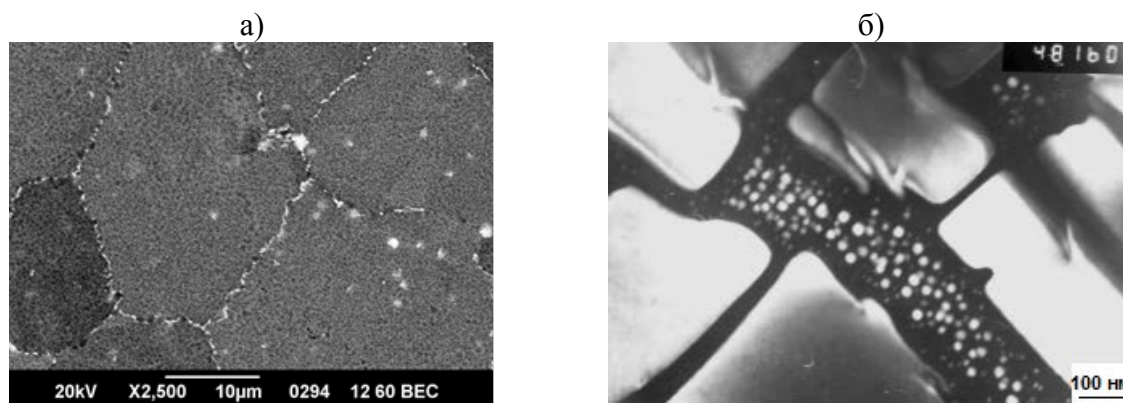


Рис. 1 – Структура НЖС марки ВЖ178П в исходном состоянии:

a – поликристаллическая структура (РЭМ);

б – двухфазная γ/γ' -микроструктура (ПЭМ, темное поле в сверхструктурном рефлексе)

Микроструктура сплава (рис. 1, б) представляет собой сложнолегированный γ -твердый раствор, упрочненный вторичными микрочастицами и третичными наночастицами γ' -фазы, которые сформировались в процессе охлаждения с температуры γ' -солвуса и последующего старения в температурном интервале 700–800 °С. Крупные микрочастицы вторичной γ' -фазы кубоидной морфологии размером 250–400 нм равномерно распределены в матрице γ -твердого раствора, а мелкие сферические наночастицы третичной γ' -фазы, расположенные в прослойках γ -твердого раствора имеют размер 10–50 нм. Объемные доли вторичных и третичных γ' -частиц составляют соответственно ~50 и ~5 % (об.).

Отметим, что в структуре образцов наблюдаются редкие двойники, образовавшиеся в процессе изготовления заготовки диска.

Локальная пластическая деформация на внутризеренных карбоборидных частицах. Хорошо известно, что разрушение поликристаллических НЖС в процессе ползучести в большинстве случаев происходит по границам зерен, преимущественно перпендикулярных оси приложенной нагрузки. Разрушению всегда предшествует пластическая деформация и соответственно образование дефектов структуры. На рисунке 6 приведена структура сплава после растяжения при 20 °С.

Из рисунка 2 видно, что в процессе растяжения при 20 °С деформационные дефекты структуры зарождаются на карбоборидах. Несмотря на то, что карбобориды располагаются вдоль рифленых границ зерен с низкой когезивной прочностью, первоисточником зарождения пластической деформации являются не они, а крупные карбобориды в объеме зерен как наиболее эффективные концентраторы напряжений.

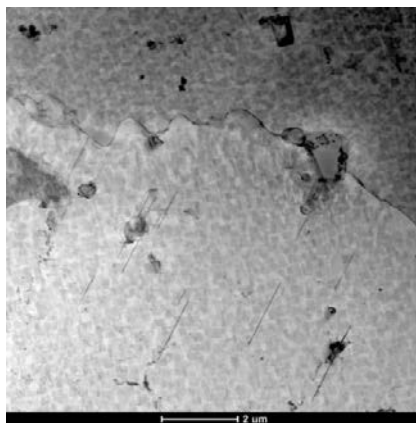


Рис. 2 – Зарождение дефектов упаковки (двойников) на карбоборидах в объеме зерен при растяжении сплава температуре 20 °С

В процессе ползучести, расположенные в объеме зерен карбобориды точно также являются местами зарождения микродвойников. В верхней части рисунка 3 приведено изображение внутризеренной карбоборидной частицы кубической формы после ползучести сплава при температуре

750 °С. Видно, что на этом карбобориде точно также как и при 20 °С зарождаются микродвойники. Вокруг карбоборида видны клубки дислокаций, возникшие из-за концентрации напряжений.

Из приведенных ниже на рисунке 3 РСМА профилей распределения концентраций легирующих элементов следует, что в металлическую часть карбоборидной частицы в приблизительно равных долях входят Ti и Nb (каждого по ~30 % ат.) и в значительно меньшей доле Ta (~1 % ат.). В карбоборидной части частицы преобладает бор (~40 % ат.), тогда как концентрация углерода значительно ниже, ~10 % ат. Таким образом, стехиометрию данного карбоборида можно приблизительно записать как (Ti,Nb)(B,C). Принципиальное отличие от предыдущего случая состоит в том, что в процессе ползучести при повышенной температуре на микродвойниках сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Cr, Mo, W. Из анализа профилей концентраций легирующих элементов, представленных на рисунке 3, следует, что двойники, видимые как темные полосы, исходящие от карбоборида, имеют химический состав близкий к составу ТПУ-фазы (Co, Cr)₃(Mo, W).

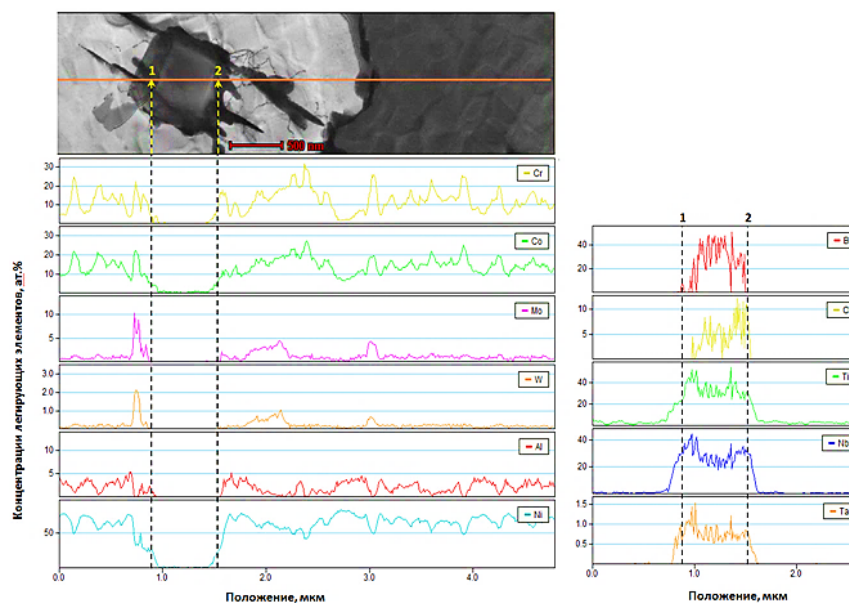


Рис. 3 – Профили распределения концентраций легирующих элементов в карбобориде (Ti,Nb)(B,C) и его окрестности после ползучести сплава при 750 °С

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что источниками зарождения пластической деформации при кратковременных и длительных испытаний исследуемого сплава оказываются карбобориды $(Ti,Nb)(B,C)$, расположенные в объеме зерен. Именно они являются наиболее стабильными и эффективными концентраторами напряжений, способными инициировать образование деформационных структурных дефектов. В связи с этим необходимо постоянно контролировать концентрации углерода и бора в гранулированных сплавах на всех стадиях технологического передела при изготовлении из них заготовок дисков.

Деформационные дефекты структуры после кратковременных испытаний на растяжение при 20 °С. По результатам испытания на растяжение исследуемые образцы имели предел текучести и временное сопротивление, равные соответственно 1220 МПа и 1650 МПа.

Светлопольные ПЭМ-изображения структуры испытанных образцов показаны на рисунке 4. Видно, что в процессе испытания в структуре сплава образовались следующие деформационные дефекты: матричные дислокации (*a*), дефекты упаковки (*a, б*) и микродвойники (*в*).

Согласно современным представлениям о механизмах деформации НЖС матричные дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 011 \rangle$, видимые на рисунке 4 *a*, являются первичными деформационными дефектами структуры, источниками которых являются малоугловые границы субзерен, сформированные из сеток исходных дислокаций. Испускаемые малоугловыми границами дислокационные петли распространяются вдоль прослоек γ -матрицы оставляя позади себя отрезки межфазных дислокаций на поверхностях раздела γ'/γ -фаз. На следующем этапе деформации вследствие дислокационных реакций образуются пары дислокаций Шокли с векторами Бюргерса $a/6\langle 112 \rangle$, которые как при двойниковании скользят по соседним плоскостям $\{111\}$ и относительно легко перерезают γ' -частицы

(см. введение). В процессе скольжения эти дислокации нарушают ГЦК структуру и оставляют позади себя дефекты упаковки, протяженные как на рисунке 4, б или дискретные как на рисунке 4, а. При значительной локальной пластической деформации степень дефектности структуры повышается вследствие образования протяженных микродвойников, видимых на рисунке 4, в. Подобные микродвойники наблюдали и идентифицировали в дисковом НЖС марки René-88DT после ползучести при температуре 650 °С и напряжении 838 МПа в работе [5].

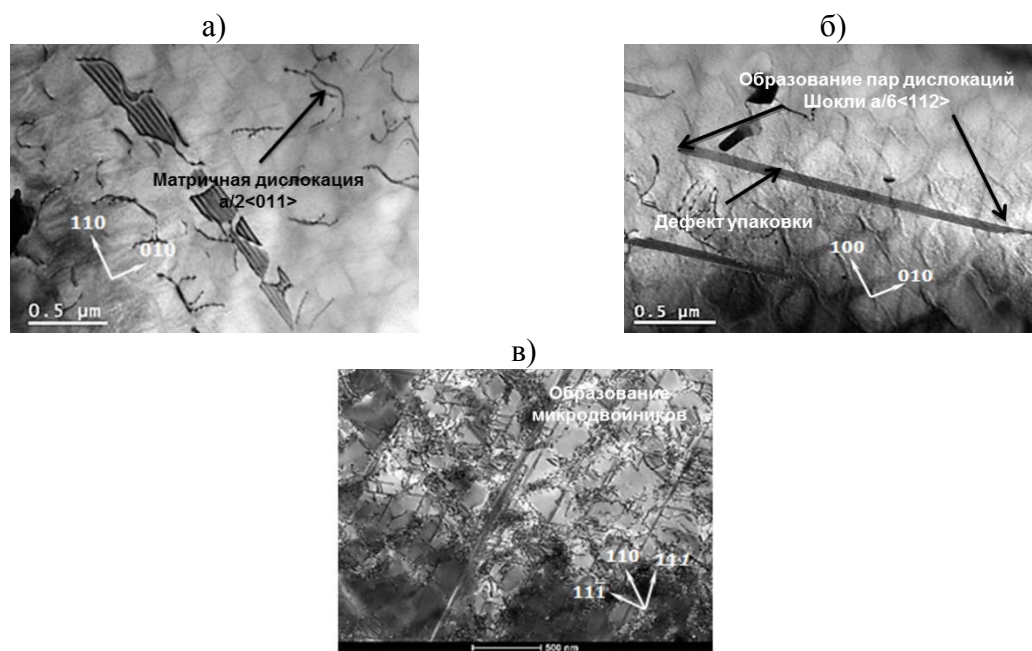


Рис. 4 – Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава ВЖ178П после испытания на растяжение при 20°С: а – матричные дислокации; а, б – дефекты упаковки; в – микродвойники

Деформационные дефекты структуры после длительных испытаний при температуре 750 °С и напряжении 628 МПа. На рисунке 5 приведены ПЭМ-изображения микроструктуры сплава после испытаний на длительную прочность при температуре 750 °С и напряжении 628 МПа, время до разрушения составило более 100 ч.

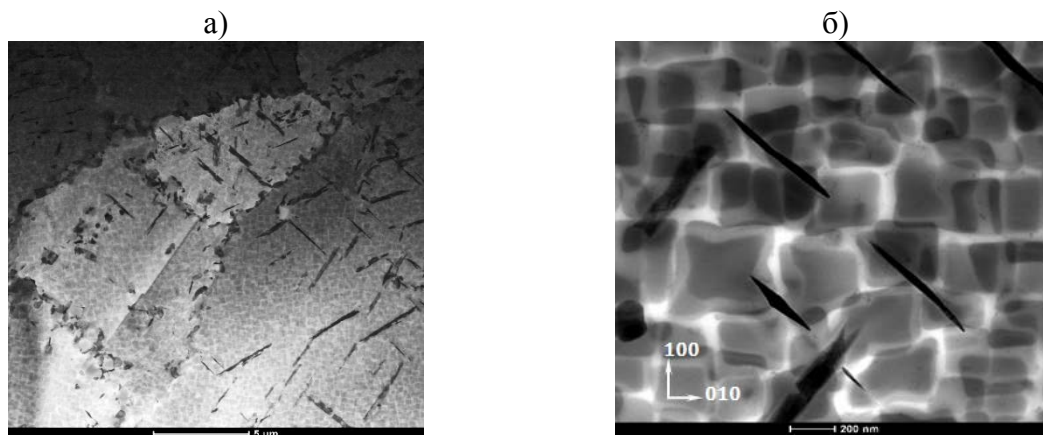


Рис. 5 – Микроструктуры НЖС марки ВЖ178П после ползучести при температуре 750 °С. Светлопольные ПЭМ-изображения при разных увеличениях

При низком увеличении в поле зрения попадает множество структурных объектов в виде полосок серого цвета (рис. 5, а), которые были идентифицированы в ПЭМ как дефекты упаковки, подобные наблюдаемым после деформации при комнатной температуре (рис. 4, а, б). Однако при более высоком увеличении обнаруживаются темные структурные выделения (рис. 5, б), наклоненные под углом 45° к $\{001\}$ граням кубоидных γ' -частиц. Эти выделения ориентированы в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$. Исходя из темного цвета наблюдаемых объектов можно предположить, что их плотность выше плотности γ/γ' -микроструктуры вследствие более высокой концентрации тяжелых тугоплавких элементов. Из чего можно сделать вывод, что это новые фазовые образования.

Для идентификации составов обнаруженных выделений и понимания механизма их образования проведен РСМА деформированной структуры в режиме линейного сканирования. Результаты РСМА измерений представлены на рисунках 6, а и 6, б. В верхней части рисунка 6 приведены ПЭМ изображения исследуемой структуры, направление сканирования отмечено горизонтальной линией оранжевого цвета. В нижней части

приведены профили распределения концентраций легирующих элементов вдоль линий сканирования.

Как отмечено на рисунке 6, *a* вертикальными стрелками линия сканирования пересекает дефекты упаковки, в 4-х местах. В местах пересечения элементов микроструктуры наблюдается сильная осцилляция концентраций большинства легирующих элементов, которые преимущественно концентрируются либо в γ -фазе либо в γ' -фазе. Так, например, легирующие элементы Cr и Co соответствуют концентрационным максимумам в γ -фазе, равным соответственно 25–30 и 20–25 % ат., и минимумам в γ' -фазе, соответственно равным ~ 1 и 7–8 % ат. Концентрации γ' -образующих элементов Al, Ti и базового элемента Ni изменяются в противофазе к концентрациям Cr и Co, т.е. они обнаруживают минимумы в γ -фазе и максимумы в γ' -фазе. Концентрации Mo и W (в небольшом количестве содержащиеся в сплаве, соответственно 1.8 и 1.7 % ат.) изменяются незначительно при переходе из γ - в γ' -фазу. Однако они значительно повышаются до ~ 4 % ат. в ДУ «1-3» и до 8–9 % ат. в ДУ «4» при пересечении линией сканирования дефектов упаковки (ДУ), положение которых на рисунке 6 показано вертикальными штриховыми линиями. Концентрации других элементов в ДУ находятся на уровне таковых в γ -фазе, т.е. повышенные для Cr и Co соответственно 25–30 и 20–25 % ат. и пониженные для Al, Ti, и Ni.

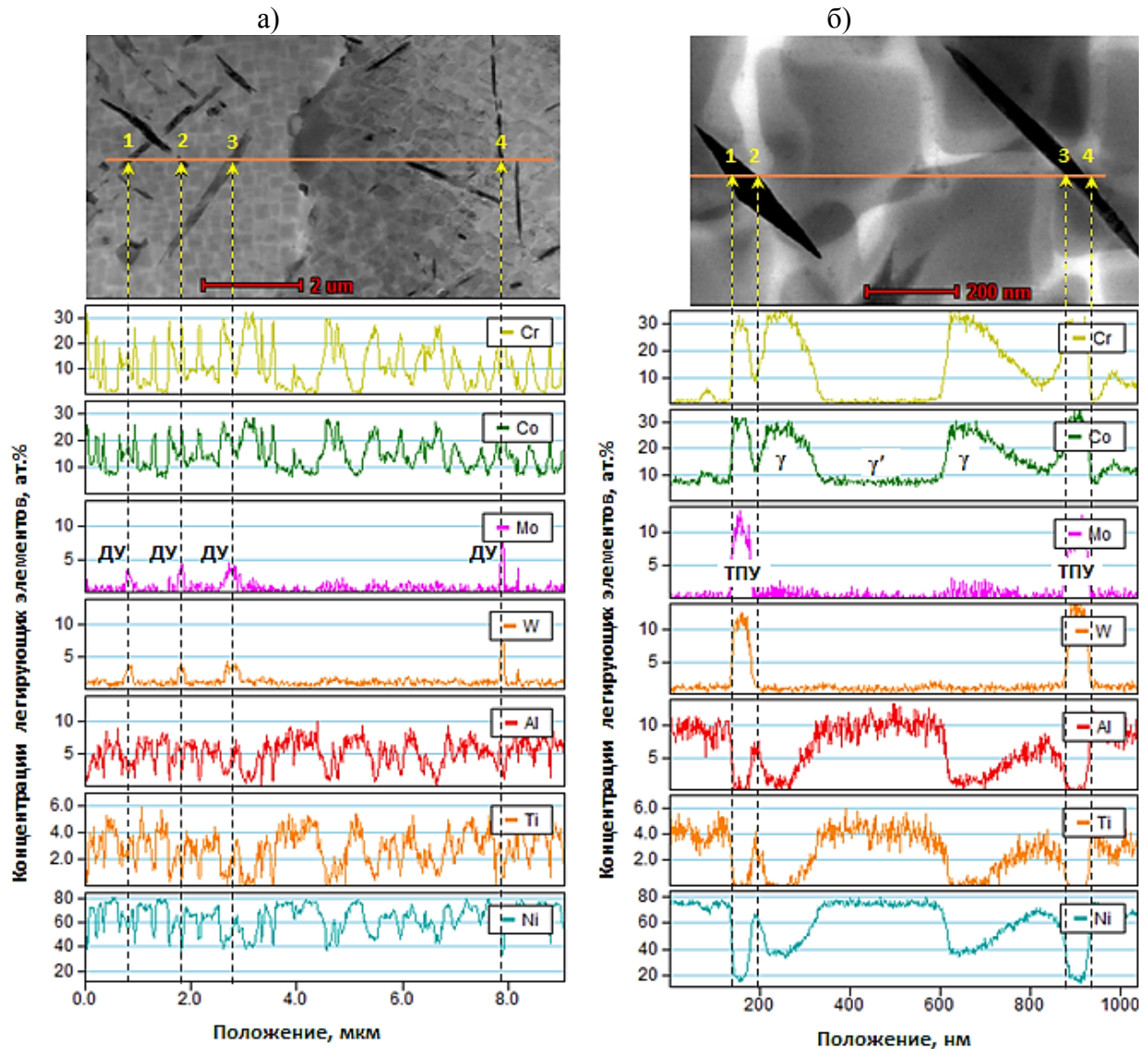


Рис. 6 – Профили распределения концентраций легирующих элементов в структуре сплава после ползучести: *а* – линия сканирования пересекает дефекты упаковки; *б* – линия сканирования пересекает новые фазовые образования

Линия сканирования на рисунке 6, *б* последовательно пересекает: γ' -фазу, новую темную фазу, γ -фазу, γ' -фазу, γ -фазу и опять новую темную фазу. Видно, что концентрации легирующих элементов в γ - и γ' -фазах аналогичны таковым на рисунке 6, *а*. Новая темная фаза, как и ДУ, обогащена Cr, Co, Mo и W, но их концентрации здесь значительно выше и составляют 32–34 % ат. для Cr и Co и ~12,5 % ат. для Mo и W. Судя по содержанию указанных элементов в новой фазе ее химический состав

близок к стехиометрическому составу интерметаллидной фазы $(\text{Co,Cr})_3(\text{Mo,W})$ (фаза χ).

В связи с изложенным можно предложить следующий поэтапный сценарий образования фазы $(\text{Co,Cr})_3(\text{Mo,W})$ в процессе ползучести сплава ВЖ178П, представленный на рисунке 7.

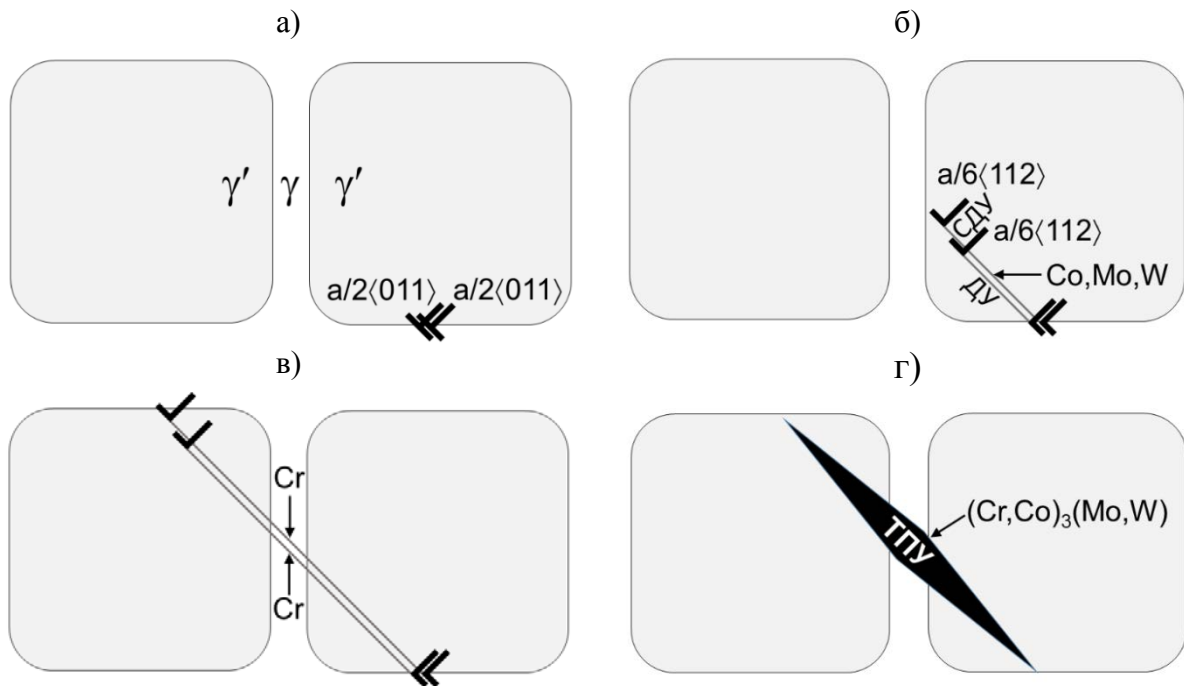


Рис. 7 – Этапы образования фазы $(\text{Co,Cr})_3(\text{Mo,W})$ в процессе ползучести

На первом этапе две дислокации $a/2\langle 011 \rangle$ встречаются на межфазной границе γ/γ' (рис. 7, а). Далее одна межфазная дислокация $a/2\langle 011 \rangle$ внедряется в γ' частицу и расщепляется на две частичные дислокации Шокли по реакции $a/2\langle 011 \rangle \rightarrow a/6\langle 021 \rangle + \text{СДУ} + a/6\langle 012 \rangle$ с образованием между ними сложного дефекта упаковки (СДУ). За ведомой частичной дислокацией Шокли $a/6\langle 021 \rangle$ образуется дефект упаковки ДУ, на котором в процессе ползучести сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Mo и W (рис. 7, б). Когда ДУ пересекает γ -прослойку на нем сегрегируют атомы элемента Cr (рис. 7, в). В конечном итоге концентрация атомов легирующих элементов достигает стехиометрического состава ТПУ фазы

(Co,Cr)₃(Mo,W), которая локально выделяется в частицах γ' фазы в процессе ползучести (рис. 7, з).

Выводы

1. При испытаниях на растяжение при 20 °С и длительную ползучесть при 750 °С образцов гранулированного жаропрочного сплава марки ВЖ178П источниками зарождения при пластической деформации являются внутризеренные карбобориды (Ti, Nb, Ta)(B, C).

2. Пластическая деформация при 20 °С осуществляется путём микродвойникования и перерезания дислокациями частиц γ' -фазы с одновременным образованием дефектов упаковки.

3. Механизм ползучести сплава при температуре 750 °С включает взаимно связанные дислокационные процессы деформации, адсорбцию атомов легирующих элементов на дефектах структуры и локальные фазовые превращения, а именно:

– перерезание дислокациями частиц γ' -фазы с образованием дефектов упаковки и микродвойникование;

– микросегрегацию на дефектах упаковки атомов легирующих элементов Cr, Co, Mo, W и образование атмосфер Сузуки;

– зарождение, рост и выделения на дефектах упаковки частиц ТПУ фазы стехиометрического состава (Cr, Co)₃(Mo, W).

Литература

1. Kear В.Н., Oblak J.M., Giamei A.F. Stacking faults in gamma prime Ni₃(Al,Ti) precipitation hardened nickel-base alloys // Metall. Trans. 1970. Vol. 1. P. 2477–2486.

2. Courbon J., Louchet F. On the mechanisms of formation of superlattice stacking faults in L12 precipitates embedded in a F.C.C. matrix // Physica Status Solidi (a). 1993. Vol. 137. P. 417–428.

3. Vorontsov V.A., Kovarik L., Mills M.J., Rae C.M.F. High-resolution electron microscopy of dislocation ribbons in a CMSX-4 superalloy single crystal // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 4866–4878.

4. Smith T.M., Esser B.D., Antolin N., Viswanathan G.B., Hanlon T., Wessman A., Windl M.D., McComb D.W., Mills M.J. Segregation and η phase formation along stacking faults during creep at intermediate temperatures in Ni-base superalloys // *Acta Mater.* 2015. Vol. 100. P. 19–31.

5. Viswanathan G.B., Sarosi P.M., Henry M.F., Whitis D.D., Milligan W.W., Mills M.J. Investigation of creep deformation mechanisms at intermediate temperatures in René 88 DT // *Acta Materialia.* 2005. Vol. 53. P. 3041–3057.

6. Рогожкин С.В, Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А. Разницын А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г. Исследование гранулированного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. № 1. С. 1–12.

7. Бер Л.Б, Рогожкин С.В, Хомич А.А, Залужный А.Г. Распределение атомов легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *Физика металлов и металловедение.* 2022. Т. 123. №2. С. 177–191.

8. Unocic R.R., Vismanathan G.B, Sarosi P.M., Karthikeyan S., Mills J. L. Mechanisms of creep deformation in polycrystalline Ni-base disk superalloy // *Materials Science and Engineering A.* 2008. Vol. 483-484. P. 25–32.

9. Lilensten L. Antonov S., Gault B., Tin S., Kontis P. Enhanced creep performance in a polycrystalline superalloy driven by atomic-scale phase transformation along planar faults // *Acta Materialia.* 2021. Vol. 202. P. 232-242.

10. Egan A.J., Xue F., Rao Y., Sparks G., Marquis E., Ghazisaeidi M, Tin S., Mills M. J. Local phase transformation strengthening at microtwin

boundaries in Nickel based superalloy // *Acta Materialia*. 2022. Vol. 238. 1 October 2022. 118206. <https://doi.org/j.actamat.2022.118206>

11. Kovarik L., Unocic R.R., Li Ju., Sarosi P., Shen C., Wang Y., Mills M.J. Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys // *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. P. 839–873.

12. Smith T.M., Gabb T.P., Wertz K.N., Evans L.J., Egan A.J., Mills M.J. Enhancing the creep strength of next-generation disk superalloys via local phase transformation strengthening // *Superalloys 2020*. Pennsylvania: The Minerals, Metals, Materials Series. P. 726–736.

13. Smith T.M., Zarkevich N.F., Egan A.J., Stuckner J., Gabb T.P., Lawson J.W., Mills M.J. Utilizing local phase transformation strengthening for nickel-base superalloys // *Communications Materials*. 2021. Vol. 2:106. P. 1–9.

14. Lilensten L., Kurnsteiner P., Mianroodi J.R., Cervellon A., Moverare J., Segersall M., Antonov S., Kontis P. Segregation of solutes at dislocation: a new alloy design parameter for advanced superalloys// *Superalloys 2020*. Pennsylvania: The Minerals, Metals, Materials Series. P. 41–51.

15. Feng L., Egan A.J., Mills M.J., Wang Y. Dynamic localized phase transformation at stacking faults during creep deformation and new criterion for superalloys design // *MRS Communications*. 2022. Vol. 12. P. 991–1001.

16. Бакрадзе М.М., Скугорев А.В., Бубнов М.В., Перевозов А.С., Летников М.Н., Шестаков А.А. Разработка технологии получения заготовок дисков турбины газотурбинных двигателей из нового гранулируемого жаропрочного сплава ВЖ178 методом ГИП + деформация // *Технология легких сплавов*. 2018. № 3. С. 21–27.

17. Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Бер Л.Б., Заводов А.В. Определение химического состава частиц основных фаз в изделиях из гранулируемого никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП // *Труды ВИАМ*. 2016. № 9(45). С. 61–71. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-8-8.

УДК 621.373.826; 621.791.92; 621.762

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ВЖ159, ПОЛУЧЕННОГО ПО АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

© А.М.Хакимов^{1,2}; С.П.Павлинич¹; Е.В.Родин¹

¹Филиал АО «ОДК» «НИИД», г. Москва, 105118, Россия

²ФГБОУ ВО «СамГТУ», г. Самара, 443100, Россия

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследований используемой в аддитивных технологиях металлопорошковой композиции (МПК) из жаропрочного сплава ВЖ159 производства НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, полученной по технологии газовой атомизации. Подобраны режимы прямого лазерного выращивания и изготовлена технологическая проба, по которой проведены исследования структуры и свойств материала. По полученным результатам выданы рекомендации для проведения дальнейших исследований.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, прямое лазерное выращивание, жаропрочный сплав, МПК

Введение

Аддитивное производство считается альтернативой традиционным производственным технологиям, таким как субтрактивная обработка, поскольку позволяет создавать новые, ранее не изготавливаемые, сложные изделия с инновационным дизайном. Рассмотренная в данной работе технология прямого лазерного выращивания (ПЛВ) в соответствии с ГОСТ

Р 57558 [1] относится к типу аддитивного процесса прямого подвода энергии и материала. До настоящего времени в России технология ПЛВ с использованием МПК не внедрена в производство авиационного двигателестроения, но несмотря на это активно проводятся исследовательские работы по изучению материала, получаемого данной технологией.

Характерными недостатками технологии ПЛВ деталей являются наличие многочисленных макродефектов, в частности пористости и участков несплавления, а также повышенная вероятность формирования нежелательных вторичных фаз [2-5], что оказывает существенное отрицательное влияние на механические свойства изделий. В связи с этим контроль микроструктуры выращенного материала является одной из ключевых задач в аддитивном производстве изделий [6].

Методики исследований

Исследование морфологии частиц МПК и структуры, как на поверхности, так и на срезе частиц, производилось при помощи электронного микроскопа QUANTA 3D.

Оценка формы частиц производилась в соответствии с ГОСТ 58418 [7].

Прямое лазерное выращивание производилось на гибридном комплексе прямого лазерного выращивания и механической обработки ГК-01.

Исследование структуры наплавленных зон выполнялось на электронном микроскопе QUANTA 3D.

Химический состав определялся на электронном микроскопе QUANTA 3D методом рентгеноспектрального микроанализа.

Микротвердость измерялась на приборе LEICA МНТ-10 при нагрузке 100 гр. в сердцевине.

Механические свойства определялись в долевым и поперечном направлениях. Выбранные направления позволяют исследовать

зависимость полученных свойств от направления изготовления образцов. Кратковременные свойства определялись по ГОСТ 1497 [8] на электромеханической испытательной настольной машине LFM-50. Длительная прочность определялась по ГОСТ 9651 [9] на электромеханической испытательной настольной машине LFMZ-30.

Результаты исследований

При анализе форм частиц МПК установлено, что частицы имеют сферичную и округлую формы, а также встречаются единичные частицы, имеющие эллипсоидную форму (рис. 1).

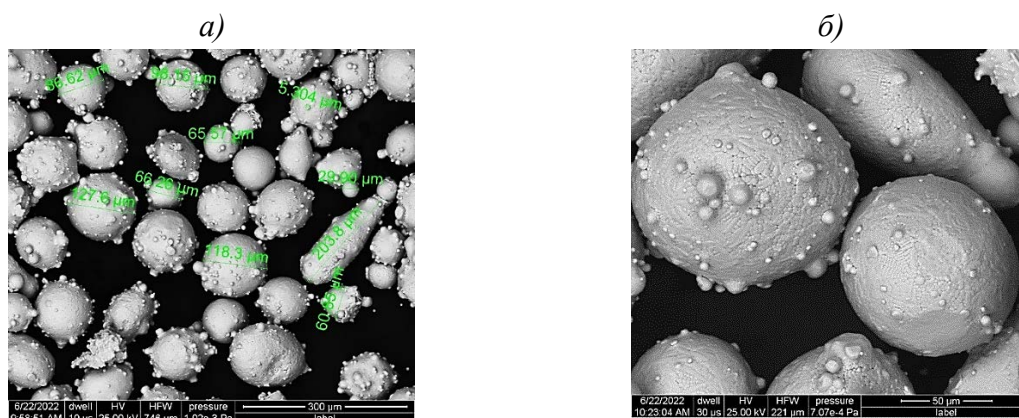


Рис. 1 – Морфология частиц МПК

На поверхности всех исследуемых частиц присутствуют сателлиты – дефект в виде частиц металлического порошка мелких фракций, диффузионно соединенных с более крупными частицами в результате столкновения полужидких капель при распылении расплава [7]. На поверхности отдельных частиц отмечается наличие вмятин, на части – имеется панцирь, образовавшийся в результате столкновения закристаллизовавшихся частиц с каплями расплава при распылении [7]. Поверхность частиц имеет дендритное строение (рис. 1, б).

Размер частиц составляет, в основном 86–127 мкм, имеются отдельные частицы размером 60–65 мкм и частицы неправильной формы размером 67×204 мкм.

Для оценки внутренней структуры и наличия дефектов таких как пористость, произведено исследование среза частиц. По результатам анализа установлено, что в структуре имеются внутренние поры округлой формы с размерами до 100 мкм (рис. 2).

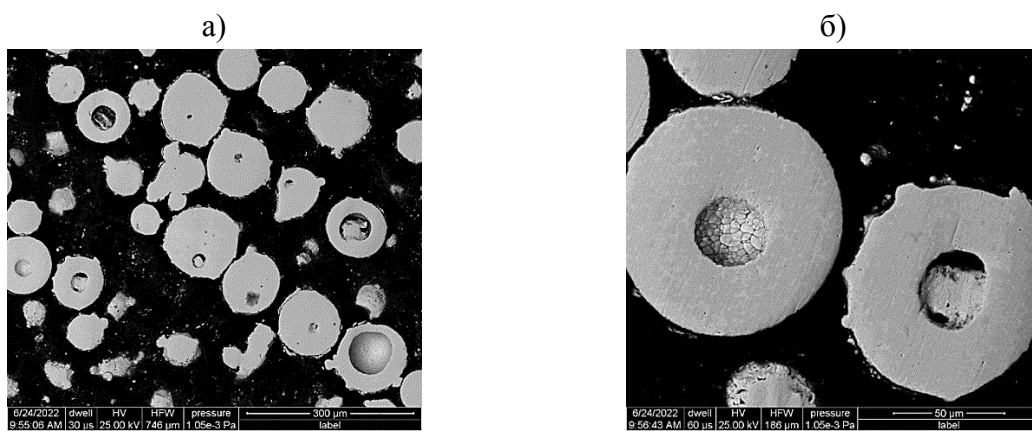


Рис. 2 – Срез частиц МПК

Полученные результаты химического состава удовлетворяют требованиям ТУ 1-595-16-1512-2015 (таблица 1).

Таблица 1

Химический состав МПК

	Содержание элементов, %												
	Ni	O	N	C	S	Mn	Fe	P	Nb	Cr	Al	Si	Mo
проба МПК ВЖ159	основа	0,01	0,0066	0,075	0,0042	0,004	0,13	0,011	3,03	26,77	1,36	0,056	7,5
ТУ 1- 595-16- 1512- 2015	основа	≤0,01 и ≤0,015	0,005- 0,01	0,04-0,08	≤0,013	≤0,5	≤3,0	≤0,013	2,7-3,4	26,0-28,0	1,25-1,55	≤0,8	7,0-7,8

Технологическая проба проводилась по ранее подобранным стабильным режимам ПЛВ, указанным в таблице 2.

Таблица 2

Режимы ПЛВ								
№ режима	Мощность излучения, кВт	Ø пятна, мм	Высота слоя Z, мм	Шаг между слоями в пл-ти XY, мм	Скорость наплавки, мм/с	Расход порошка, г/мин	Расход аргона (транспорт), л/мин	Расход аргона (защитный), л/мин
1	1,6	2,7	0,6	1,6	25	25	8	3
2	1,8							
3	2,0							
4	2,2							

При исследовании макро- и микроструктуры выращенных образцов установлено (рис. 3, 4).

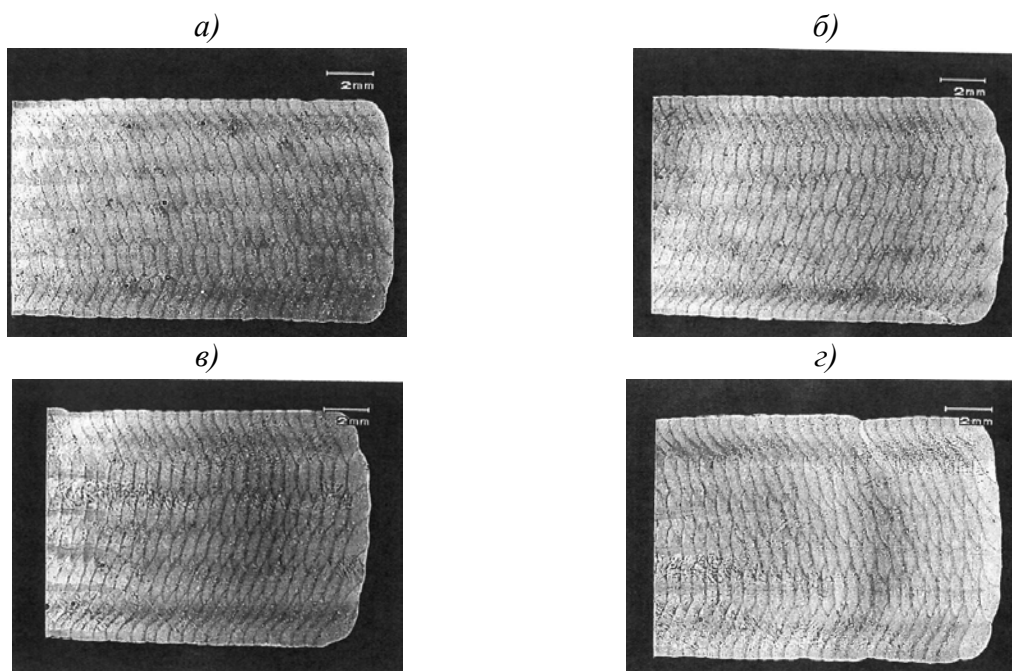


Рис. 3 – Макроструктура выращенных образцов, где:
а) образец № 1; б) образец №2; в) образец № 3; з) образец № 4

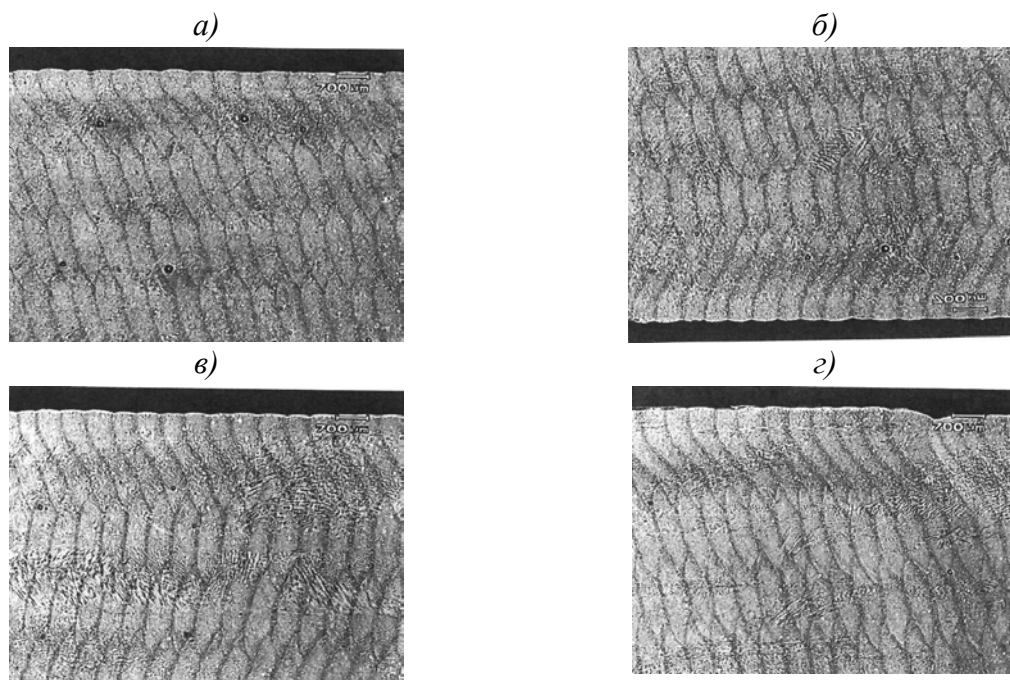


Рис. 4 – Микроструктура выращенных образцов, где:
а) образец № 1; б) образец № 2; в) образец № 3; з) образец № 4

– макроструктура материала имеет слоистое строение, внутри слоя строение «чешуйчатое»;

– в структуре материала на всех образцах наблюдается пористость, наследованная из исходных МПК. Величина пор составляет: на образце № 1 200 мкм, образце № 2 150 мкм и на образцах № 3 и № 4 100 мкм;

– микроструктура материала всех образцов характерна для литого состояния и имеет дендритное строение;

– микротвердость материала равномерная по объему и составляет $HV_{cp} = 240\text{--}256 \text{ кгс/мм}^2$.

– спектральный анализ выращенных образцов показал полное соответствие по химическому составу.

По результатам металлографических исследований, наиболее оптимальным был выбран режим № 3, так как при данном режиме образуется наименьшее количество дефектов в структуре материала,

полученного ПЛВ, а наплавленные слои формируются более стабильно без перегрева материала.

В связи с вышеуказанным, механическим испытаниям подвергнуты образцы, изготовленные только по режиму № 3. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты механических испытаний

	Кратковременные свойства в направлении X-Y	Кратковременные свойства в направлении Z	Длительные свойства в направлении X-Y	Длительные свойства в направлении Z
Температура испытаний	20 °С	20 °С	650 °С	650 °С
$E_{ст}$, МПа	131,1	162,9	-	-
σ_B , МПа	913	900	-	-
$\sigma_{0,2}$, МПа	652	660	-	-
$\sigma_{пц}$, МПа	615	631	-	-
δ , %	10,9	17,7	-	-
ψ , %	14,6	31,7	-	-
t, час	-	-	50,0 (снят)	50,0 (снят)

Из таблицы 3 видно, что полученный уровень предела прочности составляет более 900 МПа в различных направлениях.

Заключение

По результатам проведенных исследований, наиболее оптимальным был выбран режим № 3, так как при данном режиме образуется наименьшее количество дефектов в структуре материала, полученного ПЛВ, а наплавленные слои формируются более стабильно без перегрева материала. Уровень предела прочности составляет порядка 900 МПа в различных направлениях. Все образцы выдержали нагрузку 50 кгс/мм² более 50 часов.

Для дальнейшего увеличения показателей прочности требуется отработка режимов термической обработки, с целью упрочнения полученного по технологии ПЛВ материала. Также, прочностные показатели возможно увеличить с использованием «бездефектного» по структуре исходного материала МПК.

Литература

1. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. [Электронный ресурс] // standartgost.ru - URL: https://standartgost.ru/g/ГОСТ_P_57558-2017 (дата обращения 17.08.2022).

2. Sui S., Chen J., Ming X.L., Zhang S.P., Lin X., Huang W.D. The failure mechanism of 50 % laser additive manufactured Inconel 718 and the deformation behavior of laves phases during a tensile process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. Vol. 91. P. 2733–2740.

3. Lakshmi L. Parimi, Ravi G. A., Daniel Clark, Moataz M. Attallah. Microstructural and texture development in direct laser fabricated IN718. *Mater. Charact.* 2014. Vol. 89. P. 102–111.

4. Tammam-Williams S., Withers P. J., Todd I., Prangnell P.B. The influence of porosity on fatigue crack initiation in additively manufactured titanium components. *Sci. Rep.* 2017. No. 7. P. 1–13.

5. Farber B., Small K.A., Allen C., Causton R.J., Nichols A., Simbolick J., Taheri M.L. Correlation of mechanical properties to microstructures in Inconel 718 fabricated by direct metal laser sintering. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2018. Vol. 712. P. 539–547.

6. Хакимов, А.М. Влияние технологии прямого лазерного выращивания на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава системы Ni–Cr–W–Mo [Текст] / А.М. Хакимов, С.С. Жаткин, К.В. Никитин и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. №. 2. - С. 60–70.

7. ГОСТ 58418-2019 Аддитивные технологии. Металлические порошки и проволоки. Виды дефектов. Классификация, термины и определения. [Электронный ресурс] // standartgost.ru - URL: https://standartgost.ru/g/ГОСТ_58418-2019 (дата обращения 17.08.2022).

8. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. [Электронный ресурс] // standartgost.ru - URL: https://standartgost.ru/g/ГОСТ_1497-84 (дата обращения 22.07.2022).

9. ГОСТ 9651-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах. [Электронный ресурс] // standartgost.ru - URL: https://standartgost.ru/g/ГОСТ_9651-84 (дата обращения 22.07.2022).

УДК 621-039-419; 620.22-419; 537.868

**СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ИЗГИБНОЙ ПРОЧНОСТИ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО
ГРАДИЕНТА**

И.В. Злобина^{1,2}, к.т.н.; Н.В. Бекренев², д.т.н.,

А.С. Егоров¹, к.х.н.; Р.Н. Шамсутдинов²

**METHOD FOR INCREASING THE FLEXURAL STRENGTH
OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS OPERATING
UNDER TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS**

Zlobina Irina Vladimirovna, Bekrenev Nikolai Valerievich,

Egorov Anton Sergeevich, Shamsutdinov Ruslan Nail'evich

irinka_7_@mail.ru, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, egorov@irea.org.ru,

ruslan.shamsutdinov.2014@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

²*СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов*

²*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov*

Аннотация

Проведено исследование результативности обработки СВЧ электромагнитного поля на полимерные композиционные материалы с

целью повышения их прочностных свойств при работе в условиях температурного градиента в интервале (-20 °С - +65 °С).

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, изгибные напряжения, температурный градиент, СВЧ электромагнитное поле, контактное взаимодействие

Abstract

A study was made of the effectiveness of processing a microwave electromagnetic field on polymer composite materials in order to increase their strength properties when operating under conditions of a temperature gradient in the range (-20 °С - +65 °С).

Keywords:

polymer composite materials, bending stresses, temperature gradient, microwave electromagnetic field, contact interaction

Изложены результаты исследований прочности и жесткости образцов из угле- и стеклопластика после воздействия на них в отвержденном состоянии СВЧ электромагнитного поля и последующих охлаждения до -20 °С и нагрева до +65 °С в сравнении с контрольными образцами. Установлено увеличение значений напряжений трехточечного изгиба угле- и стеклопластика соответственно на 33 % и 12 %, поперечного модуля упругости – на 36 % и 15 %.

Показана связь эффекта упрочнения полимерных композиционных материалов с ранее сформулированной авторами гипотезой о механизме воздействия СВЧ электромагнитного поля на используемые в исследованиях материалы.

Развитие инфраструктуры Крайнего Севера и Арктического шельфа является одной из приоритетных задач обеспечения экономической и военной безопасности России. В настоящее время и в перспективе прогнозируется расширенное применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) для объектов энергетики, строительства и транспортных систем, применяемых в том числе в указанных районах [1, 2]. Характерные для указанных регионов ветровые нагрузки в сочетании с сезонными и суточными колебаниями температур и влажности, длительным действием солнечной радиации в период «полярного дня» приводят к старению матрицы ПКМ и потере первоначальных прочностных характеристик материала. Исследование поведения конструкций из ПКМ в экстремальных условиях Арктики и Антарктики выявило особую важность их термостабильности в широком интервале температур в условиях периодических теплосмен, вызванных периодическим воздействием прямых лучей активного Солнца и низких температур при появлении сплошной облачности в высоких широтах [3-6]. Эффективным методом модифицирования ПКМ с целью повышения механических свойств изделий из них является применение воздействия СВЧ электромагнитного поля, в том числе – на отвержденные системы [7-9]. Авторами в процессе исследований, проводившихся в период 2015–2021 гг., экспериментально установлено увеличение прочностных свойств отвержденных угле- и стеклопластиков после воздействия на них в течение 1–2 минут (в зависимости от характеристик материала) СВЧ электромагнитного поля частотой 2,45 ГГц с определенной плотностью потока энергии и доказано сохранение положительного эффекта СВЧ воздействия после экспозиции образцов из конструкционного угле- и стеклопластика в течение 16 месяцев в условиях умеренно континентального климата [10].

Целью исследований явилось выявление возможности расширения диапазона условий эксплуатации конструкционных элементов из ПКМ, армированных тканями на основе углеродных и стеклянных волокон, в результате их модифицирования в СВЧ электромагнитном поле путем сравнительной оценки изменения их прочности при воздействии перепадов температур.

В экспериментах использовали образцы конструкционного угле- и стеклопластика производства ООО «Еврокомплект», г. Калуга в виде плоскопараллельных пластин размерами $70 \times 10 \times 5$ мм и $70 \times 10 \times 5,5$ мм соответственно. Образцы разделяли на две группы: контрольные и опытные. Проводили испытания образцов, выдержанных в условиях лабораторного помещения, непосредственно после охлаждения и после охлаждения с последующим нагревом. СВЧ обработку опытных образцов осуществляли одновременно партиями из 5 штук на экспериментальном оборудовании, созданном на базе установки «Жук-2-02» (ООО НПП «АгроЭкоТех», г. Обнинск, Калужской обл.) с камерой лучевого типа с неограниченным объемом (излучение в открытое пространство) при частоте 2,45 ГГц и плотности потока энергии при модифицировании углепластика $(17-18) \times 10^4$ мкВт/см² и стеклопластика – $(45-50) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 2 минут. На этих режимах обеспечивается максимальный упрочняющий эффект СВЧ воздействия [9]. Обе группы образцов последовательно охлаждали до температуры -20 °С при влажности 50 % и нагревали до температуры $+65$ °С в камере для моделирования условий окружающей среды и испытаний на стойкость к термоциклированию BINDER 115. Образцы испытывали по схеме трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ Р 56805-2015 с использованием специальной компьютерной установки с тензометрическими датчиками усилий с программным обеспечением LabView (ИП «Майоров», г. Орел). Скорость нагружения составила

350 мм/мин. По результатам испытаний по графикам кинетики нагружения вычисляли поперечную нагрузку и изгибающий момент, на основе замеров фактических поперечных размеров образцов вычисляли моменты сопротивления и инерции их сечения, рассчитывали текущие значения разрушающих напряжений трехточечного изгиба и поперечный модуль упругости. Дополнительно оценивали остаточную деформацию образцов и характер повреждений, полученных в процессе испытаний.

Обобщенные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1–4.

Таблица 1

Изменение разрушающих напряжений σ_F и поперечного модуля E при трехточечном изгибе контрольных и опытных образцов в зависимости от температуры t проведения испытаний

Материал	$t = +20^\circ\text{C}$			$t = -(15-18)^\circ\text{C}$			Нагрев от $t = -20^\circ\text{C}$ до $t = +60^\circ\text{C}$		
	σ_F , МПа	E , МПа	τ , мс	σ_F , МПа	E , МПа	τ , мс	σ_F , МПа	E , МПа	τ , мс
Углепластик контрольный	112	34200	134	94,91	38500	75	10,62	177,48	81
Углепластик опытный	120	43400	283	109,44	45000	259	14,17	240,7	158
Δ	1,07	1,27	2,11	1,15	1,168	3,45	1,33	1,36	1,95
Стеклопластик контрольный	75,5	7100	127	70,7	7700	58	5,59	83,43	73
Стеклопластик опытный	80	8600	417	79,2	8700	144	6,263	95,94	123,3
Δ	1,06	1,21	3,28	1,12	1,13	2,48	1,12	1,15	1,68

Установлено, что отрицательные температуры приводят к снижению прочности контрольных образцов угле- и стеклопластика соответственно на 15,3 % и на 6,4 %. Для опытных образцов снижение составляет 9 % и 1 %, т.е. при отрицательных температурах испытаний опытные образцы показывают на (12–15) % большую изгибную прочность по сравнению с контрольными. При этом в 2,5–3,5 раза возрастает время до наступления необратимого повреждения. Нарастание нагрузки для опытных образцов может быть описано степенной зависимостью, для контрольных образцов – зависимость близка к линейной (рис. 1). Отмеченные особенности могут свидетельствовать о преимущественно хрупком механизме разрушения

контрольных образцов. У опытных образцов отмечается определенная доля пластической деформации.

Проведена сравнительная оценка изменения прочности ПКМ при воздействии перепадов температур.

После быстрого (в течение 5 минут) нагрева с отрицательных температур до установленного значения напряжения трехточечного изгиба оказываются сниженными практически на порядок относительно данного параметра исходных образцов (находившихся в помещении), что может быть объяснено известным фактом повышения пластичности отвержденных эпоксидных полимеров при нагреве до температур от 50 °С до 70 °С [11].

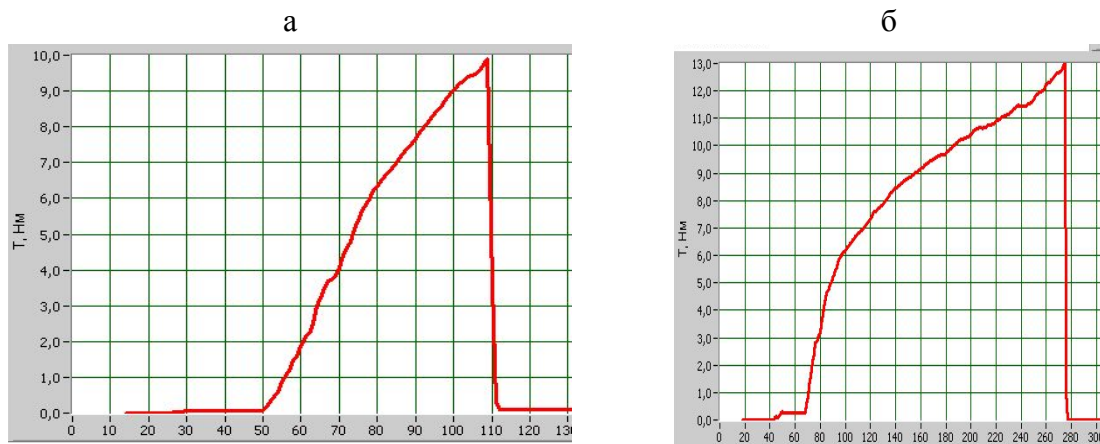


Рис. 1 – Типичные графики нагружения контрольных (а) и опытных (б) образцов углепластика при температуре -20 °С (по оси абсцисс – время в миллисекундах)

Кинетика нагружения образцов при этом показывает явную пластическую составляющую деформаций как контрольных, так и опытных образцов (рис. 2). При этом опытные образцы углепластика и стеклопластика показывают в нагретом состоянии, соответственно на 33 % и 12 % большую изгибную прочность по сравнению с контрольными.

Отмечено повышение жесткости опытных образцов, определенное по значениям поперечного модуля, соответственно на 36 % и 15 %. Эффект

увеличения разрушающих напряжений и увеличения времени до разрушения опытных образцов проявляется в значительно большей степени для образцов из углепластика.

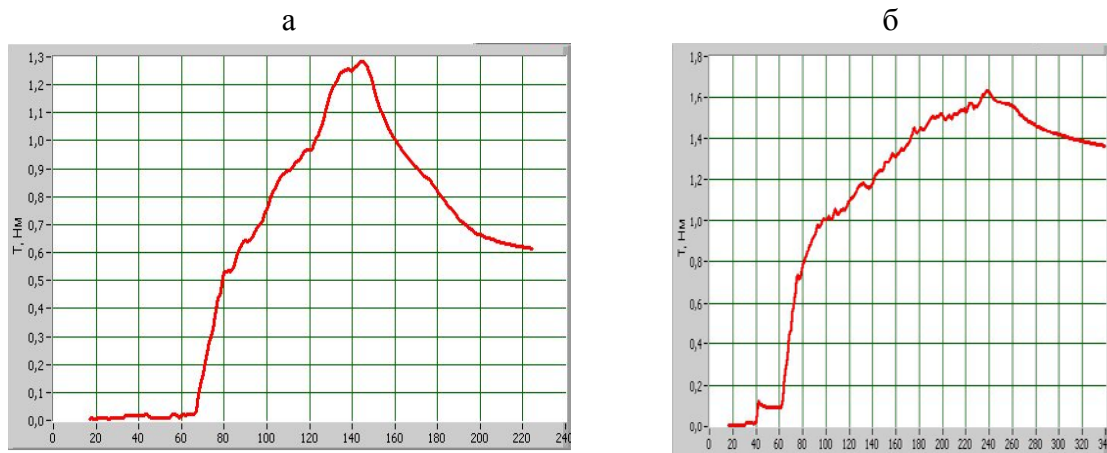


Рис. 2 – Типичные графики нагружения контрольных (а) и опытных (б) образцов углепластика после нагрева до +65 °С с предварительным охлаждением до температуры -20 °С (по оси абсцисс – время в миллисекундах)

При рассмотрении процесса нагружения и деформации образцов констатировано, что исследуемые ПКМ теряют несущую способность в результате упруго-пластической деформации без полного разрушения в отличие от испытаний данных материалов при нормальных (18–25) °С температурах (рис. 3, 4). При этом контрольные образцы имеют значительную остаточную деформацию после снятия нагрузки. Для опытных образцов характерно практически полное восстановление исходной прямолинейной формы.

Размеры области, охваченной повреждениями, в опытных образцах угле- и стеклопластика меньше по сравнению с контрольными в 1,5–2 раза, что свидетельствует о большей межслоевой адгезии в подвергнутых воздействию СВЧ электромагнитного поля образцах. Предположительно этот эффект обусловлен повышением изотропности композитов, что достигается за счет совместного влияния теплового и волнового процессов, в результате которых реализуется увеличение площади контакта на

границе «матрица-волокно» и, соответственно, повышается равномерность перераспределения действующей нагрузки по большей площади армирующих волокон.

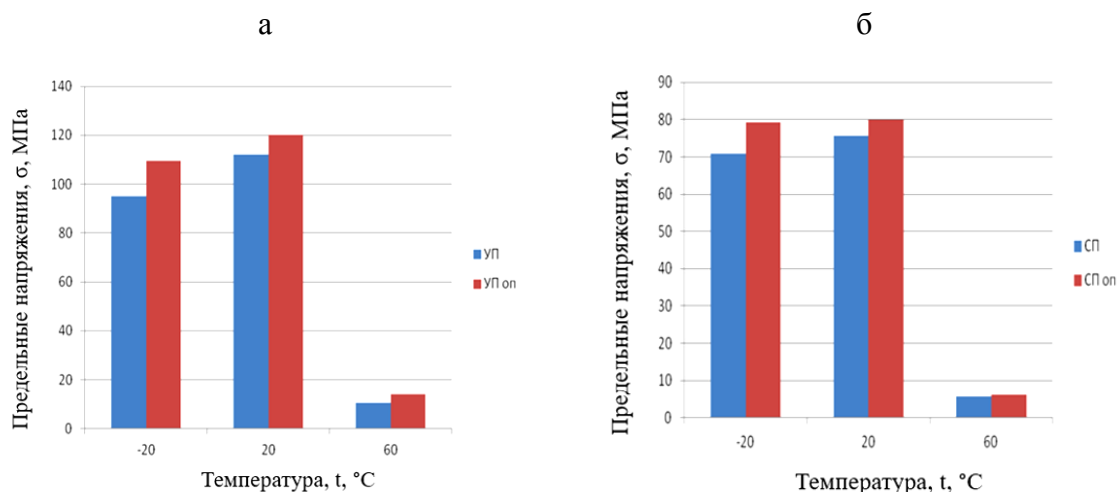


Рис. 3 – Средние значения предельных напряжений при трехточечном изгибе в зависимости от температуры испытаний: углепластик (а), стеклопластик (б)

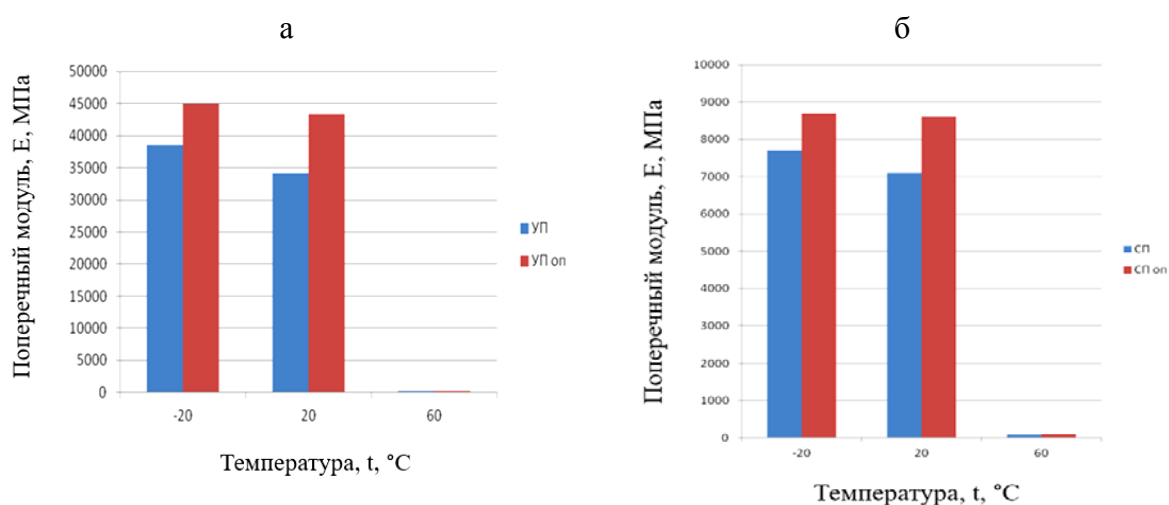


Рис. 4 – Средние значения поперечного модуля при трехточечном изгибе в зависимости от температуры испытаний: углепластик (а), стеклопластик (б)

При воздействии отрицательных температур в структуре ПКМ происходят следующие изменения. Благодаря значительной гидрофильности образовавшиеся за счет усадки связующего при отверждении ПКМ пустоты наполняются влагой, которая адсорбируется на

поверхности материала, проникает в трещины и микрополости. За счет этого в процессе замерзания происходит расклинивание пустот с образованием микротрещин, охрупчивание аморфной структуры матрицы, снижение возможностей к деформациям под нагрузкой. Вследствие указанных причин усиливается дефектообразование в структуре ПКМ и растут внутренние напряжения. Выше было отмечено, что при нагреве отвержденной эпоксидной смолы до температуры (40–70) °С происходит повышение ее пластичности. СВЧ нагрев ПКМ до указанной температуры приводит к частичной пластификации, а волновые процессы стимулируют колебания макромолекул и повышают вероятность их конформационных поворотов. При переходе матрицы из высокоэластичного состояния в твердое, увеличивается число поверхностей и их площадь контакта наполнителя и связующего. В результате уменьшаются размеры пустот, что снижает объем поглощенной из окружающей среды влаги и, соответственно, уменьшается объем повреждений, вызванных расклинивающим эффектом при ее замерзании. Обработка в СВЧ электромагнитном поле обеспечивает рост количества армирующих волокон, вовлеченных в процесс восприятия нагрузки, что позволяет увеличить упругость ПКМ при работе в условиях температурного градиента.

Таким образом, обработка в СВЧ электромагнитном поле значительно уменьшает зависимость прочности ПКМ от действия отрицательных температур. Влияние отрицательных температур на поперечный модуль менее выражено. При этом сохраняется тенденция уменьшения влияния отрицательных температур на механические характеристики опытных образцов.

При нагреве до температур пластификации матрицы +(60–70) °С после охлаждения наблюдается снижение прочности как контрольных, так и опытных образцов (в 10,5–8,5 раз для углепластика и в 13,5–12,8 раз для

стеклопластика). Поперечный модуль снижается более, чем на 2 порядка, что свидетельствует о практически полной потере несущей способности исследуемыми материалами. В тоже время после перехода связующего из высокоэластичного в твердое состояние в процессе последующего охлаждения до нормальной температуры опытные образцы полностью восстанавливают исходную форму, а для контрольных отмечается значительная остаточная деформация.

Эффективность упрочняющего воздействия СВЧ обработки на прочностные характеристики ПКМ проявляется в большей степени в экстремальных условиях эксплуатации.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт». Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022.

Литература

1. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) / М.С. Дориомедов // Труды ВИАМ, № 6-7 (89), 2020. С. 29–37.
2. <http://xn--80aplem.xn--p1ai/analytics/Mirovoj-rynok-uglerodnogo-volokna/>.
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.
4. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3 т. – Т. 1. Прогнозирование и анализ экстремальных воздействий / Ю.В. Полежаев, С.В. Резник, Э.Б. Василевский и др.; Под ред. С.В. Резника. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 224 с.

5. Горынин И.В. Конструкционные материалы – важный элемент надежности и экологической безопасности инфраструктуры Арктики /И.В. Горынин // Арктика: экология и экономика № 3 (19), 201. С. 82–87.

6. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // Вестник Российской Академии наук. 2017. Т. 87, № 9. С. 831–843.

7. Thuery, J. Microwave: industrial, scientific, and medical applications / J. Thuery. – Boston : Artech House Publishers, 1992. 475 p.

8. Архангельский Ю. С. Справочная книга по СВЧ-электротермии / Ю.С. Архангельский. – Саратов: Научная книга, 2011. 560 с.

9. Злобина И.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля / И.В. Злобина, Н.В. Бекренев // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика.2022. Т. 22. № 2. С. 158–169.

10. Злобина И.В. Влияние обработки в СВЧ электромагнитном поле на изменение изгибной прочности конструкционных элементов из отвержденных углепластиков под действием факторов внешней среды / И.В. Злобина, И.С. Кацуба, Н.В. Бекренев // Известия Волгоградского государственного технического университета, 2020. № 3 (238). С. 20–22.

11. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители /Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия-Пресс. ЛТД., 1995. 371 с.

УДК 621.45.017; 519.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЛОПАТКИ ГТД С ТРЕЩИНОЙ ЧЕРЕЗ МОДАЛЬНЫЙ И СТАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ ANSYS

Артамонов М.А.¹, к.ф.-м.н.; Пахомов Н.А.¹

Maxim Artamonov¹, Nikolai Pakhomov¹

maxartamonov@gmail.com

¹*Филиал ПАО «УМПО», Опытнo-конструкторское бюро имени А. Люльки*

Аннотация

Проведен сравнительный анализ способов моделирования динамически напряженного состояния для деталей с внедренной трещиной в программном комплексе ANSYS.

Ключевые слова:

усталостное разрушение, усталостная трещина, моделирование трещины, коэффициент интенсивности напряжений

Abstract

A comparative analysis of methods for modeling the dynamic stress state of parts with embedded crack in the ANSYS software package is carried out.

Keywords:

fatigue fracture, fatigue crack, crack modeling, stress intensity factor

Реферат

В программном комплексе ANSYS для расчета частот и форм собственных колебаний применяется модуль модального анализа (modal).

В нем можно исследовать качественное распределение напряжений, в том числе в деталях с трещиной. Для определения коэффициента интенсивности напряжений (КИН) необходимо провести численный расчет распределения напряжений. Расчет КИН возможен в статическом анализе модуля *static structure*, поэтому возникла необходимость симитировать в нем колебания динамически нагруженной системы.

На примере лопатки первой ступени КНД, было рассмотрено два способа воспроизведения динамического состояния и проведен сравнительный анализ. По результатам расчета был определен приоритетный способ.

Введение

Известно, что усталостное разрушение является одним из наиболее распространенных видов разрушения в процессе эксплуатации летательных аппаратов. Рост усталостной трещины можно разделить на три стадии — первая (начальная) стадия роста трещины, вторая стадия (устойчивый рост) и третья (ускоренный рост трещины) [1].

Одним из определяющих параметров трещины, является КИН:

$$\Delta K = \Delta \sigma \sqrt{\pi \cdot l \cdot Y}, \quad (1)$$

где $\Delta \sigma$ – размах приложенного напряжения; l – длина трещины; Y – коэффициент, зависящий от размеров образца или детали.

Существует зависимость, определяющая скорость роста усталостной трещины и КИН (уравнение Пэриса) [1]:

$$\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^m \quad (2)$$

Здесь C и m – коэффициенты, характеризующие динамику развития усталостной трещины для второй стадии роста. Их определяют путем испытания на скорость роста трещины усталости образцов при внецентровом растяжении.

Важно уметь моделировать динамически нагруженные конструкции с трещиной. В представленном программном комплексе ANSYS, расчет КИН возможен только в статических задачах (модуль в ANSYS – «static structure»). Для решения поставленной задачи было предложено два способа воспроизведения динамического состояния в модуле «static structure» и выполнен сравнительный анализ.

Объект исследования

Объектом исследования выступает рабочая лопатка первой ступени КНД. Материал лопатки – двухфазный титановый сплав ВТ6. Расчеты проводились для температуры 20 °С, физические свойства материала для этой температуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства

Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, ГПа	Коэффициент Пуассона
4430	123	0,34

Методика расчета

Первый способ имитации колебаний в статической задаче заключается в установлении таких сил или отклонений, чтобы напряженное состояние в детали было сходное с тем, что наблюдается при динамическом нагружении.

Был проведен расчет динамически напряженного состояния лопатки по первой колебательной форме. Чтобы определить ось минимальной жесткости, вдоль которой лопатка совершает колебания, был проведен статический расчет. Для этого лопатка фиксируется по замку, а к верхнему торцу лопатки прикладывается единичная сила, направленная перпендикулярно замку лопатки. При повороте заданной силы на

некоторый угол по направлению крутки пера лопатки (Рис. 1), будет изменяться и отклонение (деформация) торца. Тогда, при его максимальном значении направление действие силы будет совпадать с осью минимальной жесткости.

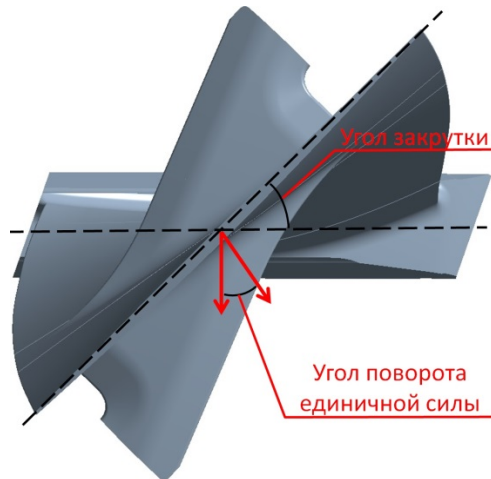


Рис. 1 – Схема нахождения угла поворота единичной силы

Данная задача может быть решена в модуле оптимизации (Direct Optimization), здесь задается критерий максимизации деформаций по торцу лопатки в зависимости от угла поворота единичной силы. Для ее решения использовался адаптивный одноцелевой метод (Adaptive Single-Objective) [2]

По результатам расчета, угол между продольным направлением замка лопатки и осью минимальной жесткости составил $18,4^\circ$ (рис. 2). По центру подошвы замка задается цилиндрическая система координат, по которой задается отклонение торца (рис. 3).

Главный недостаток данного способа – сложность подбора сил или отклонений, для воспроизведений форм колебаний выше первой.

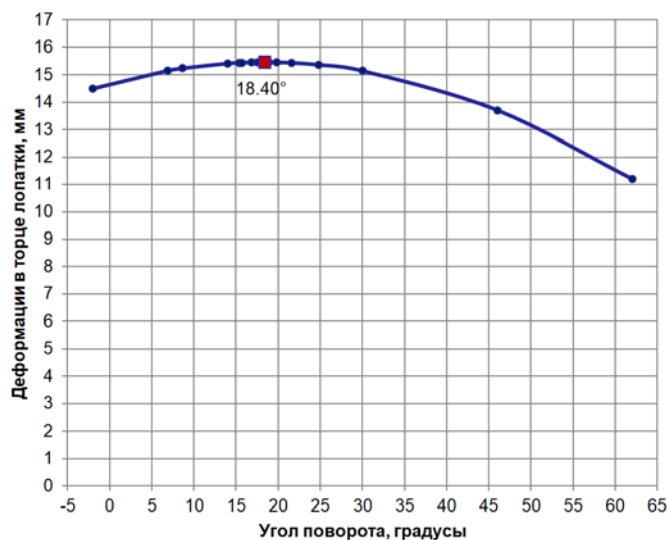


Рис. 2 – Зависимость поворота единичной силы от деформации в торце лопатки

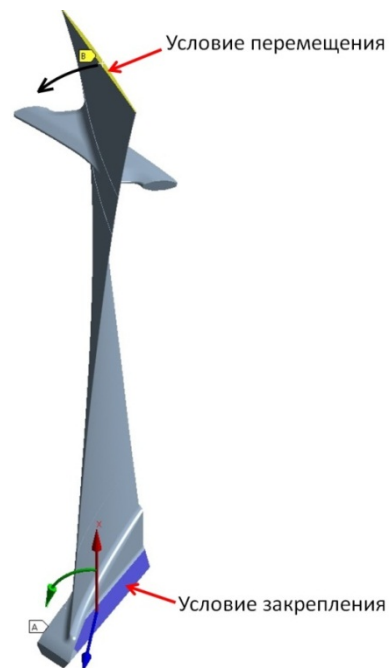


Рис. 3 – Граничные условия

Второй способ имитации колебаний в статической задаче заключается в том, что из модальной задачи в расчет с трещиной загружаются данные по перемещениям каждого узла конечно-элементной модели.

Изначально, производится расчет динамических характеристик лопатки, закрепленной по замку. По его результатам составляется текстовый файл, содержащий координаты узлов модели и их смещение по трем координатным осям. Для уменьшения объема файла, были выбраны только узлы, находящиеся на поверхности лопатки. Амплитуда полученных колебаний варьируется коэффициентом, на который умножаются значения перемещений.

Через модуль External Data, файл загружается в статический расчет лопатки с трещиной, на рис. 4 показаны компоненты перемещения.

В отличие от первого способа, возможно воспроизведение более высоких форм колебаний.

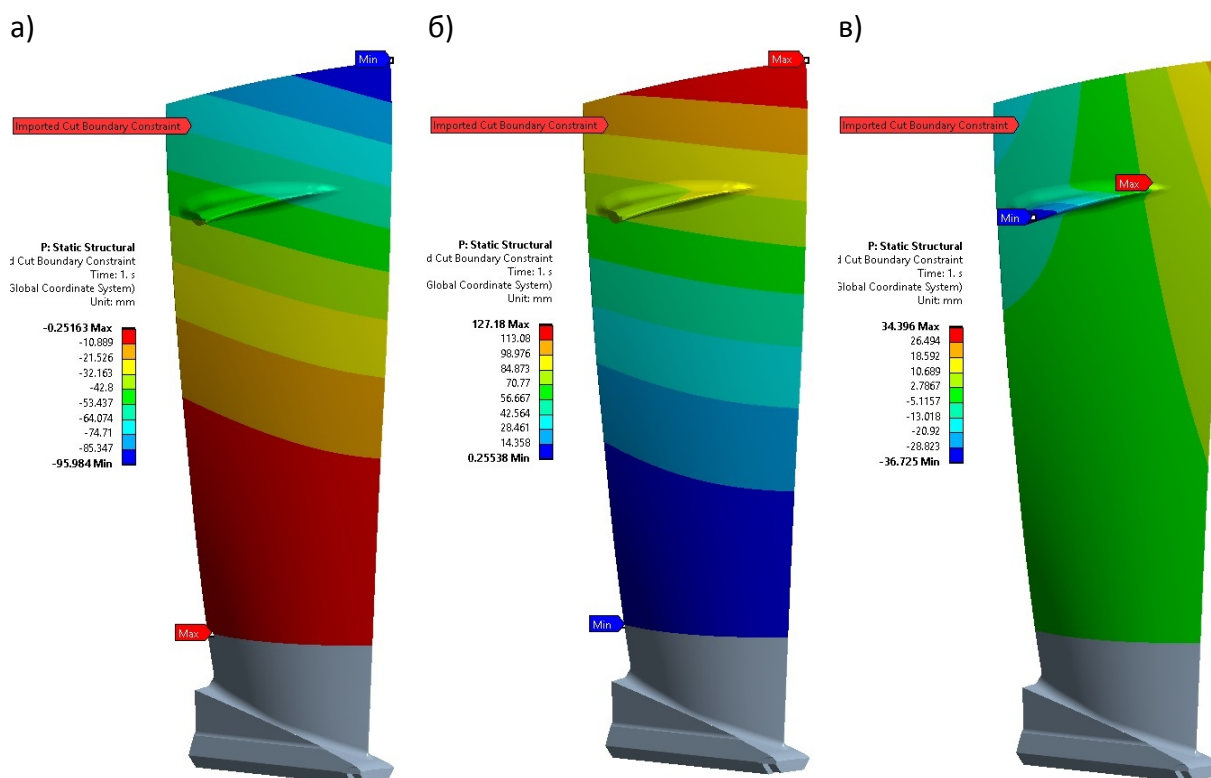


Рис. 4 – Значения поузловых перемещений по направлениям:
а) Осевое; б) Окружное; в) Радиальное

Результаты исследования

Для каждого способа, был проведен **статический расчет** модели лопатки с введенной трещиной. Было рассмотрено влияние способа имитации колебательного процесса на точность воспроизведения поля напряженного состояния по первой колебательной форме.

Геометрические параметры трещины задавались на основе фрактографического анализа одного из случая разрушения лопатки первой ступени КНД [3]. Конечно-элементная модель представлена на рис. 5, область около трещины заполняется десятиузловыми тетраэдрическими элементами (SOLID187) [4]. Для корректного расчета КИН во втором способе, эта область не учитывается при введении поузловых перемещений. Закрепление осуществляется по замку.

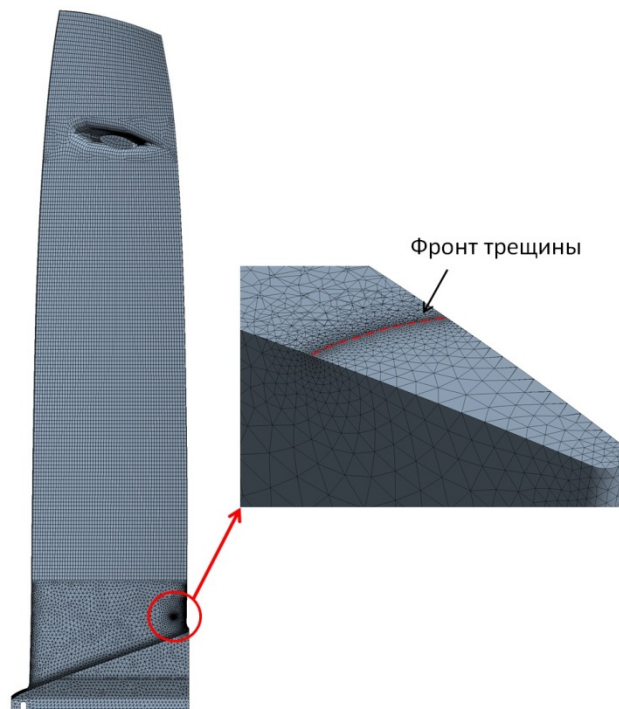


Рис. 5 – Конечно-элементная модель лопатки с введенной трещиной

Оба способа имитации колебаний качественно сравнивались по распределению напряжений с модальным анализом лопатки с трещиной.

Из полученных результатов видно, что распределение напряжений по второму способу нагружения эквивалентно распределению напряжений, полученному в модальном расчете. Для первого способа заметны значительные расхождения в распределении напряжений, что может отразиться на определении КИН. Использование второго способа позволяет корректно учесть работу бандажной полки во время динамического нагружения лопатки при ее эксплуатации.

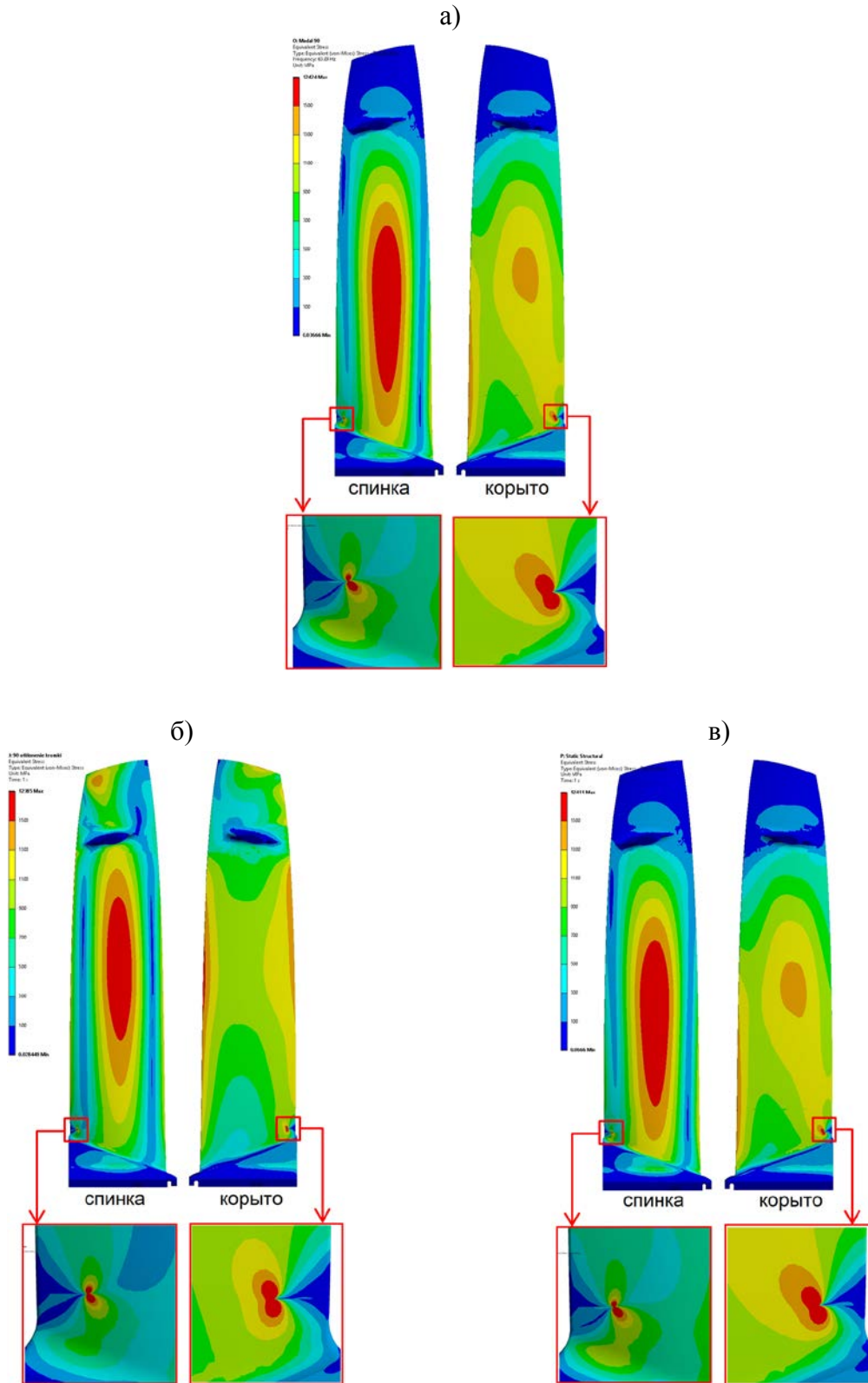


Рис. 6 – Распределение напряженного состояния в лопатке от способа нагружения:
а) Модальный анализ; б) Первый способ нагружения; в) Второй способ нагружения

Выводы

Был определен способ имитации колебательного процесса в статической задаче. В работе данный способ применялся к лопатке первой ступени КНД, но его возможно использовать и к другим деталям. Применение приведенного способа в численном расчете, позволяет более точно моделировать динамически напряженное состояние в моделях с внедренной трещиной и работающей бандажной полкой.

Литература

1. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталость металлов. — М.: Наука, 2015, 484 с.
2. Численные методы для физиков. Нелинейные уравнения и оптимизация: учебное пособие / В.В. Зайцев, В.М. Трещев. — Самара, 2005. — 86 с.: ил.
3. Артамонов М.А., Пахомов Н.А., Терешко А.Г., Говоров А.А., Кузьмин С.А. Определение напряженного состояния лопатки первой ступени КНД, испытанной на вибростенде, фрактографически-расчетным способом // Климовские чтения – 2022. Перспективные направления развития авиадвигателестроения: Сборник трудов. СПб.: Скифия-принт, 2022. С. 297-300.
4. Морозов, Е. М., Муйземнек А.Ю., Шадский А.С. ANSYS в руках инженера. Механика разрушения / Е. М. Морозов, А. Ю. Муйземнек, А. С. Шадский. — М.: Ленанд, 2010. — 456 с.

УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ МЕДИ НА АМОРФИЗАЦИЮ СПЛАВА 1СР ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ ПЛАВЛЕНИИ

Д.П. Ерутин¹, Е.В. Борисов¹, к.т.н.;

А.А. Попович¹, д.т.н.; В.Ш. Суфияров¹, к.т.н.

Erutin Danil Petrovich¹, Borisov Evgenii Vladislavovich¹,

Popovich Anatoliy Anatolyevich¹, Sufiiarov Vadim Shamilevich¹

*erutin@inbox.ru, evgenii.borisov@icloud.com, director@immet.spbstu.ru,
vadim.spbstu@yandex.ru*

¹*ФГАОУ ВО «СПбПУ», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования образцов, полученных с помощью селективного лазерного плавления порошка ферромагнитного сплава 1СР и смеси порошков 1СР-медь при использовании одного и того же набора параметров процесса. С помощью оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены данные о макроструктуре, фазовом составе и степени аморфизации образцов. Результаты исследования могут быть использованы для дальнейшего исследования и разработки технологии получения композитных магнитомягких материалов с помощью селективного лазерного плавления.

Ключевые слова:

селективное лазерное плавление, аморфная фаза, магнитомягкий сплав, композитный материал, аддитивное производство

Abstract

In this work, results of the investigation of selective laser melted samples of 1CP powder and mixture of 1CP and copper powders are presented. Macrostructure, phase composition and amorphization degree data of the samples were obtained using optical microscopy, X-Ray diffraction analysis and differential scanning calorimetry. Investigation results can be used for further research and development of the technology of soft-magnetic composites manufacturing via selective laser melting.

Keywords:

selective laser melting, amorphous phase, soft-magnetic alloy, composite material, additive manufacturing

Введение

Нанокристаллические и аморфные сплавы на основе железа являются одними из наиболее перспективных магнитомягких материалов в настоящее время благодаря своим электрическим и магнитным свойствам [1, 2]. В настоящее время в промышленном производстве металлических стекол на основе железа широко используются такие методы, как прямое литье [3, 4] и термопластическое формование [5–12], однако существует множество ограничений, связанных с геометрией получаемых изделий и низкой склонностью материала к аморфизации, которые могут быть преодолены с помощью технологии селективного лазерного плавления. Послойное плавление слоев порошка толщиной 20–60 мкм позволяет достичь скорости охлаждения до 108 К/с, что дает возможность использовать селективное лазерное плавление для получения металлического стекла сложной геометрической конфигурации. Однако получение бездефектной структуры материала на основе железа с помощью селективного лазерного плавления затруднено за счет чрезвычайно высокого уровня внутренних напряжений в материале и

технологических особенностей процесса [13–18]. Подбор оптимальных параметров процесса и применение стратегий множественного сканирования с использованием различных паттернов позволяют значительно улучшить качество получаемых изделий, но чаще всего не позволяют полностью избавиться от негативного для целевой изотропии магнитных свойств влияния внутренних напряжений.

Одним из возможных путей дальнейшего улучшения качества металлического материала, полученного селективным лазерным плавлением, является добавление в исходный порошковый материал легкоплавкого элемента или многоэлементного порошка. Основная идея подобного подхода заключается в заполнении трещин матричного материала легкоплавкой вторичной фазой. Кроме того, присутствие вторичного материала может интенсифицировать охлаждение матрицы путем частичного поглощения поступившего в нее тепла и влиять на склонность матрицы к аморфизации за счет диффузии - оба представленных фактора способствуют получению аморфной структуры материала.

Использование порошка меди в качестве добавочного материала к исходному порошку на основе железа в процессе селективного лазерного плавления позволило авторам работы [19] добиться отсутствия трещин в матрице композита, структура которого представлена равномерно распределенной кристаллической фазой меди и аморфной фазой FeCrMoCB. Однако микроструктура без трещин была получена при добавлении 40 об. % меди. Авторы не исследовали магнитные свойства полученного материала, но такая концентрация неферромагнитного элемента с низким удельным электрическим сопротивлением не может обеспечить достаточный уровень магнитомягких свойств из-за малого совокупного объема ферромагнитного материала и высоких потерь на вихревые токи.

Авторы работы [20] также исследовали данный подход, но помимо медного порошка использовали порошок медь-никель с исходным сплавом FeCoCrMoCu в процессе селективного лазерного плавления. Исследователи изучили механические свойства полученных образцов и выяснили, что образцы с вторичной фазой медь-никель имели более высокую прочность и меньшую пластичность, чем образцы, в которых вторичная фаза была представлена медью. Все образцы, полученные авторами, содержали трещины в матрице, но было установлено, что образец с 50 об. % меди имеет самую высокую вязкость разрушения из всех образцов (в 21,4 раза выше, чем у металлического стекла исследуемого состава). Использование никеля в качестве добавки к порошку на основе железа может улучшить магнитомягкие свойства композита из-за ферромагнитной природы и более высокого удельного электрического сопротивления данного химического элемента по сравнению с медью, но температура плавления никеля очень близка к температуре плавления железа. Эта особенность никеля не позволяет добиться эффекта заполнения трещин при селективном лазерном плавлении композита со сплавом на основе железа, что было частично продемонстрировано упомянутыми исследователями.

В настоящей работе для получения композитного материала с медью методом селективного лазерного плавления был выбран аморфно-нанокристаллический сплав 1CP (FeSiB). Целью данной работы было исследование микроструктуры и фазового состава композита и сравнение этих данных с данными для сплава 1CP без добавления меди с целью выяснения влияния добавки меди на плотность, микроструктуру и степень аморфизации материала.

Материалы и методы исследования

В представленном исследовании использовались исходные порошки 1СР [1] и меди. Смесь порошка 1СР, полученного методом газовой атомизации [21], со средним размером частиц 41,8 мкм и 10 масс. % порошка меди со средним размером частиц 26,9 мкм была приготовлена путем смешивания порошков в гравитационном смесителе в течение 24 ч (рис. 1).

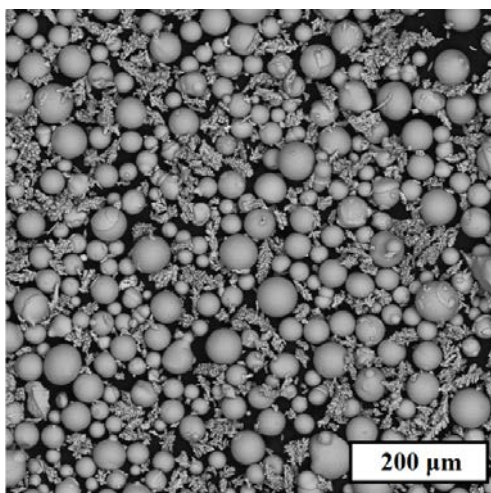


Рис. 1 – Смесь порошков 1СР и меди после перемешивания в гравитационном смесителе в течение 24 ч

Измерения насыпной плотности проводились путем помещения порошка в воронку, из которой он стекал в чашу объемом 25 см³. После заполнения чаши воронка отодвигалась, а излишки порошка сглаживались шпателем. Насыпная плотность была определена путем взвешивания порошка в чаше в граммах и деления полученной массы на 25 см³, значение исследуемой характеристики составило 3,97 г/см³.

Гранулометрический состав порошка был определен методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Германия) в общем диапазоне измерения 0,01–2000 мкм. Среднее значение размера частиц смеси составляет 41,2 мкм.

Макроструктура образцов была исследована с помощью оптического микроскопа Leica DMI5000. Анализ изображения был проведен с помощью программы ImageJ.

Микроструктура порошка и полученных образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Mira3 LMU. Травление образцов проводилось в 25 % растворе азотной кислоты в воде.

Температуры фазовых превращений исследовались с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) Q2000 (TA Instruments), оснащенного автоматическим пробоотборником, системой охлаждения RCS90 и технологией выравнивания базовой линии T-zero. Образцы нагревались в потоке аргона до температуры 1000 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин с последующим повторным нагревом охлажденных образцов до той же температуры. Для композитного образца, содержащего медь, энтальпия кристаллизации аморфной фазы матрицы 1СР определялась как увеличенная на 10% энтальпия образца.

Данные о фазовом составе были получены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (XRD) с использованием медного излучения $K\alpha$ ($1\ 1/4\ 1,5418\ \text{Å}$).

Образцы были получены с помощью системы селективного лазерного плавления SLM280HL, оснащенной YLR-лазером с длиной волны 1070 мкм и фокусным размером 80 мкм в атмосфере азота.

Результаты исследования

2 образца геометрии эллиптической призмы (5×10×5 мм) были успешно изготовлены в атмосфере азота: образец 1 был изготовлен из порошка 1СР, а образец 2 – из смеси порошка 1СР с медью. Были проведены предварительные испытания для определения наиболее подходящих наборов параметров SLM. Параметры селективного лазерного

плавления, использованные для изготовления образцов, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы селективного лазерного плавления, использованные для получения образцов (Р – мощность лазера, V – скорость сканирования, h – расстояние между проходами лазера, t – толщина слоя порошка)

Образец	Р, Вт	V, мм/с	h, мм	t, мм
1	90	1200	0,12	0,02
2	90	1200	0,12	0,02

Изображения макроструктуры образцов, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на рисунке 2.

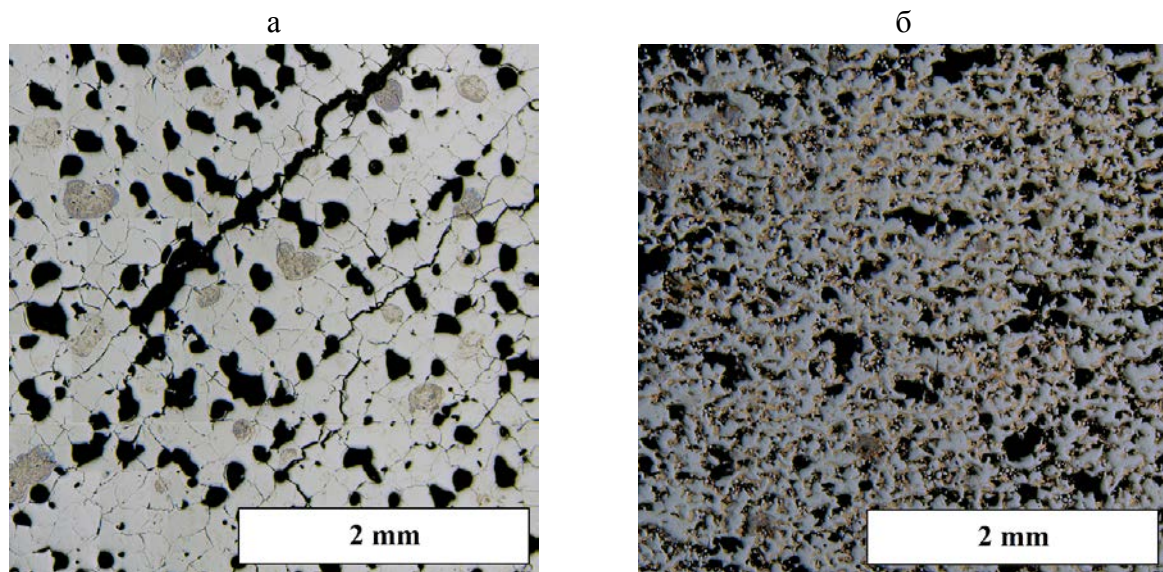


Рис. 2 – Макроструктура образцов 1 (а) и 2 (б)

Полученные изображения свидетельствуют о том, что макротрещины, присутствующие в образце 1СР, почти полностью отсутствуют в композитном образце, полученном с применением тех же параметров селективного лазерного плавления. Результаты оценки пористости были получены с помощью анализа изображений и представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты оценки пористости полученных образцов

Образец	Пористость, %
1	27,03
2	13,69

Данные о пористости полученных образцов свидетельствуют о том, что добавление меди привело к снижению пористости примерно в два раза, с 27,03 % до 13,69 %, что подтверждает справедливость гипотезы о положительном влиянии добавки легкоплавкого элемента на плотность получаемого в процессе селективного лазерного плавления материала.

Фазовый состав образцов был исследован с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

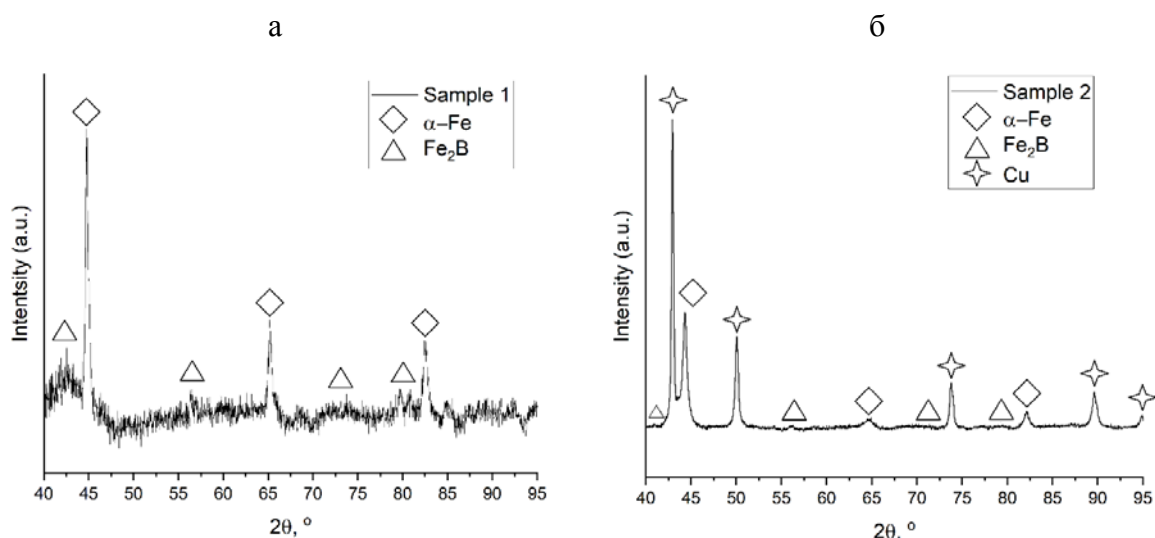


Рис. 3 – Дифрактограммы образцов 1 (а) и 2 (б)

Фазовый состав образцов характеризуется присутствием раствора α -Fe и борида железа Fe_2B . Дифракционная картина композитного образца также содержит пики, связанные с кристаллической медью. Отсутствие аморфного гало на дифракционных картинах свидетельствует о малом содержании аморфной фазы в обоих образцах. Энтальпия кристаллизации

аморфной фазы образцов была исследована с помощью ДСК (рис. 4), численные данные представлены в таблице 3.

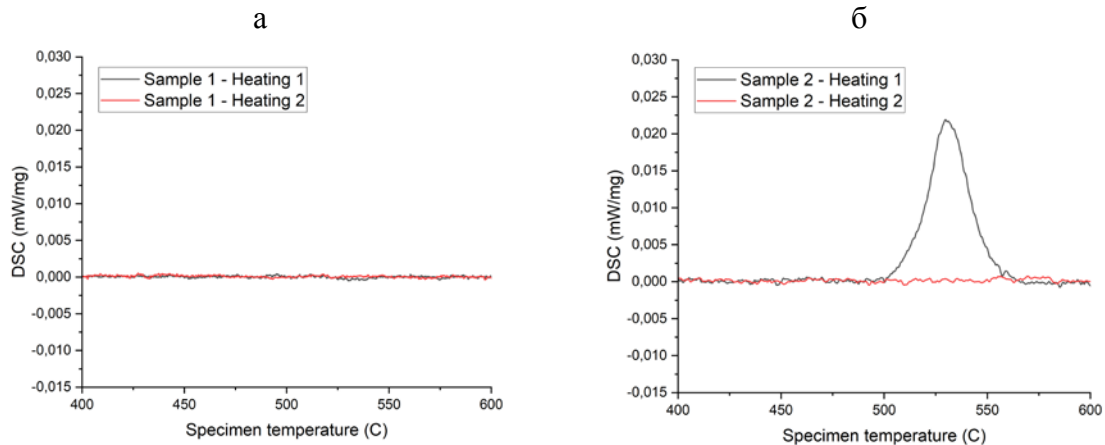


Рис. 3 – Дифрактограммы образцов 1 (а) и 2 (б)

Таблица 3

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов

Образец	Энтальпия кристаллизации аморфной фазы, Дж/г
1	0,00
2	1,38

Сравнение энтальпий кристаллизации аморфной фазы образца 1 из 1СР и композитного образца 2 позволяет сделать вывод о том, что добавление меди позволило значительно увеличить количество аморфной фазы в матрице 1СР, что подтверждает справедливость гипотезы о влиянии вторичного материала на охлаждение композитной матрицы.

Заключение

В ходе проведенного исследования была подтверждена гипотеза о положительном влиянии добавления порошка пластичного и легкоплавкого элемента к исходному порошку сплава на основе железа на плотность материала, получаемого в процессе селективного лазерного плавления. Добавление порошка меди позволило вдвое уменьшить

пористость образца за счет залечивания трещин и формирования рассредоточенной структуры основного материала. Использование описанного подхода позволило также увеличить степень аморфизации образца, что подтверждает гипотезу об интенсификации охлаждения матрицы в присутствии теплоемкого материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21–73–10008, <https://rscf.ru/project/21-73-10008>.

Литература ADDIN Mendeley Bibliography CSL_BIBLIOGRAPHYX1

1. Sufiiarov, V.; Erutin, D.; Kantyukov, A.; Borisov, E.; Popovich, A.; Nazarov, D. Structure, Mechanical and Magnetic Properties of Selective Laser Melted Fe-Si-B Alloy. *Mater.* 2022, 15, 4121.
2. Erutin, D; Borisov, E; Popovich, A; Sufiiarov, V. Magnetic anisotropy of a selective laser melted Fe-Si-B alloy. In Proceedings of the 2022 8th Asia Conference on Mechanical Engineering and Aerospace Engineering, Wuhan, China, 9-11 June 2022.
3. Schroers, J; Paton, N. Amorphous metal alloys form like plastics. *Adv. Mater. Process.* 2006, 164, 61–63.
4. Schroers, J. Processing of bulk metallic glass, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1566–1597.
5. Kumar, G; Tang, H.X; Schroers, J. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature* 2009, 457, 868–872.
6. Li, N; Li, D.J; Wang, X.Y; Liu, L. Size-dependent flowing characteristics of a Zr-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *J. Alloys Compd.* 2012, 523, 146–150.
7. He, J.J; Li, N; Tang, N; Wang, X.Y; Zhang, C; Liu, L. The precision replication of a microchannel mould by hot-embossing a Zr-based bulk metallic glass. *Intermetallics* 2012, 21, 50–55.

8. Xia, T; Li, N; Wu, Y; Liu, L. Patterned superhydrophobic surface based on Pd-based metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101.

9. Li, N; Xia, T; Heng, L.P; Liu, L. Superhydrophobic Zr-based metallic glass surface with high adhesive force. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102.

10. Chen, W; Liu, Z; Robinson, H.M; Schroers, J. Flaw tolerance vs. performance: a tradeoff in metallic glass cellular structures. *Acta Mater.* 2014, 73, 259–274.

11. Liu, Z; Chen, W; Carstensen, J; Ketkaew, J; Mota, R.M.O; Guest, J.K; Schroers, J. 3D metallic glass cellular structures. *Acta Mater.* 2016, 105, 35–43

12. Li, N; Li, D.J; Liu, L. Correlation between flow characteristics and interfacial friction behaviour of a Zr-based metallic glass during micro-extrusion. *Philos. Mag.* 2013, 93, 1859–1872

13. Safia, A.; Rima, D.; Nouredine, F. Effect of the Laser Scan Rate on the Microstructure, Magnetic Properties, and Microhardness of Selective Laser-Melted FeSiB. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018, 31, 3565–3567.

14. Yeong Gyun Nam; Bonuk Koo; Mi Se Chang; Sangsun Yan; Jihun Yu; Yong Ho Park; Jae Won Jeong. Selective laser melting vitrification of amorphous soft magnetic alloys with help of double-scanning-induced compositional homogeneity. *Mater. Lett.* 2020, 261, 1–4.

15. Zou, Yongming; Wu, Yaosha; Li, Kefeng; Tan, Chaolin; Qiu, Zhaoguo; Zeng, Dechang. Selective laser melting of crack-free Fe-based bulk metallic glass via chessboard scanning strategy. *Mater. Lett.* 2020, 272, 127824.

16. Jiang, Qi; Zhang, Peilei; Jie, Tan; Zhishui, Yu; Tian, Yingtao; Ma, Songyun; Wu, Di. Influence of the microstructure on mechanical properties of SLM additive manufacturing Fe-based bulk metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2021, 894, 162525.

17. Hyo Yun Jung; Su Ji Choi; Konda G. P.; Mihai S.; Sergio S.; Seonghoon Yi; Uta K.; Do Hyang Kim; Ki Buem Kim; Jürgen E. Fabrication of

Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study. *Mater. Des.* 2015, 86, 703–708.

18. Żrodowski, Ł.; Wysocki, B.; Wróblewski, R. et al. New approach to amorphization of alloys with low glass forming ability via selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 2019, 771, 769–776.

19. Zou, Y; Qiu ,Z; Tan, C et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-based bulk metallic glass composites fabricated by selective laser melting. *J Non Cryst.* 2020, 538.

20. Li, N; Zhang, J; Xing, W et al. 3D printing of Fe-based bulk metallic glass composites with combined high strength and fracture toughness. *Mater Des* 2018, 143.

21. Golod, V.M.; Sufiiarov, V.S. The evolution of structural and chemical heterogeneity during rapid solidification at gas atomization. In *Proceedings of the IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, Saarbrucken, Germany, 6–7 April 2017.

22. Leung, C.L.A; Marussi, S; Towrie, M; Atwood, R.C; Withers, P.J; Lee, P.D. The effect of powder oxidation on defect formation in laser additive manufacturing. *Acta Mater* 2019, 166, 294–305

23. Goll, D.; Schuller, D.; Martinek, G.; Kunert, T.; Schurr, J.; Sinz, C.; Schubert, T.; Bernthaler, T.; Riegel, H.; Schneider, G. Additive manufacturing of soft magnetic materials and components. *Addit. Manuf.* 2019, 27, 428–439.

УДК 669.018.292

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ПОДШИПНИКОВ

А.В. Леонов¹; Н.М. Вознесенская¹, к.т.н.; О.А. Тоньшева¹, к.т.н.

alexndr_leonov@mail.ru, yeliseyeva@viam.ru, olton81@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Разработан химический состав высокопрочной коррозионностойкой стали мартенситного класса со сверхравновесным содержанием азота.

Разработаны режимы выплавки и электрошлакового переплава под давлением указанной стали и режимы горячей деформации.

Исследованы различные температуры закалки и отпуска высокопрочной коррозионностойкой стали с повышенным содержанием азота.

Исследована скорость нагрева до температуры закалки.

Исследовано влияние предварительной обработки холодом на микроструктуру стали.

Исследовано влияние пескоструйной обработки (обдувки корундом) перед обработкой холодом с целью исключения образования «закалочных» трещин.

Показано влияние среды охлаждения после нагрева под закалку на твердость и микроструктуру высокопрочной коррозионностойкой стали со сверхравновесным содержанием азота.

Ключевые слова:

высокопрочная сталь, повышенное содержание азота, закалка, обработка холодом, термообработка

Введение

С развитием авиастроения непрерывно повышаются требования к применяемым материалам [1, 2]. Значительную роль в работоспособности изделий играют подшипники качения, изготавливаемые из высокопрочных сталей [3, 4]. Подшипники находят применение в различных частях авиационной техники: от двигателей до приборов и оказывают существенное влияние на их надежность и долговечность [5–7]. Для решения данной задачи материал подшипников должен обладать сочетанием высокой прочности и коррозионной стойкости [8].

За рубежом, для двигателей космических шаттлов, совершающих до 55 миссий, в течение длительного времени применялись подшипники из высокопрочных сталей марок AISI 440C и M50NiL, которые обладают высокими значениями твердости, однако имеют низкую коррозионную стойкость [9]. В микроструктуре этих сталей имеются крупные карбидные включения, приводящие к разрушению подшипников при воздействии длительных ударных нагрузок [10, 11].

Для повышения физико-механических свойств подшипников был разработан новый класс коррозионностойких мартенситных сталей с повышенным (сверхравновесным) содержанием азота [12, 13].

Частичная замена углерода азотом приводит к экономии дефицитных легирующих элементов и позволяет при сохранении высокой прочности, повысить сопротивление коррозионному растрескиванию и уменьшить величину (размер) карбонитридов [14, 15]. Однако низкая растворимость азота при кристаллизации в сталях мартенситного класса (до 0,1 %) потребовала разработки новых методов выплавки. Решить проблему усвоения азота при электрошлаковом переплаве позволила выплавка под избыточным давлением (ЭШПД) с получением плотного без пористости слитка [16–18].

Высокопрочные стали со сверхравновесным содержанием азота по праву можно считать материалами нового поколения [19].

Первым поколением сталей с содержанием азота до 0,4 % была марка Cronidur15 (15,5 %Cr – 1,6 %Mo – 0,4 %V – 0,2 %C – 0,38 %N), превосходящая по коррозионной стойкости применяемые до этого стали, однако имеющая максимальную твердость 58HRC. Сталь была разработана немецкими компаниями FAG Bearing Co и Vereinigte Schmiedewerke GmbH (VSG) совместно с Институтом города Бохум (Германия).

Для повышения твердости в дальнейшем было увеличено до 0,4 % содержание углерода. Сталь получила название Cronidur30 [20–22]. Благодаря корректировке химического состава разработчики смогли получить твердость деталей до 60HRC [23]. При этом микроструктура стали состоит из равномерно распределенных частиц карбонитридов максимальным размером 10 мкм [24], что позволило обеспечить высокие прочностные и коррозионные свойства. Стоит отметить, что величина твердости деталей подшипников должна быть не менее 58HRC для обеспечения устойчивости к пластической деформации и несущей способности [25].

В России для деталей подшипников применяются стали марок ШХ15-ШД, 95Х18-Ш и 110Х18М-ШД. Сталь марки ШХ15-ШД имеет низкие характеристики прочности и низкое сопротивление коррозионному растрескиванию, что не позволяет применять ее для работы в атмосферных условиях без защиты и в кислотно-щелочной среде. Стали 95Х18-Ш и 110Х18М-ШД являются коррозионностойкими, однако имеют в своей структуре крупные карбидные включения размером до 60 мкм, которые могут являться причиной локального разрушения подшипника под воздействием контактных нагрузок, а также приводить к появлению вибрации [26, 27].

Специалистами НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ была разработана сталь типа Cronidur30 с повышенным содержанием азота (патент на изобретение № 2724766) [28, 29].

Уменьшение содержания азота по сравнению со сталью Cronidur30 и повышение содержания никеля позволило получить высокие значения ударной вязкости при сохранении высокой твердости.

Производство стали включает в себя выплавку слитков с последующим электрошлаковым переплавом под давлением (ЭШПД) до 30 атм. Переплав проводится на уникальном оборудовании НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ – установке ДЭШП-0,1 [30].

Материалы и методы

Объектом исследования были прутки $\varnothing 16$ мм из стали с повышенным содержанием азота.

Термическая обработка образцов проводилась в атмосферных электропечах и в вакуумной печи MonoTherm НК.446.VC.10gr.

Исследования микроструктуры образцов проводились на микроскопе Olympus GX-51.

Твердость определялась твердомером EmcoTest Duravision.

Определение углерода и азота проводилось с использованием газоанализатора CS-600. Содержание остальных элементов определяли атомно-эмиссионным методом с помощью спектрометра PerkinElmer Optima 8300.

Содержание магнитной фазы определялось на установке Fluxmeter 916.

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

Результаты

Выплавка стали (исходного электрода) проводилась в вакуумной печи без легирования азотом для дальнейшего электрошлакового переплава под избыточным давлением (ЭШПД) с легированием азотом на установке ДЭШП-0,1, азот вводили в виде азотированного феррохрома – (FeCr)N.

Для получения стали с равномерным распределением азота по объему слитка были разработаны и скорректированы параметры ЭШПД – подобраны сечение кристаллизатора (диаметр 130 мм) и схема подачи азотоносителя, а также размер применяемой фракции.

На рис. 1 представлены схема процесса ЭШПД и характер распределения азота по объему слитка (при заданном $\approx 0,30\%$ N). Скорректированные параметры выплавки позволили обеспечить равномерное распределение азота по высоте и в поперечном сечении слитка.

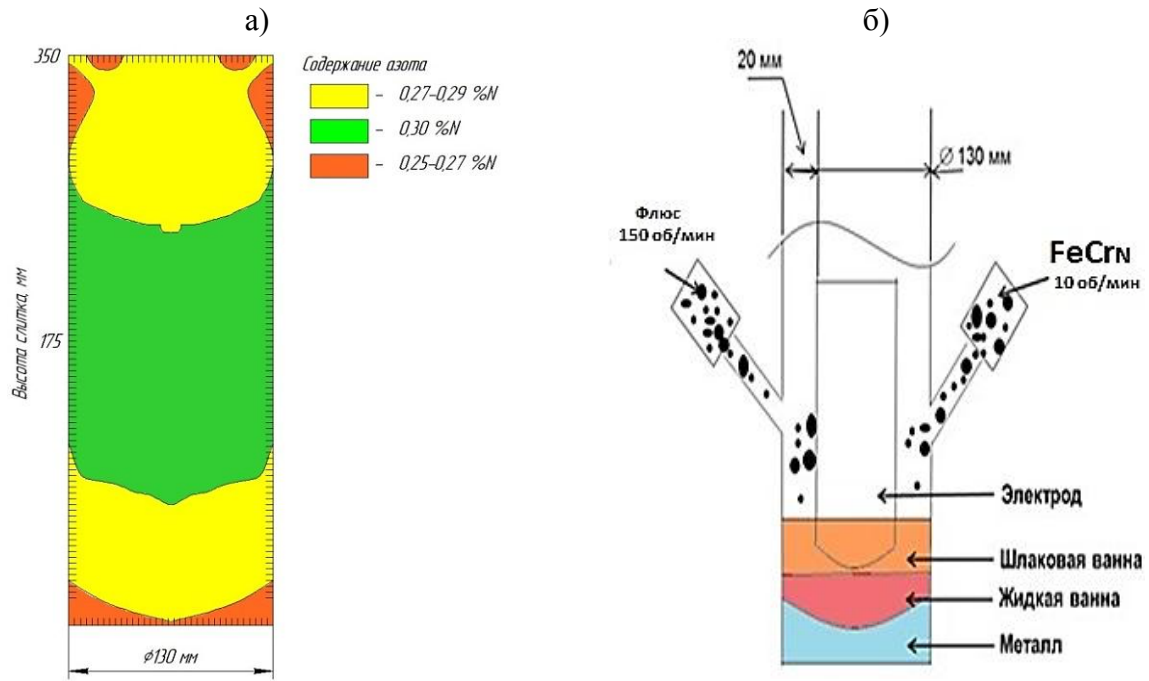


Рис. 1 – Распределение азота по объему слитка (а)
и схема скорректированного процесса ЭСПД (б) стали

Для разработки режима предварительной термообработки (отжига) с целью получения твердости не более 269 НВ (для улучшения механообрабатываемости) исследовалось влияние температур нагрева в интервале от 640 до 1100 °С с охлаждением на воздухе на твердость и микроструктуру стали с различным содержанием азота – 0,30 и 0,40 % и углерода $\approx 0,30$ %. Результаты исследований представлены на рис. 2.

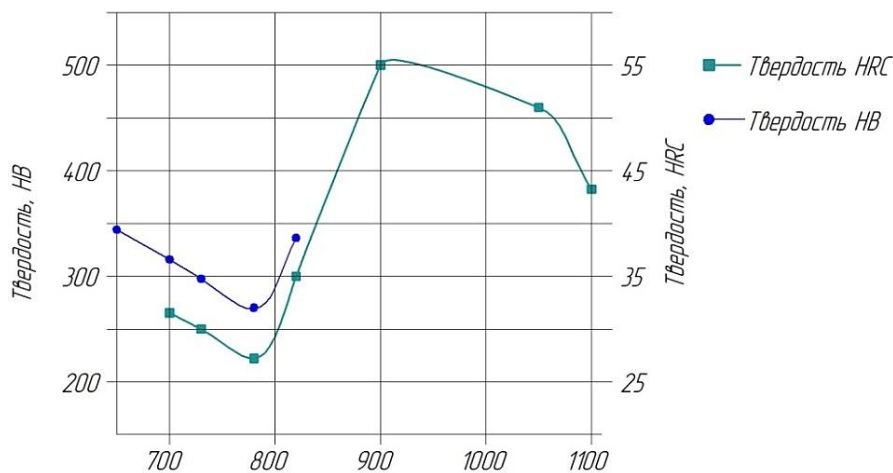


Рис. 2 – Зависимость твердости исследуемой стали от температуры нагрева
(с последующим охлаждением на воздухе)

Из полученных результатов видно, что минимальную твердость образцы имеют после нагрева до 780 °С – при температуре максимального выделения карбонитридов из аустенита. После охлаждения на воздухе до комнатной температуры микроструктура стали состоит из высокоотпущенного мартенсита и карбидов.

Образцы после отжига при более низких температурах – в интервале от 640 до 730 °С имеют бóльшую твердость мартенсита из-за недостаточного обеднения твердого раствора карбонитридами.

Повышение температуры нагрева от 820 до 1050 °С приводит после охлаждения на воздухе к резкому увеличению твердости мартенсита за счет растворения карбонитридов в аустените при этих температурах. Повышение температуры до 1100 °С приводит к снижению твердости в результате образования остаточного аустенита после охлаждения.

На основании полученных данных предложен режим отжига, обеспечивающий заданную твердость стали.

Для получения требуемой твердости (не менее 58HRC) исследовали различные режимы упрочняющей термообработки (температуру нагрева под закалку с последующими обработкой холодом и отпуском) при различных температурах.

Результаты исследования по влиянию температуры закалки на количество остаточного аустенита и твердость стали до и после обработки холодом при температуре -75 °С представлены на рисунке 3.

Из полученных данных видно, что повышение температуры нагрева под закалку с 1000 до 1150 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры приводит к увеличению содержания остаточного аустенита (рис. 3, б) с 2÷5 % до 70 %. После обработки холодом содержание аустенита снижается до 10 % после нагрева под закалку при 1030 °С и до 30 % после нагрева под закалку при 1150 °С.

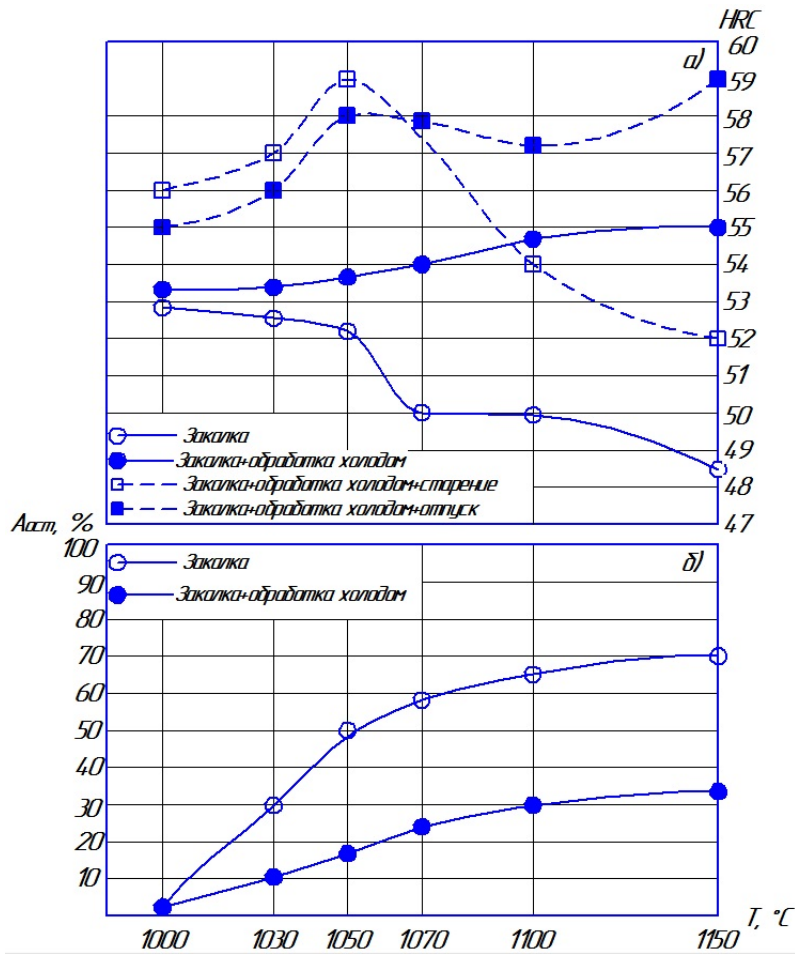


Рис. 3 – Влияние температуры нагрева под закалку на твердость и содержание остаточного аустенита

При повышении температуры нагрева под закалку с 1030 до 1150 °С (рис. 3, а), твердость снижается с 52HRC до 48HRC в связи с увеличением содержания остаточного аустенита.

Микроструктура стали после нагрева под закалку с 1030 и 1150 °С представлена на рисунке 4.

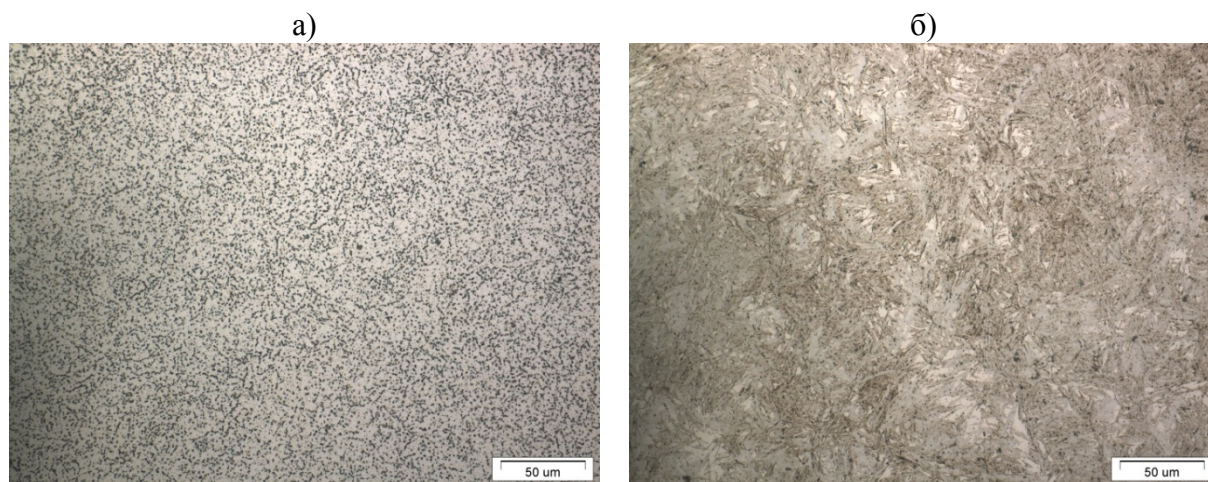


Рис. 4 – Микроструктура образцов после различных температур нагрева под закалку:

а) 1030 °С б) 1150 °С, $\times 500$

В микроструктуре стали после закалки с температур от 1030 до 1050 °С содержится большое количество карбонитридов, расположенных по телу и границам зерен. После нагрева под закалку при температуре 1150 °С карбонитридная фаза практически полностью растворяется в твердом растворе и структура состоит из мартенсита и остаточного аустенита.

Существенное влияние на распределение карбонитридов в микроструктуре стали оказывает скорость нагрева до температуры закалки.

Для получения в микроструктуре равномерного распределения карбонитридов были исследованы разные скорости нагрева до температуры закалки: нагрев образцов с печью от ~ 200 до 1030 °С (рис. 4) и посадка образцов в печь при температуре закалки (рис. 5).

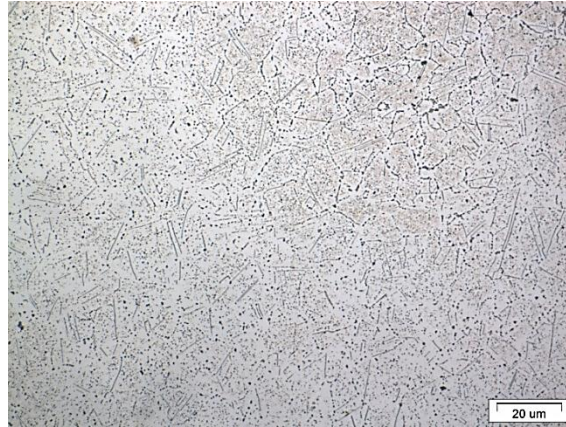


Рис. 5 – Микроструктура образца после быстрого нагрева под закалку при температуре 1030 °С, $\times 500$

Показано (рис. 4, а), что медленный нагрев с печью позволяет получить более равномерное распределение карбонитридов в микроструктуре в связи с тем, что успевают произойти отпуск исходной мартенситной матрицы, в результате которого образуются глобулярные карбонитриды, которые располагаются как внутри, так и по границам мартенситных кристаллов. Кроме того, карбонитриды, выделившиеся из мартенсита, являются центрами кристаллизации для выделяющихся из аустенита карбонитридов. В этом случае преимущественного выделения карбонитридов по границам аустенитных зерен не наблюдается.

При быстром нагреве (рис. 5) выделение карбонитридов из мартенсита не успевает произойти и поэтому из аустенита, который пересыщен углеродом и азотом, выделяются карбонитриды, преимущественно располагающиеся по границам зерен, так как они в первую очередь выделяются по дефектным местам, которыми являются границы.

Для равномерного распределения карбонитридов в микроструктуре стали исследовано влияние предварительной обработки холодом перед закалкой. Предварительная обработка холодом проводилась после закалки с повышенной температуры 1100 °С, позволяющей практически полностью растворить карбонитридную фазу. На рисунке 6 показаны

микроструктуры стали после закалки с температуры 1030 °С с предварительной обработкой холодом и без нее.

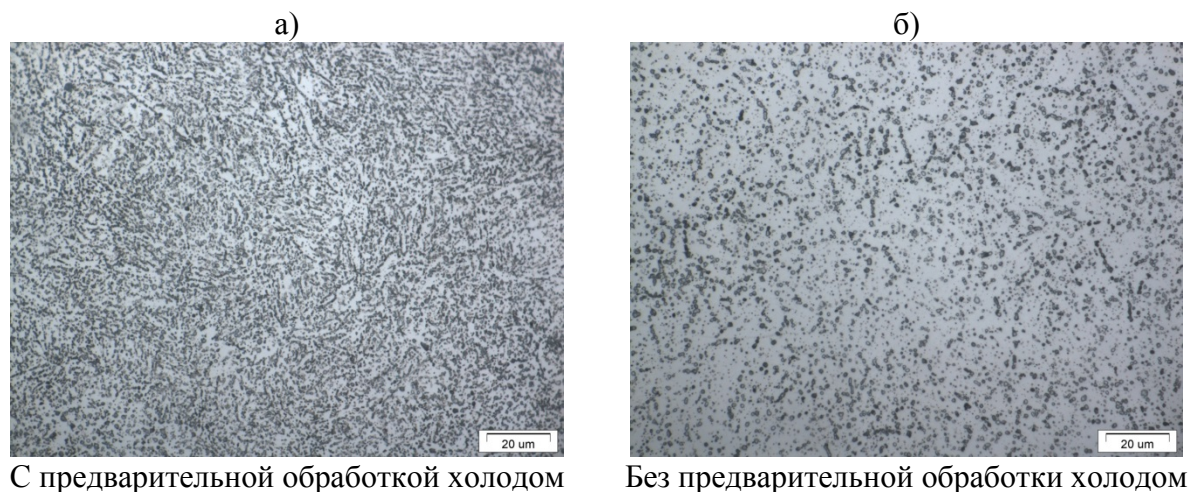


Рис. 6 – Микроструктура после различных режимов термической обработки. Посадка образцов в печь при заданной температуре, $\times 1000$:

- а) Закалка с температуры 1100 °С+ обработка холодом -75 °С + закалка с температуры 1030 °С; б) Закалка с температуры 1030 °С

Показано (рис. 6, а), что при последующем нагреве мартенсита после предварительной обработки холодом, зарождение центров карбонитридных выделений происходит не по границам зерен аустенита, а равномерно в мартенситной матрице.

Намагниченность насыщения $4\pi I_s$ и твердость образцов с предварительной обработкой холодом и без нее представлена в таблице 1.

Таблица 1

Содержание мартенсита и твердость образцов с предварительной обработкой холодом и без нее

Нагрев под $T_{зак}$, °С	Обработка холодом -75 °С	Нагрев под повторную $T_{зак}$, °С	Твердость HRC	Намагниченность насыщения $4\pi I_s$, Гс	% α
1100	+	1030	58,0	11480	74,0
1030	-	-	57,0	12640	81,5

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что в образце с предварительной обработкой холодом содержание мартенсита ниже, чем без нее, что может быть связано с некоторой стабилизацией аустенита, наследуемой после высокотемпературной закалки с температуры 1100 °С. При этом твердость образца выше, что связано с более равномерным распределением карбонитридов, в то время как в образце, закаленном непосредственно с температуры 1030 °С, карбонитриды выделяются по границам зерен аустенита (рис. 6, б) и вызывают снижение прочностных свойств.

Исследовано влияние различных температур отпуска – низкого отпуска при 150 °С и старения при 475 °С на изменение твердости после закалки и последующей обработки холодом при -75 °С. Результаты исследования представлены на рисунке 3, а.

Показано, что твердость после закалки, обработки холодом и старения при 475 °С меняется не монотонно. Высокая твердость достигается после старения за счет образования частиц типа Me_2X [31], когерентно связанных с матрицей. После нагрева под закалку с температуры 1050 °С, обработки холодом и старения твердость выше, чем при закалке с температуры 1030 °С за счет частичного растворения карбонитридов в твердом растворе. После нагрева под закалку с температуры 1100 °С твердость несколько снижается в связи с образованием значительного количества остаточного аустенита. Однако после закалки с температуры 1150 °С твердость повышается до 59HRC несмотря на большое содержание остаточного аустенита, что связано с практически полным растворением карбонитридов в твердом растворе за счет чего значительно повышается твердость мартенсита.

Высокие прочностные свойства стали достигаются за счет окончательной термообработки: закалка + обработка холодом + старение.

Корректируя режимы термообработки, можно выбрать оптимальные режимы, обеспечивающие максимальный уровень свойств.

В термически упрочненном состоянии сталь имеет высокую прочность и твердость, которые обеспечиваются, кроме того, за счет равномерно распределенных в микроструктуре карбонитридов размером до 3 мкм.

После закалки с температур 1030 и 1050 °С, обработки холодом и низкого отпуска при температуре 150 °С сохраняется высокая твердость 57-59HRC. Повышение температуры закалки до 1100 и 1150 °С приводит к резкому снижению твердости за счет повышенного содержания остаточного аустенита.

Проведено исследование влияния различной скорости охлаждения в воде и в атмосфере азота при нагреве в вакуумной печи с температуры закалки на твердость и микроструктуру стали с содержанием ~0,3 %С и ~0,3 %N.

При исследовании микроструктуры образцов после закалки в воде с температуры 1050 °С и обработки холодом некоторые плавки с повышенным содержанием остаточного аустенита оказались склонны к образованию «закалочных» трещин по границам зерен, что можно связать с образованием при обработке холодом мартенсита из нестабильного аустенита с повышенным содержанием углерода и сверхравновесного азота. Сверхравновесное содержание азота в остаточном аустените приводит в процессе мартенситного превращения при обработке холодом к созданию высоких напряжений, что сопровождается образованием «закалочных трещин» по границам зерен.

При более высоких температурах закалки 1100 и 1150 °С стабильность аустенита повышается за счет растворения карбонитридов в твердом растворе, что позволяет избежать образования трещин.

При охлаждении с температуры закалки 1050 °С в атмосфере азота после обработки холодом трещины отсутствуют, так как скорость охлаждения в данном случае является более замедленной по сравнению с охлаждением в воде и стабильность аустенита снижается из-за выделения карбонитридной фазы в процессе охлаждения, что приводит к образованию значительного количества мартенсита до обработки холодом.

Небольшое содержание обезлегированного остаточного аустенита в микроструктуре стали после закалки с охлаждением в атмосфере азота позволяет исключить образование трещин в микроструктуре при последующей обработке холодом.

На рисунке 7 представлено влияние различной скорости охлаждения с температуры закалки в атмосфере азота и в воде на твердость стали после последующей обработки холодом и старения при 475 °С.

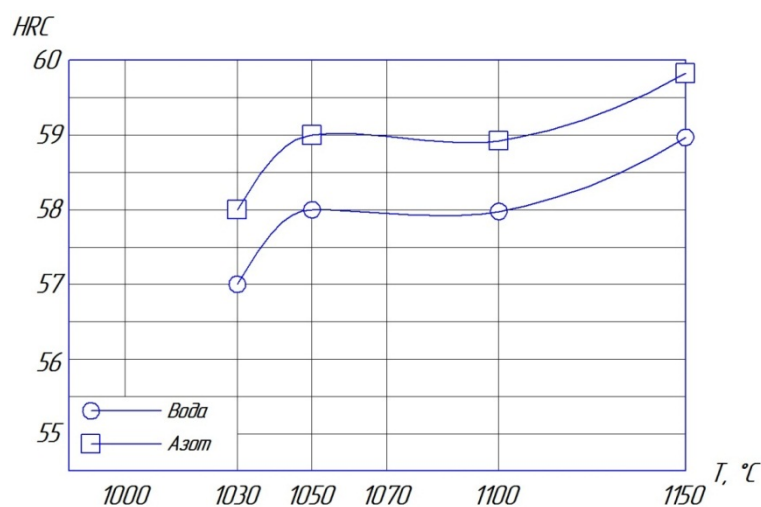


Рис. 7 – Влияние среды охлаждения образцов после различных температур нагрева под закалку с последующей обработкой холодом и старением

Видно, что наибольшая твердость достигается после нагрева под закалку в вакуумной печи с охлаждением в атмосфере азота.

Исследование содержания остаточного аустенита после охлаждения в различных средах и последующей обработки холодом показало, что

после охлаждения с температуры закалки в атмосфере азота с давлением ~7 атм количество остаточного аустенита уменьшается по сравнению с закалкой в воде за счет выделения из твердого раствора карбонитридов при относительно замедленной скорости охлаждения, что и приводит к повышению твердости.

Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание мартенсита в образцах после различных температур закалки и сред охлаждения с последующей обработкой холодом

Среда охлаждения	Содержание мартенсита после различных температур закалки, % α			
	1030	1050	1100	1150
Азот	93	89	85	80
Вода	87	77	68	65

С целью исключения образования трещин после закалки с температуры 1050 °С и обработки холодом проведено исследование влияния сжимающих напряжений перед обработкой холодом.

Для создания сжимающих напряжений образцы после закалки с 1050 °С перед обработкой холодом подвергались пескоструйной обработке – обдувке корундом.

Полученные результаты, представленные в таблице 3, показали положительное влияние сжимающих напряжений на поведение стали при обработке холодом – отсутствие трещин, что может быть использовано в производстве при изготовлении подшипников.

Таблица 3

Влияние пескоструйной обработки после закалки перед обработкой холодом
на устранение закалочных трещин

№ обр.	Содержание азота и углерода в стали		Количество мартенсита при последовательных операциях т/о, % α			Наличие трещин после обработки холодом
	%N	%C	Закалка 1050 °C	Пескоструйная обработка	Обработка холодом	
1	0,22	0,35	48,0	не проводилась	82,0	Трещина после обработки холодом
2			48,0	49,0	84,0	Трещин нет
3	0,39	0,28	49,0	не проводилась	83,0	Трещина после обработки холодом
4			49,0	50,0	81,0	Трещин нет
5	0,23	0,34	68,0*	не проводилась	88,0	Трещин нет
6	0,30	0,30	46,5*	не проводилась	77,0	Трещина после обработки холодом
7			70,0**	не проводилась	89,0	Трещин нет

* Закалка с охлаждением в воде;
** Закалка в вакууме с ускоренным охлаждением в потоке азота;

Выводы

1) Разработана сталь оптимального химического состава типа Cronidur30 со сверхравновесным содержанием азота с повышенным содержанием никеля и дополнительным легированием V и P3M (La и Y).

2) Отработаны параметры электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД), позволяющие получить плотные слитки с равномерным распределением азота как в осевом, так и в поперечном направлении. Отработаны режимы выплавки с применением кристаллизатора диаметром 130 мм, обеспечивающие стабильную подачу азотоносителя (FeCr)N в процессе плавки.

3) Разработаны режимы предварительной термообработки, позволившие получить требуемую твердость: после отжига – ≤ 269 НВ.

4) Повышение температуры нагрева под закалку с 1000 до 1150 °С приводит к увеличению содержания остаточного аустенита с 2÷5 % до 70 %. После обработки холодом содержание аустенита для всех исследованных температур закалки снижается до 10 % после нагрева под закалку при 1030 °С и до 30 % после нагрева под закалку при 1150 °С.

5) В термически упрочненном состоянии сталь имеет высокую прочность и твердость, которые обеспечиваются также и за счет равномерно распределенных в микроструктуре карбонитридов размером до 3 мкм. Равномерное распределение карбонитридов в микроструктуре стали можно обеспечить за счет:

а) медленного нагрева образцов до температуры закалки вместе с печью по сравнению с быстрым нагревом (посадка в печь при заданной температуре). Это связано с тем, что успевают произойти отпуск исходной мартенситной матрицы, в результате которого образуются глобулярные карбонитриды, располагающиеся как внутри, так и по границам мартенситных кристаллов;

б) предварительной обработки холодом, проведенной после высокотемпературной закалки с температуры 1100 °С и последующей закалки с оптимальной температуры, когда при последующем нагреве мартенсита зарождение центров карбонитридных выделений происходит не по границам зерен аустенита, а равномерно в мартенситной матрице.

6) Твердость после закалки, обработки холодом и старения при 475 °С меняется не монотонно. Максимальное значение твердости 59HRC достигается после закалки с температуры 1050 и 1150 °С.

7) После закалки, обработки холодом и низкого отпуска при 150 °С высокая твердость 57-59HRC сохраняется в интервале температур закалки 1030÷1050 °С. Повышение температуры закалки до 1100÷1150 °С

приводит к резкому снижению твердости за счет повышенного содержания остаточного аустенита.

8) Различная скорость охлаждения с температуры закалки в воде и в атмосфере азота при нагреве в вакуумной печи влияет на твердость и микроструктуру стали. Наибольшая твердость достигается после нагрева под закалку в вакуумной печи с охлаждением в атмосфере азота, что связано с уменьшением количества остаточного аустенита по сравнению с закалкой в воде за счет выделения из твердого раствора карбонитридов при относительно замедленной скорости охлаждения, что и приводит к повышению твердости.

9) В микроструктуре стали после закалки в воде с температуры 1050 °С некоторые плавки с повышенным содержанием остаточного аустенита после обработки холодом склонны к образованию закалочных трещин по границам зерен, что можно связать с образованием при обработке холодом мартенсита из нестабильного аустенита с повышенным содержанием углерода и сверхравновесного азота, создающего высокие напряжения.

Создание сжимающих напряжений после закалки с помощью пескоструйной обработки перед обработкой холодом позволяет исключить образование закалочных трещин.

10) После закалки с температуры 1050 °С в атмосфере азота после обработки холодом трещины отсутствуют, так как скорость охлаждения в данном случае является более замедленной по сравнению с охлаждением в воде и стабильность аустенита снижается из-за выделения карбонитридов, что приводит к образованию значительного количества мартенсита до обработки холодом.

Небольшое содержание обезлегированного остаточного аустенита в микроструктуре стали после закалки с охлаждением в атмосфере азота

позволяет исключить образование трещин в микроструктуре при последующей обработке холодом.

Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ФГУП «ВИАМ», 2015. С. 458–464.

3. 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.

4. Севальнев Г.С., Коробова Е.Н., Дворецков Р.М., Дорошенко А.В., Музафарова С.-В.Р., Самойлова И.И. Влияние степени дисперсности структуры мартенсита и размера карбидной фазы на фрикционное взаимодействие в условиях сухого трения скольжения высокоуглеродистой комплексно-легированной стали // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2022. № 61. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-15-26.

5. Приборные шариковые подшипники: справочник /под ред. К.Н. Явленского [и др.]. М.: Машиностроение, 1981. 351 с.

6. Спришевский А.И. Подшипники качения. М.: Машиностроение, 1968. 632 с.

7. Зайцев А.М., Коросташевский Р.В. Эксплуатация авиационных подшипников качения. М.: Транспорт. 1968. 224 с.

8. Петров Н.И., Лаврентьев Ю.Л. Пути повышения надежности и ресурса подшипниковых опор роторов современных газотурбинных

двигателей и редукторов // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2015. Т. 14. № 3. Ч. 1. С. 228–237.

9. Chin H.A., Burse R.W., Ehlert D.D. et al. Cronidur30 – an advanced nitrogen alloyed stainless steel for advanced corrosion resistant fracture tough cryogenic bearings // NASA Earth to Orbit Propulsion Technology Conference. 1994.

10. Hucklenbroith I., Stein G., Chin H. et al. High nitrogen martensitic steel for critical components in aviation // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 1999. Vol. 318. P. 161–166.

11. Xu H., Yu F., Wang C. et al. Comparison of microstructure and property of high chromium bearing steel with and without nitrogen addition // Journal of Iron and Steel Research International. 2017. Vol. 24. No. 2. P. 206–213.

12. Seifert M., Siebert S., Huth S. et al. New developments in martensitic stainless steels containing C+N // Steel research international. 2015. Vol. 86. No 12. P. 1508–1516.

13. Horovitz M.B., Beneduce Neto F., Garbogini A., Tschiptschin A.P. Nitrogen bearing martensitic stainless steels: microstructure and properties // ISIJ international. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 840–845.

14. Berns H. Stainless steels suited for solution nitriding // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Materials science and Engineering Technology. 2002. Vol. 33. No 1. P. 5–11.

15. Geng X., Feng H., Jiang Z. et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of friction stir welding high nitrogen martensitic stainless steel 30Cr15Mo1N // Metals. 2016. Vol. 6. No. 12. P. 301.

16. Рашев Ц. Производство легированной стали. М.: Металлургия, 1981. 248 с.

17. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer Science & Business Media, 1999.

18. Jiang Z.H., Zhu H.C., Li H.B. et al. Pressurized metallurgy for high performance special steels and alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016. Vol. 143. No. 1. P. 012038.

19. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София : Проф. Марин Дринов, 1995. 272 с.

20. Berns H, Ebert F.J., Zoch H.W. The new low nitrogen steel LNS – a material for advanced aircraft engine and aerospace bearing applications// ASTM Special Technical publication. 1998. Vol. 1327. P. 354-373.

21. Seifert M., Botzet M., Theisen W. Hardness and microstructure of a newly developed stainless steel after ausforming // Steel research international. 2017. Vol. 88. No. 10. P. 1700010.

22. Cronidur 30 Stainless Steel // PASU (Progressivealloy): офиц. сайт. URL: <https://www.progressivealloy.com/cronidur-30-stainless-steel> (дата обращения: 24.01.2023).

23. Martensitic stainless steels XD15NW // AUBERT & DUVAL: офиц. сайт. URL: <https://www.aubertduval.com/alloy/768> (дата обращения: 24.01.2023).

24. Trojahn W. et al. Progress in bearing performance of advanced nitrogen alloys stainless steel, Cronidur 30. // ASTM Special Technical publication. 1998. Vol. 1327. P. 447-459.

25. Ragen M.A, Anthony D.L, Spitzer R.F. A comparison of the mechanical and physical properties of contemporary and new alloys for aerospace bearing applications // Bearing steel technology, ASTM International, 2002.

26. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей. М.: Металлургия, 1980. 264 с.

27. Спришевский А.И. Подшипники качения. М.: Машиностроение, 1968. 632 с.

28. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2020. № 1. С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.

29. Пат. 2725766 РФ. Каблов Е.Н., Тонышева О.А., Вознесенская Н.М., Леонов А.В. и др. – заявка № 2724766/С1 Высокопрочная коррозионностойкая сталь; заявл. 23.05.2019; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 18.

30. Крылов С.А., Макаров А.А., Тонышева О.А., Мосолов А.Н. Исследование влияния качества расходного электрода на технологический процесс электрошлакового переплава под давлением высокоазотистых сталей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. № 9. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-3-11.

31. Вознесенская Н.М., Изотов В.И., Ульянова Н.В., Попова Л.С., Потак Я.М. Структура и свойства высокопрочной нержавеющей стали 1X15H4AM3 // Металловедение и термическая обработка металлов. 1971. № 1. С. 32–35.

УДК 621.785.6.06

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРОЧНЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ПРУЖИННОГО СПЛАВА 36НХТЮ ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ В АЗОТЕ И СТАРЕНИЯ

А.Е. Смирнов¹, к.т.н.; С.Ю. Шевченко¹, к.т.н.; Вай Ян Мин Хтет¹

A.E. Smirnov, S.Yu. Shevchenko, Wai Yan Min Htet

smirnoff@bmstu.ru, shevchenko@bmstu.ru, waiyanminhtet88@gmail.com

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва

Аннотация

Закалка прецизионного пружинного сплава 36НХТЮ в азоте высокого давления приводит к частичному подавлению прерывистого распада пересыщенного твердого раствора при последующем старении. Это позволяет увеличить условные пределы упругости сплава на 10 % по сравнению с традиционной закалкой в воде.

Ключевые слова:

газовая закалка, старение, предел упругости, предел текучести, микротвердость

Abstract

The elastic limit of spring alloy 36NKhTYu could be increased by 10 % after heat treatment including high-pressure nitrogen quenching instead of

traditional water quenching because gas quenching can minimize discontinuous decomposition of solid solution during aging.

Keywords:

gas quenching, aging, elastic limit, yield strength, microhardness

Реферат

Пределы текучести и упругости являются наиболее важными свойствами для пружинных сплавов. На основе расчета по известным моделям упрочнения частицами избыточной фазы определяли зависимости значений предела текучести и упругости сплава 36НХТЮ от размерных и количественных характеристик частиц γ' -фазы в процессе старения. Было установлено, что максимальные характеристики прочности могут быть достигнуты при проведении термической обработки, включающей закалку в азоте высокого давления, поскольку при последующем старении прерывистый распад твердого раствора происходит менее интенсивно. В случае проведения газовой закалки сплава 36НХТЮ может быть достигнуто увеличение предела упругости на 10 % по сравнению с традиционной закалкой в воде.

Введение

Пружинные сплавы являются одними из важнейших конструкционных материалов. В зависимости от места использования и назначения, пружинные сплавы должны обладать различными свойствами. Прежде всего, пружинные сплавы должны обладать стандартными характеристиками для всех конструкционных материалов такими, как прочность, пластичность и вязкость. К специальным свойствам в первую очередь относится высокое сопротивление малым пластическим деформациям при статическом и циклическом нагружении. В некоторых случаях к пружинным сплавам предъявляются также требования по

тепловому расширению, контактному сопротивлению, магнитным свойствам, коррозионной стойкости и др.

Сопротивление малым пластическим деформациям характеризуется величиной условного предела упругости, соответствующего остаточной деформации 0,002 % или 0,005 %. Это самое важное свойство пружинных сплавов. Чем более подвижны дислокации в сплаве, тем легче их перемещение, взаимодействие, генерация новых дислокаций и, соответственно, тем при более низких напряжениях упругие деформации переходят в пластические. Для достижения высоких значений предела прочности и предела текучести необходимо создать в сплаве высокое сопротивление движению большинства дислокаций, в то время как для повышения сопротивления малым пластическим деформациям необходимо создать структуру с высокой степенью блокировки дислокаций. Затруднению движения дислокаций способствуют дисперсионное упрочнение, искажение решетки твердого раствора, формирование в результате термической обработки дисперсных частиц интерметаллидных фаз [1].

Наиболее широко применяются аустенитные дисперсионно-твердеющие сплавы, в которых в результате закалки и старения достигается высокое сопротивление малым пластическим деформациям в широком диапазоне рабочих температур. Эти сплавы после закалки очень пластичны, что позволяет изготавливать упругие элементы методами холодной штамповки. При необходимости проводят сварку. Далее следует упрочняющая термическая обработка – старение, придающее изделиям необходимый комплекс свойств.

Целью данной работы является исследование зависимости механических свойств и твердости сплава 36НХТЮ от характера превращений при старении после закалки в воде и в азоте высокого давления. Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи.

1. Оценка возможности закалки сплава 36НХТЮ в азоте высокого давления.

2. Исследование структуры и свойств, а также моделирование упрочнения сплава 36НХТЮ при старении после закалки в воде и в азоте высокого давления.

Методика исследования

Химический состав сплава 36НХТЮ приведен в таблице 1, а режимы его термической обработки – в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав сплава 36НХТЮ

Сплав	Ni, %	Mn, %	Cr, %	C, %	Al, %	Ti, %	Si, %	S, %	P, %	Fe, %
36НХТЮ	35,0-37,0	0,8-1,2	11,5-13,0	≤ 0,05	0,9-1,2	2,7-3,2	0,3-0,7	≤ 0,02	≤ 0,02	ост.

Таблица 2

Режимы термической обработки сплава 36НХТЮ

Вид ТО	Нагревательное оборудование	Температура, °С	Время нагрева и выдержки, мин	Охлаждающая среда
Закалка в азоте	10.0VPT - 4020/24	950	120	азот, p = 0,4 МПа p = 0,55 МПа p = 0,73 МПа
Закалка в воде	МПЛ-6	950	15	вода
Старение	МПЛ-6	675	15, 30, 45, 60, 120, 150, 180, 240, 270	воздух

Приготовление микрошлифов осуществляли на оборудовании для пробоподготовки фирмы Struers по стандартной методике. Травление образцов после закалки проводили в растворе, содержащем 5 г хлорного

железа (FeCl_3), 50 мл соляной кислоты (HCl) и 100 мл воды; после старения травление образцов проводили электрохимическим способом в 12%-ном водном растворе щавелевой кислоты при напряжении $U = 7 \text{ В}$ в течение 15 с.

Микроструктуру изучали с помощью светового микроскопа Olympus GX51 при увеличении до 500 крат. Обработку изображений проводили с помощью программы SIAMS 700. Исследование микроструктуры образцов также было проведено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi SU3500 в ПАО «Туполев».

Измерение микротвёрдости проводили по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере DuraScan 70 при нагрузке 2 Н.

Механические испытания проводили на машине Electropuls E10000 в лаборатории исследования свойств материалов МГТУ «СТАНКИН» на плоских образцах без головок по ГОСТ 11701-84 с размерами $b_0 = 12,5 \text{ мм}$, $l_0 = 48 \text{ мм}$, $l = 60 \text{ мм}$, $h = 45 \text{ мм}$, $L = 150 \text{ мм}$.

Условный предел упругости с допуском на остаточную деформацию 0,002 % и 0,005 % определяли на образцах размером $10 \times 100 \text{ мм}$, подвергнутых закалке (в азоте и в воде) и последующему старению. Эксперимент проводили по методу Рахштадта-Штремеля на специальной установке в соответствии с ОСТ 4.054.035-78. Метод основан на последовательном нагружении образцов продольным изгибом при условии постепенного увеличения эффективного напряжения и измерении деформации после разгрузки. Измерения предела упругости проводили на трех образцах для каждого режима старения, подвергнутых электролитическому полированию для снятия оксидного слоя. Полировку проводили в реактиве, содержащем 120 г хромового ангидрида (Cr_2O_3) и 0,5 л ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) при напряжении 7,2 В и плотности

тока 5 А/см². Толщину ленточных образцов измеряли на толщиномере ИЗВ-1 в трех точках по длине образца с погрешностью 0,0005 мм [2].

В сплаве 36НХТЮ после закалки и старения присутствуют γ -фаза и упрочняющие частицы γ' -фазы ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$). Твердость и прочность такой структуры определяется аддитивным вкладом каждой из этих фаз. Для расчета влияния этой фазы на изменение касательного напряжения использовали известную модель Мотта-Набарро [3]:

$$\Delta\tau_{\text{M-N}} = 2GX\delta V_K, \quad (1)$$

где G – модуль сдвига матрицы (87,4 ГПа по данным [1]); X – показатель упругих свойств частицы; δ – коэффициент, учитывающий несоответствие кристаллических решеток частиц и матрицы [5]; V_K – объемная доля частиц.

Коэффициент, характеризующий упругие свойства частиц, определяли по формуле:

$$X = \frac{3K'}{3K' + 2E'(1+\nu)}, \quad (2)$$

где E' – модуль упругости частицы γ' [5]; ν – коэффициент Пуассона; K' – объемный модуль упругости.

Объемный модуль упругости определяли как:

$$K' = \frac{E'}{3}(1 - 2\nu). \quad (3)$$

Упрочнение вследствие сопротивления дисперсных частиц движению дислокаций рассчитывали по формуле [6]:

$$\Delta\tau_{\text{K-N}} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\gamma r}{\lambda b}, \quad (4)$$

где γ – удельная энергия поверхности раздела [6], образующейся при срезе, λ – расстояние между частицами, мкм, b – вектор Бюргерса в частице [6].

Упрочнение вследствие несоответствия модуля сдвига частиц и матрицы, которое обусловлено действием поля напряжений в окрестности частицы и не зависит от модели взаимодействия дислокации и частицы, то

есть огибания или перерезания ее дислокацией, рассчитывали по методу Келли [7]:

$$\frac{\Delta\tau_{K-G}}{Gb} = \frac{1}{2} \left[0,8 - 0,143 \ln \left(\frac{r}{b} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \sqrt{rV_H}. \quad (5)$$

Дополнительное упрочнение мартенсита вследствие огибания дислокациями частиц некогерентных нитридов согласно модели Орована рассчитывали по формуле:

$$\Delta\tau_{Op} = 0,85 \frac{Gb}{2\pi(\lambda-r)} \Phi \ln \left(\frac{\lambda-2r}{2b} \right), \quad (6)$$

где b – вектор Бюргерса матрицы [6]; r – средний радиус частиц γ' -фазы; λ – расстояние между центрами частиц; Φ – энергетический коэффициент:

$$\Phi = 0,5 \left[1 + \frac{1}{1-\nu} \right]; \quad (7)$$

При определении результирующего увеличения касательного напряжения текучести после старения принимали наименьшее значение из рассчитанных по формулам (1) и (4), то есть $\Delta\tau_{M-H}$ и $\Delta\tau_{K-H}$, которое суммировали с $\Delta\tau_K$ и $\Delta\tau_{Op}$, рассчитанным по формулам (5) и (6). Расчет упрочнения когерентными частицами при непрерывном распаде проводили по моделям Мотта-Набарро, сопротивления дисперсных частиц движению дислокаций и Келли. Расчет упрочнения некогерентными частицами при прерывистом распаде проводили по моделям Орована, Мотта-Набарро и Келли.

Результаты исследований и их обсуждение

Примеры структур сплава 36НХТЮ после старения по различным режимам, полученные на сканирующем электронном микроскопе, приведены на рис. 1. По микрофотографиям методом секущих определяли средний размер частиц упрочняющей γ' -фазы ($Ni_3(Al, Ti)$), их объемную долю и расстояние между частицами. Частицы, приведенные на рис. 1,

образовались в сплаве при старении по механизму прерывистого распада. Результаты металлографического анализа приведены в таблице 3.

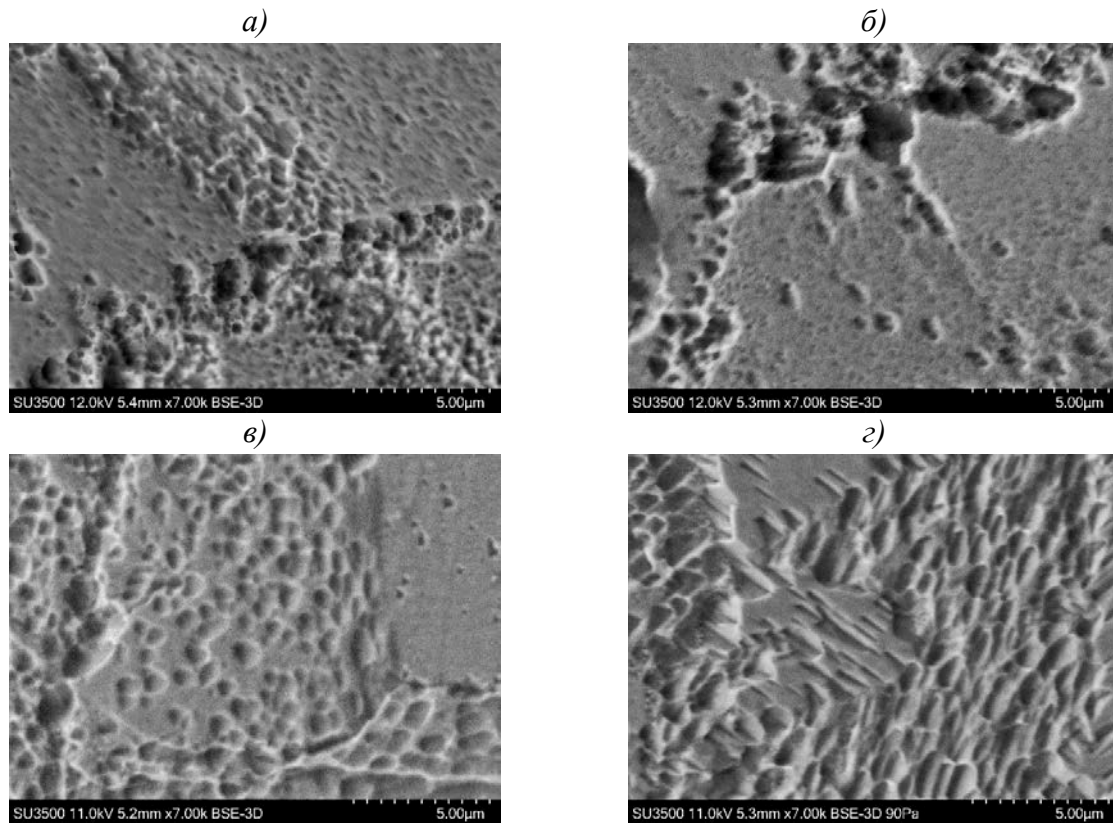


Рис. 1 – Микроструктуры сплава 36НХТЮ после закалки и старения:

- a* – закалка в воде и старение при 675 °С 90 минут;
- б* – закалка в азоте с давлением 0,4 МПа и старение при 675 °С 90 минут;
- в* – закалка в воде и старение при 675 °С 240 минут;
- з* – закалка в азоте с давлением 0,4 МПа и старение при 675 °С 240 минут

Таблица 3

Средний размер частиц, их объемная доля и расстояние между частицами в зависимости от режима старения

Охлаждающая среда	Продолжительность старения								
	90 мин			150 мин			240 мин		
	Размер частиц, мкм	Расстояние между частицами, мкм	Доля частиц	Размер частиц, мкм	Расстояние между частицами, мкм	Доля частиц	Размер частиц, мкм	Расстояние между частицами, мкм	Доля частиц
Азот, $p = 4$ атм	0,94	1,08	0,59	0,76	1,52	0,48	0,61	1,92	0,46
Азот, $p = 5,5$ атм	0,47	1,86	0,30	0,45	1,64	0,30	0,45	1,56	0,29
Азот, $p = 7,3$ атм	0,37	1,62	0,27	0,32	1,50	0,25	0,34	1,43	0,24
Вода	0,53	1,21	0,47	0,52	1,25	0,46	0,51	1,32	0,43

Сопоставление упрочнения, вызванного образованием частиц γ' -фазы при прерывистом и непрерывном распаде, с пределом текучести образцов после закалки в различных средах и старения, приведено на рисунке 2. Упрочнение, вызванное непрерывным распадом, хорошо коррелирует с пределом упругости образцов, а упрочнение, вызванное прерывистым распадом – с пределом текучести. Это можно объяснить отличиями в характере процесса старения после закалки в воде и в газе. После закалке в воде при старении наиболее выраженным процессом является прерывистый распад пересыщенного твердого раствора, в результате которого упрочняющая избыточная фаза концентрируется на границах зерен и сильно их упрочняет. Поэтому дислокации сравнительно легко перемещаются по телу зерна, из-за чего наблюдаются низкие показатели предела упругости. Достигнув границы зерна, скольжение дислокаций останавливается, дислокации накапливаются на границах, поэтому пластическая деформация начинает развиваться при более высоких значениях напряжения.

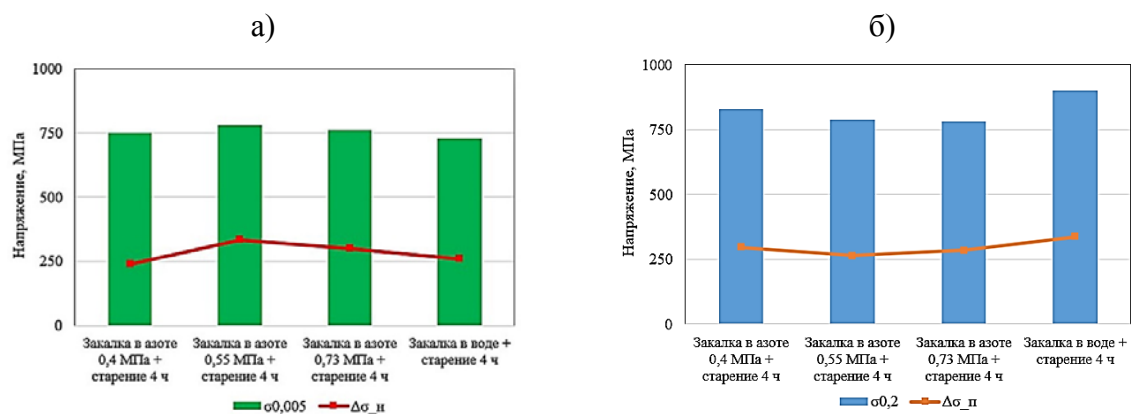


Рис. 2 – Сопоставление упрочнения, вызванного непрерывным распадом, с пределом упругости образцов (а); сопоставление упрочнения, вызванного прерывистым распадом, с пределом текучести образцов (б)

Таким образом, закалка в азоте с давлением 0,55 и 0,73 МПа обеспечивает наименьший вклад прерывистого упрочнения в общий

уровень прочности сплава и меньшее его отрицательное влияние на предел упругости.

По формуле $H \approx 3\sigma_{0,2}$ [8] была рассчитана твердость сплава 36НХТЮ после закалки и различных режимов старения. Расчетные и экспериментальные значения твердости образцов, закаленных в воде и азоте с давлением 0,55 МПа, приведены на рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения микротвердости совпадают.

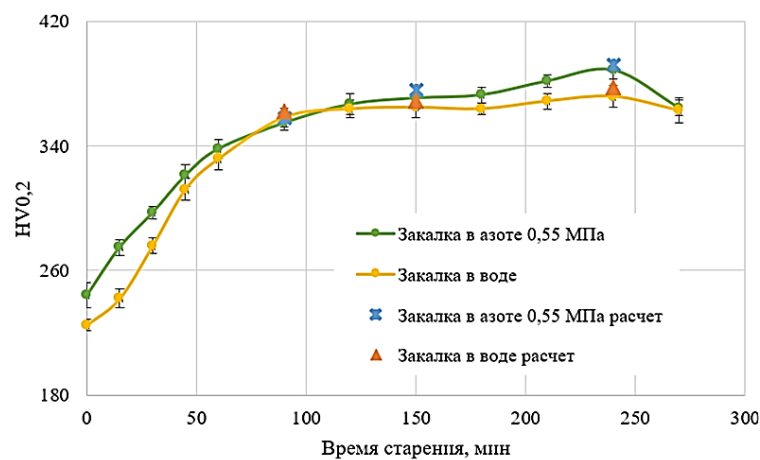


Рис. 3 – Экспериментальные кинетические кривые твердости образцов из сплава 36НХТЮ и расчетные значения твердости для времени старения 90, 150 и 240 мин

Выводы

1. Впервые установлено, что для прецизионного пружинного сплава 36НХТЮ применение газовой закалки является возможным и перспективным способом термической обработки.

2. Показано, что закалка сплава 36НХТЮ в азоте с давлением 0,55 и 0,73 МПа позволяет частично подавить прерывистый распад твердого раствора при старении и повысить упругие свойства сплава на 10 %.

Литература

1. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. М.: Металлургия. 1971. 496 с.
2. Золоторевский С. М. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. 2-е изд. М.: Металлургия. 1983. 352 с.
3. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М.: Металлургия. 1982. 176 с.
4. К.В. Чуистов. Модулированные структуры. Киев: Наукова думка. 1975. 232 с.
5. S.V. Prikhodko, J.D. Carnes, D.G. Isaak et al. Temperature and Composition Dependence of the Elastic Constants of Ni₃Al // Metallurgical And Materials Transactions. Volume 30a. September 1999. P. 2403–2409.
6. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. Новосибирск: Наука. 1983. 168 с.
7. Келли А., Никлсон Р. Дисперсионное твердение (пер. с англ.). – М.: Металлургия. 1965. 300 с.
8. Johnson K.L. One Hundred Years of Hertz Contact // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. – 1982. Vol. 196. Issue 1. P. 363–378.

УДК 620.1

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ НА СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЮ ГОРЯЧИХ ТРЕЩИН ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫМ МЕТОДАМ СВАРКИ

С.А. Королев¹, к.т.н.; В.Е. Белозор¹; Е.А. Кругляк¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва

Введение

Одним из основных факторов, определяющих свариваемость различных материалов, является сопротивляемость образованию горячих трещин. Предотвращение образования горячих трещин является важным условием обеспечения безопасности эксплуатации сварных деталей.

Горячие трещины представляют собой хрупкие межкристаллитные дефекты материала, возникающие в температурном интервале хрупкости в самом шве или околошовной зоне при выполнении процесса сварки плавлением или возникающие в повторно нагретом металле при многопроходной сварке [1].

Горячие трещины классифицируются по границам температурных интервалов хрупкости, в которых металл имеет минимальную пластичность в процессе затвердевания. В ряде исследований выявлено, что существуют 3 типа ТИХ [2]:

1. ТИХ₁, в котором образуются 2 типа горячих трещин: кристаллизационные трещины в шве ГТ₁^К и ликвационные в ОШХ ГТ₁^Л;
2. ТИХ₂, имеющий место ниже температуры солидуса у сплавов с гомогенной структурой и высокой подвижностью атомов. Здесь возможно образование трещин высокотемпературной ползучести (подсолидусных) ГТ₂;
3. ТИХ₃, выявленный у ряда сплавов, склонных к интенсивному дисперсионному твердению в процессе охлаждения. Это приводит к образованию ГТ₃ в твердофазном состоянии, преимущественно в ОШЗ, где старение проходит наиболее интенсивно.

К настоящему времени в мире разработано более 140 методик для определения стойкости к горячему растрескиванию, но только лишь некоторые из стандартизированы на международном уровне [3, 4]. Принципиально они делятся на расчетные и экспериментальные. Последние, в свою очередь, подразделяются на испытания с использованием технологических проб и испытания с приложением внешней нагрузки (машинные испытания).

Хотя известны различные факторы, способствующие или предотвращающие образование горячих трещин, часто невозможно даже при определенных условиях сварки сделать выводы о стойкости свариваемой детали к образованию горячих трещин только на основании металлургического состава основного и присадочного материалов.

В данной работе будут приведены примеры основных экспериментальных способы оценки сопротивляемости образованию горячих трещин. Также предложена комплексная методика оценки свариваемости при лазерной сварке.

Классификация способов оценки свариваемости представлена на рисунке 1.



Рис. 1 – Классификация способов оценки сопротивляемости образованию горячих трещин

Методы оценки с использованием технологических проб

При оценке свариваемости с помощью технологических проб на металл сварного шва воздействуют деформации от усадки шва и формоизменения свариваемых образцов. Специальная конструкция

технологических образцов обуславливает повышенный темп высокотемпературной деформации, либо сильно ограничивает возможность усадки шва. И то и другое повышает вероятность образования горячих трещин. Критерием здесь является либо качественная отбраковка образцов, либо оценка по длине и количеству образовавшихся трещин. Варьирование величины и характера высокотемпературных деформаций, при прочих равных условиях (постоянный химический состав основного и присадочного металла и т.д.), осуществляется за счет изменения режимов сварки или вида и геометрических характеристик самих проб [5]. Далее приведем конструкции основных технологических проб, получивших популярность в России и за рубежом.

Испытание с использованием круговой пробы заключается в автоматической сварке круглых пластин различного диаметра в квадратную пластину (рис. 2). Термомеханическое поведение при сварке зависит от диаметра круглой пластины (диаметра кругового шва), размеров пластины и режимов сварки [3].

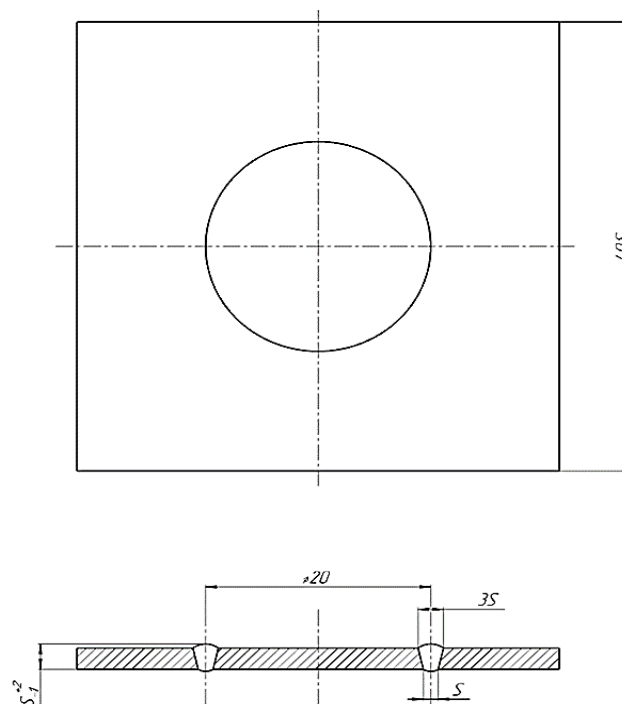


Рис. 2 – Конструкция круговой пробы

За рубежом в испытаниях с данной пробой стойкость к горячему растрескиванию оценивают путем измерения угла между точкой начала сварки и первым появлением трещины в центре сварного шва. В России за критерий склонности металла к образованию горячих трещин принимают минимальный диаметр круговой пластины, в круговом шве которой начинают возникать трещины.

В пробах переменной жесткости образцы с переменной шириной (см. рис. 3) применяют в виде комплекта из серий, отличающихся по ширине b в пределах 40... 200 мм для дуговых методов сварки и 20...50 мм для лучевых методов независимо от толщины. Обязательным условие является то, что прихваченные заходные планки не должны мешать раскрытию зазора в процессе сварки.

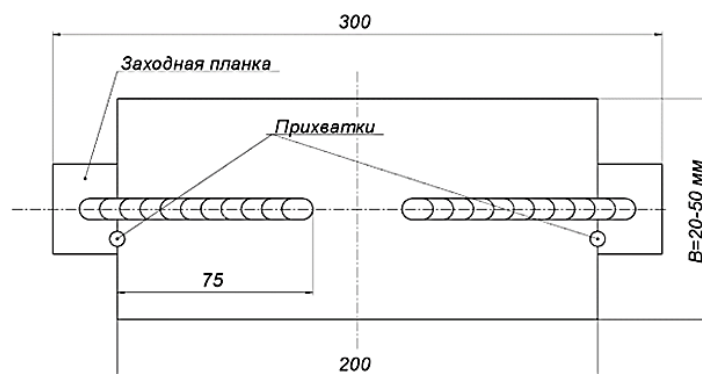


Рис. 3 – Проба переменной жесткости

Сварку начинают с образца с наибольшей толщиной. Далее ширина образцов уменьшается до момента образования ГТ. Критерием сопротивляемости образованию ГТ является ширина образца, в котором начинали появляться ГТ. Чем меньше эта ширина, тем выше сопротивляемость образованию ГТ. Чувствительность данного способа зависит от дискретности серии подготовленных образцов.

В ряде иностранных исследований указано, что особой популярностью пользуется испытание Хаулдрокфта (проба «рыбий скелет») [6]. В данном случае термомеханическое поведение металла кристаллизующейся сварочной ванны и зоны термического влияния изменяется во время сварки в зависимости от конфигурации распилов специального образца.

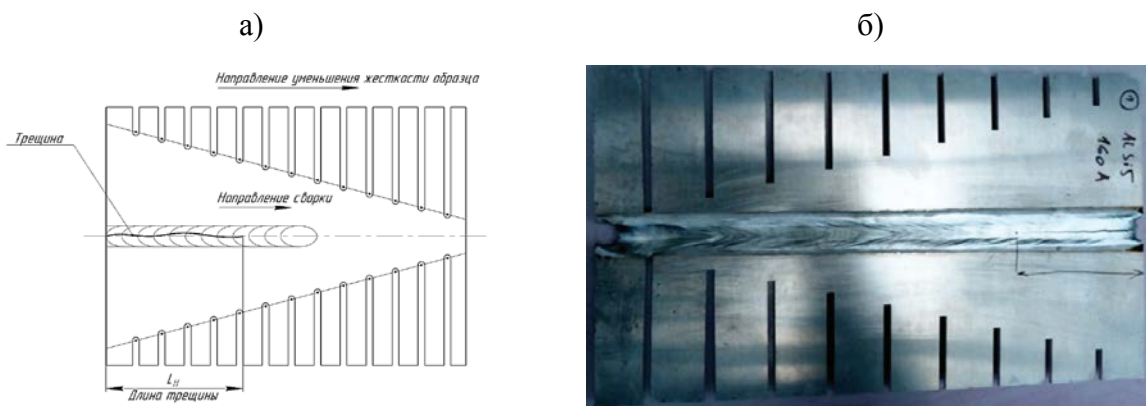


Рис. 4 – Проба Хаулдрокфта («Рыбий скелет»)

Как показано на рис. 4, глубина пропила в образце для испытания постепенно увеличивается (хотя следует указать, что возможно проводить испытания в противоположную сторону), что влечет за собой уменьшение его жесткости. Наименьшие прорезы обеспечивают более высокую жесткость образца и образование горячей трещины. Образование трещины в начале шва является обязательным условием в данном испытании. Из-за уменьшения жесткости образца в какой-то момент рост трещины прекращается, и ее длина является критерием горячеломкости.

Также известна проба, разработанная в институте сталей VDEh (Verein Deutscher Eisenhüttenleute) для испытаний по лазерной сварке тонколистовых полуфабрикатов из материалов, используемых в автомобильной промышленности [8]. Сварку проводят по основному металлу. Исходное положение лазерной головки находится на расстоянии

3 мм от свободной кромки пластины. Движение источника направлено под углом 7° как показано на рис. 5.

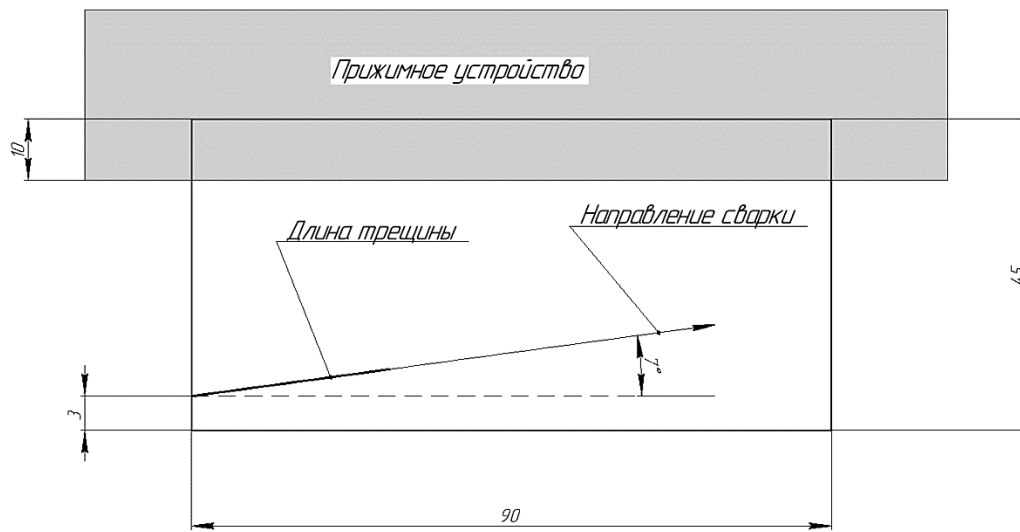


Рис. 5 – Схема испытаний по методике VDEh

Процедура испытаний принята следующая. На источнике лазерного излучения устанавливают мощность 90 % от номинальной максимальной мощности. Затем определяют максимальную скорость сварки, при которой получается стабильный шов. Каждое испытание проводят 10 раз и определяют среднюю длину образовавшейся трещины.

Существенным преимуществом вышеприведенных методов по сравнению с машинными является то, что они позволяют оценивать стойкость против образования ГТ швов реальных конструкций.

К недостаткам следует отнести необходимость проведения экспериментов, число которых при сопоставлении нескольких технологий сварки на различных режимах, может быть очень велико. Также необходимо указать достаточную условность получаемых критериев горячеломкости, не имеющих физической связи с основными параметрами свариваемости.

Машинные испытания

Данная группа методов определения склонности сплавов к образованию горячих трещин заключается в регулировании высокотемпературных деформаций кристаллизующегося металла шва с использованием различных испытательных машин. Режим сварки подбирают из условия обеспечения полного провара, отсутствия дефектов сварки и соответствия геометрической формы шва нормативной документации.

В Российской Федерации особой популярностью пользуется испытание по методике ЛТП 1, заключающееся в поочередной сварке серии образцов с дискретно-увеличивающейся скоростью растяжения в процессе кристаллизации [3, 9]. В процессе сварки серии находят скорость, при которой образовалась трещина и принимают ее за критерий стойкости материала к образованию горячих трещин $V_{кр}$. Испытания проводят на установке ЛТП 1-6 (рис. 6).

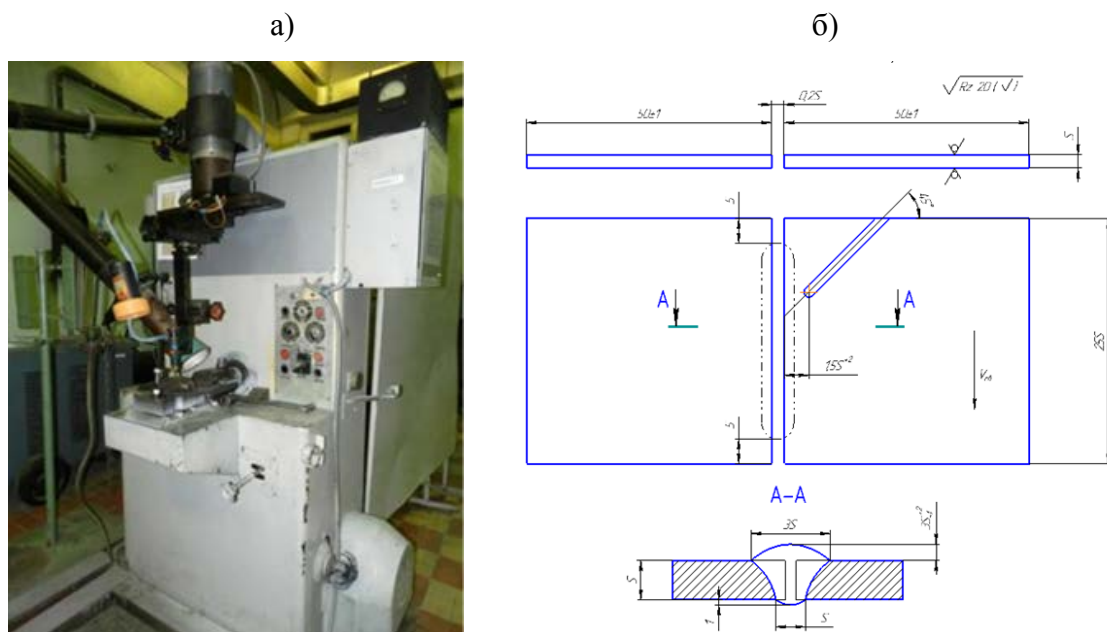


Рис. 6 – Установка (а) и образец (б) для реализации методики ЛТП 1

Основными недостатками данного метода являются:

- 1) Несовершенство испытательной установки, конструкция которой не позволяет использовать сторонние источники питания сварки.
- 2) Достаточная субъективность метода, т.к. отсутствует устройство синхронизации со сварочным источником, поэтому начало процесса растяжения сильно зависит от оператора установки.
- 3) Критерий свариваемости, получаемый в данном методе действителен только для того режима сварки, который использовался в испытание.
- 4) Испытываются только кристаллизационные горячие трещины, параллельные направлению сварки

Также известен способ, в котором на образец производят наплавку и одновременно с этим изгибают его с определенной скоростью вокруг матрицы (рис. 7, а, б) в направлении сварки (Varestraint-test) либо перпендикулярно ему (Transvarestraint-test) [10]. В испытание Transvarestraint в основном оценивается длина самой продолжительной трещины (центральной трещины), а в испытании Varestraint – суммарное количество трещин. Основной целью этих испытаний является исследование кристаллизационных трещин.

Метод реализуют с использованием установки MVT (рис. 7, в) в соответствии с документом ISO TR 17641-3, в которой установлен штатный источник питания аргонодуговой сварки. В случае реализации данного метода с использованием стороннего источника энергии (например, лазерной сварки) серьезно уменьшается повторяемость испытания, т.к. отсутствует устройство синхронизации, как и в вышеописанном методе ЛТП 1. Также метод предусматривает 3-х точечный изгиб на матрице различного радиуса, что не позволяет использовать обратный поддув, что крайне необходимо при сварке с полным проплавлением высоколегированных сплавов. Еще одним недостатком является сложность закона перемещения механизма

перемещения лазерной головки так, чтобы сохранять его перпендикулярное положение относительно поверхности образца, что является необходимым условием при Varestraint-test.

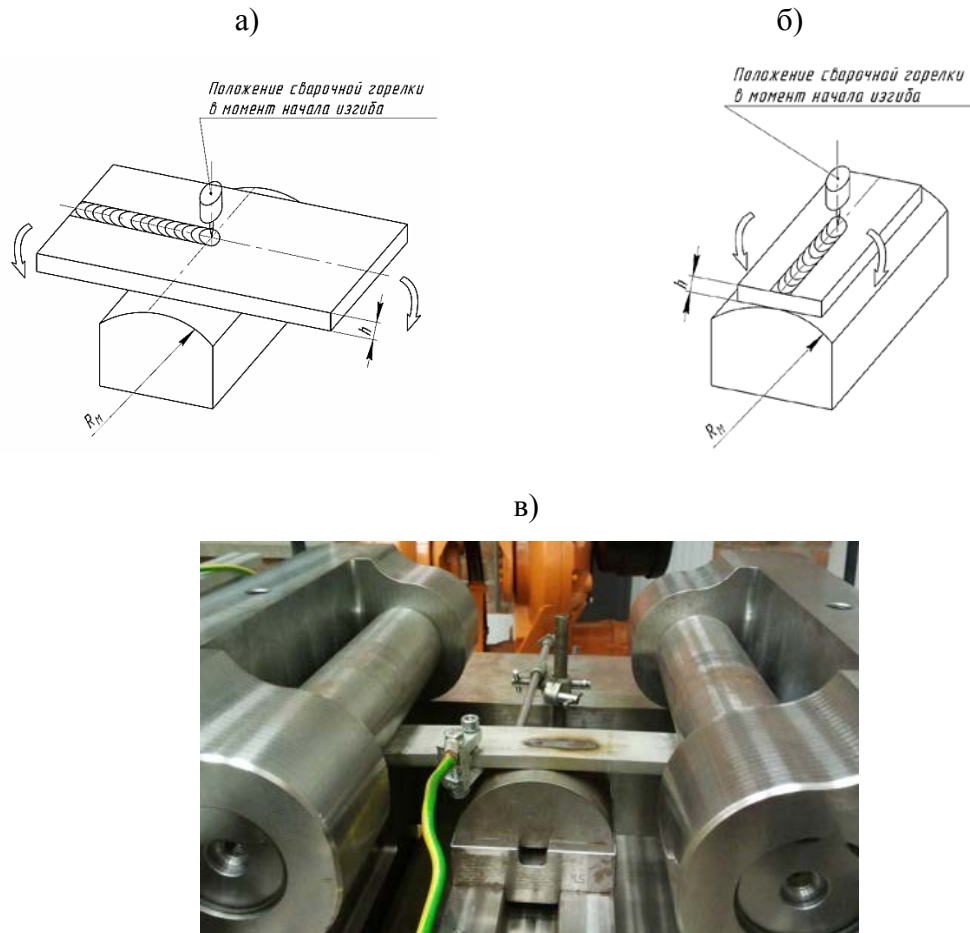


Рис. 7 – Схема испытаний Varestraint (а) и Transvarestraint (б) и установка MVT (в)

Для оценки высокотемпературных механических характеристик сплавов под воздействием сварочного термического цикла используют испытания на горячее растяжение. Оно служит для определения склонности к горячему растрескиванию в ЗТВ, а именно к образованию ликвационных трещин, в смоделированном термическом цикле сварки при растяжении. Результаты зависят от конкретной экспериментальной установки, достижимой скорости нагрева, температуры испытания и скорости нагружения. Образец в процессе испытаний закрепляют в

токоподводах и подвергают джоулеву нагреву, при этом максимальная температура достигается в середине образца, что приводит к различным прочностным свойствам по его длине. Для исследования явления горячих трещин, а также для получения температурно-зависимых механических свойств для моделирования процесса сварки, используются одноосные универсальные машины для испытаний на растяжение с сервогидравлическим управлением (например, установка Gleeble (рис. 8) [11]).

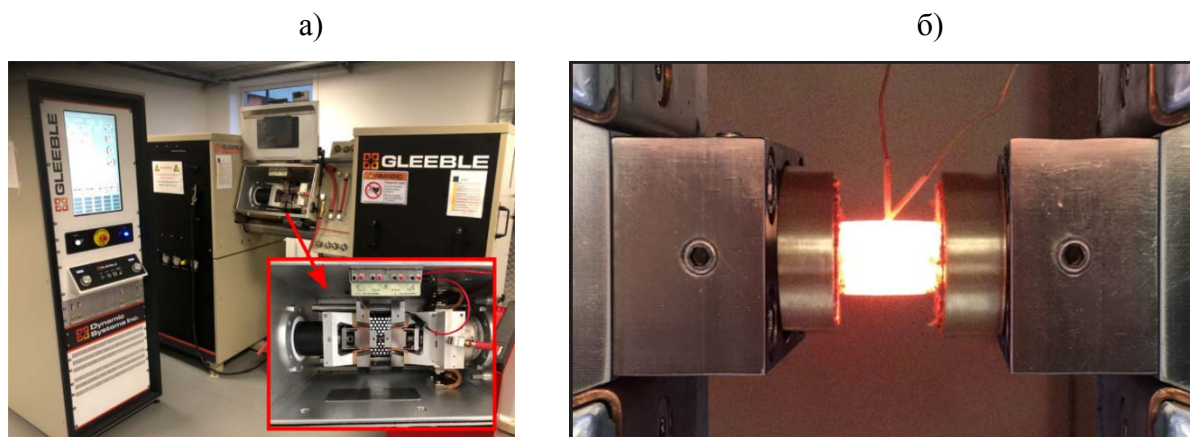


Рис. 8 – Установка Gleeble (а) и испытываемый образец (б)

В мире также получили распространение методы испытаний PVR-Test, CTW-test, HDR-test, описание которых приведено в [7].

Предлагаемая методика испытаний

Все вышперечисленные методы довольно успешно используются в мире, но подходят только для оценки свариваемости для каждого конкретно случая при определенных условиях процесса. Для более объективной оценки требуется комплексная методика, условия которой будут максимально приближены к условиям сварки реальной конструкции. В результате испытаний по такой методике должен быть получен обобщенный критерий – критический темп деформации $\alpha'_{кр}$ (мм/°С),

который позволит сравнивать сопротивляемость горячим трещинам при различных термических циклах.

Предлагается следующая методика, состоящая из 3-х этапов.

Этап I. Определение критического предварительного напряжения.

На данном этапе требуется найти предварительное напряженное состояние образца с помощью определения величины изгиба $\delta_{кр}$, при котором образовалась трещина. Для реализации данного этапа предлагается использовать разработанную на кафедре «Технологии сварки и диагностики» установку предварительного изгиба образца (рис. 9). Принцип работы заключается в следующем. Образец 2 устанавливается на неподвижную оправку 4, на которой находятся опорочные валики, обеспечивающие 4х точечный изгиб. Деформирование образца осуществляется траверсой 1 с роликами 3 за счет сервопривода 8 и редуктора 9. Прямолинейность движения траверсы обеспечивается направляющими 6 с бронзовыми втулками 7.

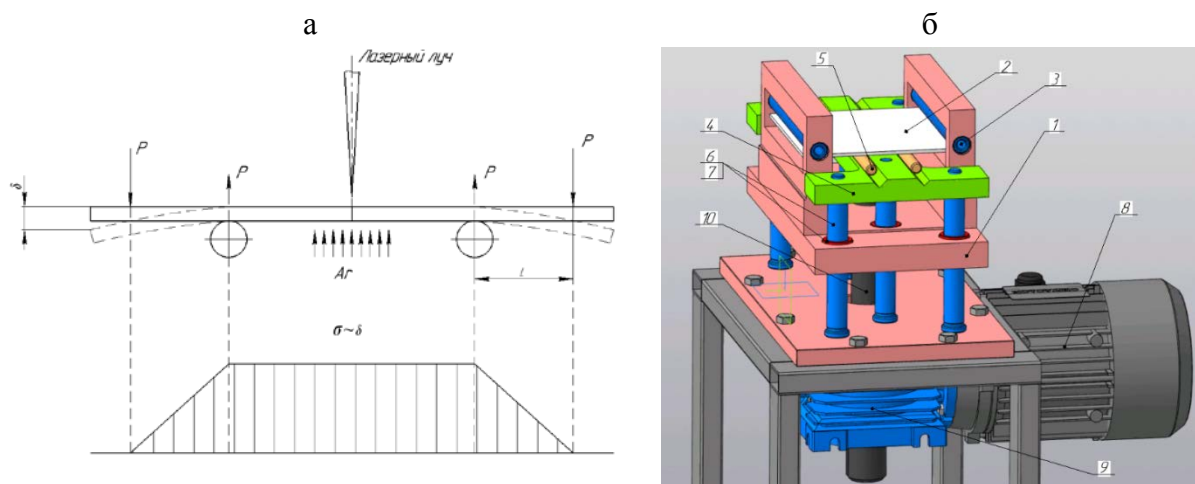


Рис. 9 – Модель установки предварительного изгиба

На данной установке можно реализовать метод Transvarestraint с рядом преимуществ по сравнению с установкой MVT:

- 1) Возможность осуществления обратного поддува за счет 4х точечного изгиба;
- 2) «Полка» постоянного напряжения во всей ЗТВ;
- 3) Компактность установки (300×350×900 мм).

Этап II. Определение механических характеристик в высокотемпературной области.

Для этих целей в МГТУ им. Н.Э. Баумана была разработана методика обработки образца термомодеформационным циклом без расплавления, т.е. при физическом моделировании структуры и напряжений, имеющих место в металле околошовной зоны. Для реализации данной методики была усовершенствована установка ЛТПЗ-5 (рис. 10).

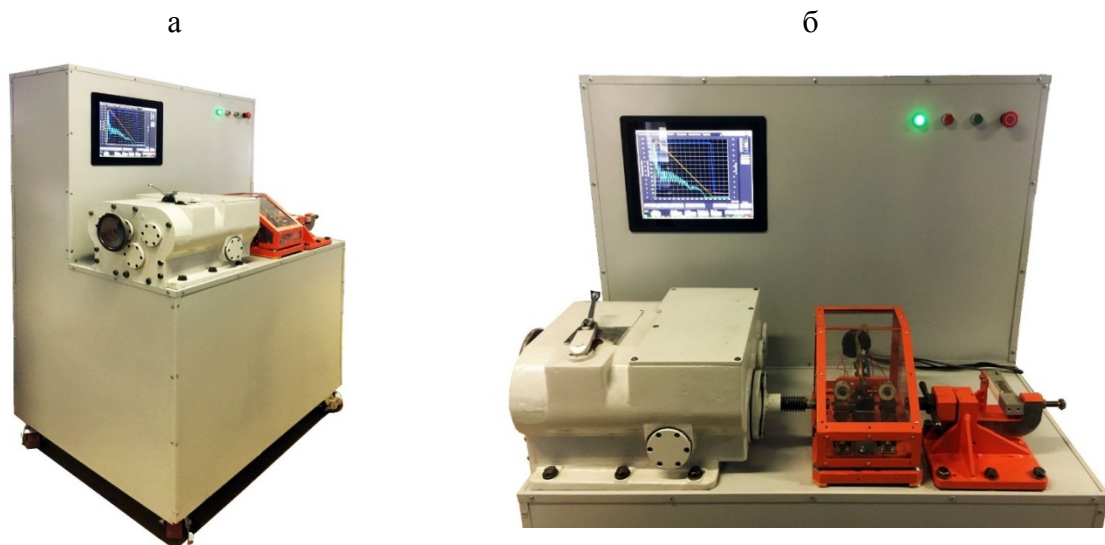


Рис. 10 – Модернизированная установка ЛТПЗ-5

Закон термомодеформационного цикла здесь задается в автоматизированной системе управления. Нагрев осуществляется электроконтактным методом по заданному закону для имитации сварочного цикла. Управление происходит путем регулирования

мощности источника нагрева и расхода охлаждающего защитного газа (аргона).

В процессе имитации СТЦ образец подвергается растяжению по заранее заданному закону, по результатам которого система управления вычисляет высокотемпературные механические свойства $\sigma(t)$ и $\psi(t)$, а также параметры свариваемости (например, Температуру нулевой пластичности, верхняя и нижняя границы ТИХ и т.д.).

Этап III. Компьютерное моделирование процесса.

Критический темп деформации $\alpha'_{кр}$ будет рассчитан с использованием компьютерной модели процесса лазерной сварки, построенной в среде ANSYS (рис. 11). С использованием ранее полученных данных (критическое предварительное напряжение и высокотемпературные механические свойства), а также физических характеристик материала и технологических параметров лазерной сварки можно будет точно верифицировать математическую модель процесса [12].

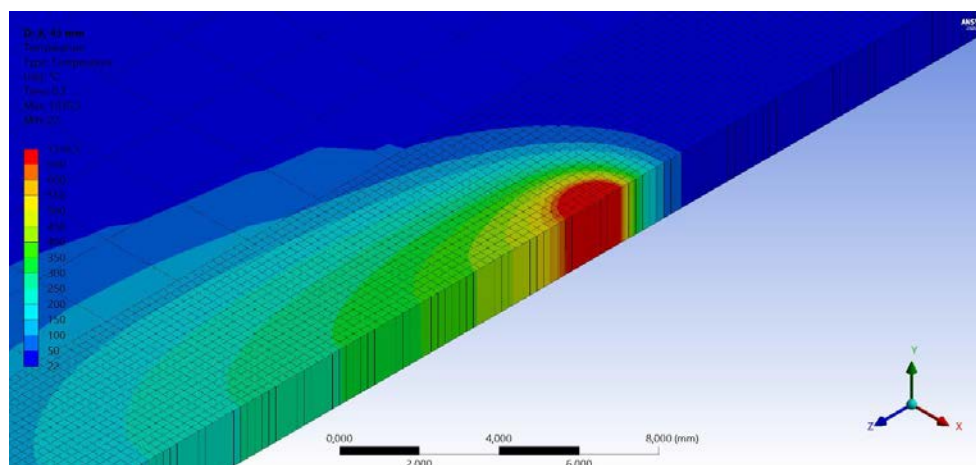


Рис. 11 – Модель быстродвижущегося линейного источника энергии (характерная для лазерной сварки) в среде ANSYS

Выводы

- 1) Рассмотрены основные экспериментальные методики оценки сопротивляемости материалов образованию горячих трещин, используемые в России и зарубежом;
- 2) Показано, что все критерии, используемые в вышеописанных методах рассчитаны на оценку свариваемости только для одного конкретного технологического процесса.
- 3) Предложена комплексная методика оценки свариваемости, включающая в себя определение предварительного напряжения перед сваркой, высокотемпературные механические характеристики образца и математическое моделирование. Результатом испытаний по данной методике будет критический темп деформации, являющийся более общим критерием сопротивляемости образованию горячих трещин.

Литература

1. Неровный В. М. и др. Теория сварочных процессов: Учебник для вузов / Под ред. В. М. Неровного. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. 702 с.
2. Теория свариваемости сталей и сплавов / Э.Л. Макаров, Б.Ф. Якушин; под ред. Э.Л. Макарова. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 550 с.
3. ГОСТ 26389-84. Соединения сварные. Методы испытаний на сопротивляемость образованию горячих трещин при сварке плавлением. М.: Изд-во стандартов, 1984.
4. Якушин Б. Ф. Сравнительный анализ стандарта ISO 18841 2005 и действующего стандарта РФ 26389–84 по оценке сопротивляемости образованию горячих трещин при сварке //Автоматическая сварка. – 2012.

5. Королев С. А. Методика расчетной оценки стойкости сварных швов листовых конструкций из алюминиевых сплавов против образования продольных кристаллизационных горячих трещин: дис. – Московский государственный технический университет им. НЭ Баумана, 2007.

6. Gao H. et al. Investigation on hot cracking during laser welding by means of experimental and numerical methods //Welding in the World. – 2018. – Т. 62. – С. 71–78.

7. T. Kannengiesser, T. Boellinghaus, Hot cracking tests – an overview of present technologies and applications, Weld World 58 (2014) 397-421.

8. Weller D. et al. Self-restraint hot cracking test for aluminum alloys using digital image correlation //Procedia CIRP. – 2018. – Т. 74. – С. 430-433.

9. Королев С.А. Оценка стойкости сварных соединений листовых конструкций из алюминиевых сплавов против образования горячих трещин с использованием компьютерного моделирования // Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники. 2021. С. 44–54.

10. Statharas D. et al. Getting the strain under control: Trans-Varestraint tests for hot cracking susceptibility //Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. Т. 50. С. 1748–1762.

11. Agarwal G. Study of Solidification Cracking during Laser Welding in Advanced High Strength Steels. A Combined Experimental and Numerical Approach //Delft University of Technology. 2019.

12. Макаров Э. Л., Королев С. А. Методика расчетной оценки стойкости сварных швов алюминиевых листовых конструкций против образования горячих трещин // Сварка и диагностика. 2009. №. 2. С. 11–16.

УДК 666.3./7

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
С МУЛЛИТО-КОРУНДОВОЙ МАТРИЦЕЙ**

Т.М. Волобуева¹; О.Ю. Сорокин¹, к.т.н.; Ю.Е. Лебедева¹, к.т.н.,
Г.Н. Головкин¹; Б.Ю. Кузнецов¹

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHASE
COMPOSITION OF A COMPOSITE MATERIAL
WITH A MULLITE-CORUNDUM MATRIX**

Volobueva Tatyana Mikhailovna, Sorokin Oleg Yurevich – Ph.D,
Lebedeva Julia Evgenevna – Ph.D, Golovkin Georgy Nikolaevich,
Kuznetsov Boris Yurevich.

lab13@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

1Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В работе изучены условия синтеза муллитокорундовой керамики, полученной на основе Al_2O_3 и SiO_2 порошков. Определен состав муллитокорундовой керамики с содержанием $Al_2O_3 < 80$ мас.%, при

котором обеспечивается наилучшая термомеханическая совместимость с молибденом. Подтверждена возможность получения композиционного материала на основе муллитокорундовой матрицы и молибдена, а также его применения в качестве барьерного слоя на границе раздела Mo-(Si-содержащая керамика). Установлено, что применение барьерного слоя заметно снижает вероятность возникновения термических напряжений на границе раздела двух фаз. Показано, что существует необходимость в уточнении технологических параметров подготовки порошковой Al_2O_3 – SiO_2 смеси для повышения термохимической совместимости молибдена с муллитокорундовой керамикой.

Ключевые слова:

муллитокорундовая керамика, металлокерамический материал, барьерный слой, молибден

Abstract

The paper studies the conditions for synthesis of mullite-corundum ceramics obtained on the basis of Al_2O_3 and SiO_2 . The composition of mullite-corundum ceramics with an Al_2O_3 content < 80 wt.% has been determined, which ensures the best thermomechanical compatibility with molybdenum. The possibility of obtaining a composite material based on a mullite-corundum matrix and molybdenum, as well as its use as a barrier layer at the interface of Mo-(Si-containing ceramics), has been confirmed. It is established that use of barrier layer significantly reduces the likelihood of thermal stresses in the interface of the two phases. It is shown that there is a need to refine the technological parameters of the preparation of the powder Al_2O_3 – SiO_2 mixture to increase the thermochemical compatibility of molybdenum with mullite-corundum ceramics.

Keywords:

mullite-corundum ceramics, metal-ceramic material, barrier layer, molybdenum

Введение

Главным недостатком керамических материалов является их хрупкое разрушение. Введение в их состав в качестве армирующего наполнителя металлической фазы, характеризующейся пластической деформацией, позволяет решить данную проблему.

Вместе с тем, при выборе армирующей металлической фазы для композиционных материалов следует учитывать следующие ключевые параметры [1]:

1. Термодинамическая стабильность: между керамикой и металлом не должно происходить химического взаимодействия.
2. Растворимость металла-связки в керамической матрице: при высоких температурах в процессе изготовления композиционного материала или его эксплуатации металл заменяет атом-ионы керамической фазы, тем самым образуя прочную связь на границе раздела фаз. При этом растворимость фаз не должна быть высокой, так как это может привести к ухудшению свойств.
3. Термомеханическая стабильность: керамика и металл должны иметь схожий коэффициент температурного линейного расширения (ТКЛР). Из-за несогласованности ТКЛР в материале будут возникать термические напряжения, и зарождаться трещины, снижающие прочность материала.

Молибден находит широкое применение в композиционных материалах, его используют как наполнитель в виде пластин, частиц в керамоматричных материалах. Такое широкое применение объясняется относительно малым коэффициентом термического линейного расширения

(ТКЛР при 25–700 °С) $\alpha = 5,8-6,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, высокой твёрдостью до 2,4 ГПа, высокой прочностью при растяжении от 700 МПа до 1,1 ГПа [2].

Однако главной проблемой использования молибдена в материалах с бескислородной керамикой на основе карбидов, силицидов, боридов является его взаимодействие с матрицей. Так, например, во время эксплуатации материала при температуре 1200 °С образуются силициды молибдена. Образование новых соединений на границе раздела будет приводить к охрупчиванию материала, изменяя при этом характер разрушения композиционного материала с пластического на хрупкий.

Одним из решений нежелательного взаимодействия молибдена с матрицей бескислородной керамики является создание на поверхности молибдена барьерного слоя. Подходящим материалом может выступать муллитокорундовая керамика. Обусловлено это схожестью муллитокорундовой керамики по ТКЛР $\alpha = 5,7-7,0 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [3] с молибденом, химической инертностью. Муллитокорундовая керамика активно используется в ККМ.

В работе [4] получали методом горячего прессования композиционный материал состава Al₂O₃/Mo. Наиболее высокой относительной плотности равной 99 % удалось достигнуть при температуре и давлении прессования равными 1600 °С и 30 МПа соответственно. В ходе исследования было установлено, что между молибденом и оксидом алюминия не наблюдается химическое взаимодействие, по крайней мере, до температуры проведения процесса спекания. В работе также исследовали механические характеристики данного ККМ. Было установлено, что прочность на изгиб и вязкость разрушения увеличиваются при снижении объёмной доли фазы Al₂O₃.

В работе [5] были получены образцы из композиционного материала на основе муллита с молибденом методом шликерного литья под давлением из суспензий на основе этилового спирта. Наиболее высокое

значение теоретической плотности равной 98 % удалось достигнуть при проведении процесса обжига при температуре 1650 °С в вакууме, а затем в восстановительной среде. Авторам исследования удалось получить материал, характеризующийся пределом прочности при изгибе равным 530 МПа.

В работе [6] с применением метода шликерного литья был изготовлен керамический материал на основе оксида алюминия и муллита. Водные суспензии с различным содержанием оксида алюминия и муллита послойно отливали в гипсовые формы. Процесс спекания проводили при температуре 1650 °С со скоростью нагрева 2°/мин и выдержкой при максимальной температуре равной 2 часа. В результате был получен материал с относительной плотностью 98 %.

Таким образом, на основании проведенного анализа научно-технической литературы можно сделать вывод о том, что муллитокорундовая керамика может быть применена для создания как ККМ, так и в качестве компонента покрытий (защитных, барьерных и т. д.). Однако на основании имеющихся литературных данных необходимо проведение дополнительных исследований по уточнению условий проведения синтеза муллитокорундовой керамики, а также ее термохимической и термомеханической совместимости с Мо при разработке ККМ.

Целью данной работы являются подбор условий синтеза муллитокорундовой керамики и исследование её термохимической и термомеханической совместимости с молибденом при создании ККМ

Методики исследования

Для изготовления муллитокорундовой керамики и композиционного материала на основе муллит-корунда и молибдена применяли порошки

чистотой не ниже «Ч» оксида алюминия (ТУ-6-09-426-75), кварцевого стекла и молибдена (ТУ-48196980).

Для получения муллитокорундовой керамики было определено количественное соотношение исходных оксидов шихты по диаграмме Торопова-Галахова (рис. 1). Согласно диаграмме следует находиться в области содержания оксида алюминия от 72 мас.% и выше.

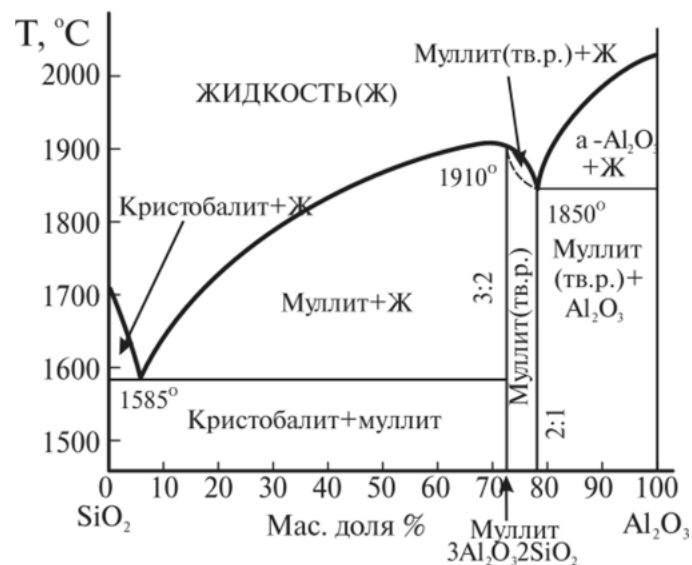


Рис. 1 – Диаграмма состояния Al_2O_3 - SiO_2 по Н.А. Торопову и Ф.Я. Галахову

В системе Al_2O_3 - SiO_2 были выбраны следующие составы с содержанием оксида алюминия равным: <75 мас. %, <80 %, <85 % и <90 %. Исходный гранулометрический состав компонентов контролировали с помощью лазерной гранулометрии.

Шихту получали совместным измельчением компонентов. Измельчение осуществляли в барабанах из диоксида циркония с использованием мелющих тел из диоксида циркония. Гранулометрический размер порошков контролировали с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Из полученных порошковых материалов были изготовлены образцы в виде цилиндров с помощью метода горячего прессования.

Для определения коэффициента термического линейного расширения из цилиндрических образцов были вырезаны балочки размером $24 \times 5 \times 5$ мм. Термический коэффициент линейного расширения определяли с помощью высокотемпературного dilatометра в среде аргона в диапазоне температур 24–1500 °С. Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Среднюю плотность, открытую пористость и водопоглощение полученных материалов определяли методом гидростатического взвешивания ГОСТ 2409-2014.

Для изучения фазового состава полученных материалов был проведен качественный и количественный рентгенофазовый анализ. Регистрация дифрактограмм проведена на рентгеновском дифрактометре в монохроматическом $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), в диапазоне $20-100^\circ/2\theta$, с шагом $\Delta 2\theta = 0,0160$ и выдержкой 40 с, в геометрии Брегга-Брентано.

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 300 пА. Получены изображения микроструктуры образцов экспериментальных составов в режиме вторичных и обратноотраженных электронов при увеличении $\times 5000$.

После изучения полученных материалов был изготовлен контрольный образец композиционного материала. Для этого был подготовлен порошок состава № 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 80 \text{ \% мас.}$) совместным измельчением компонентов. Также в данную порошковую композицию на стадии совместного измельчения был дополнительно введён порошок Мо. Из полученной смеси готовили шликер композиционного материала и наносили на пластины из Мо. Образцы помещали в сушильный шкаф до полного высыхания нанесённого покрытия. Впоследствии покрытые

барьерным слоем пластины Мо использовалась для изготовления керамического карбидокремниевое композиционного материала.

Эффективность применения барьерного слоя из композиционного материала $Al_2O_3-SiO_2/Mo$ определяли с помощью электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на растровом электронном микроскопе, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «Х-Мах», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 400 пА.

Экспериментальная часть

Исходные гранулометрические составы материалов представлены на рисунке 2.

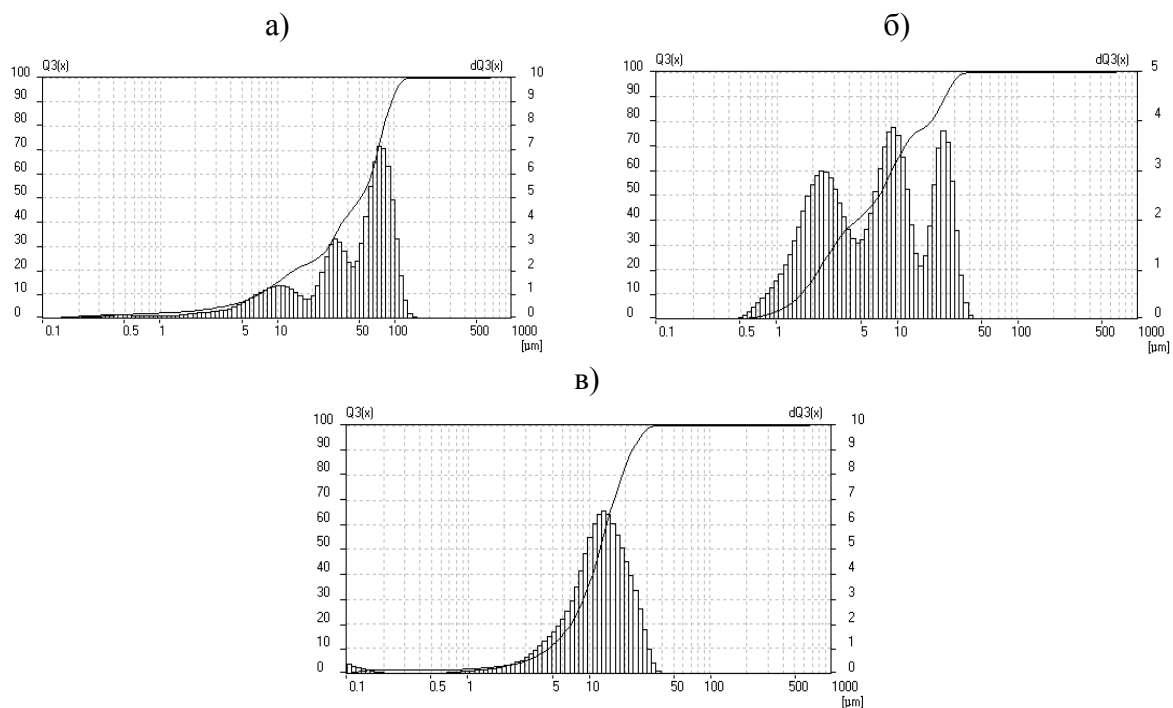


Рис. 2 – Распределение частиц по размерам в порошке: а) – Al_2O_3 , б) – SiO_2 , в) – Мо

Средний размер частиц оксида алюминия составил 48,09 мкм, оксида кремния (IV) 11,37 мкм, молибдена 13,09 мкм.

После совместного измельчения оксида алюминия и оксида кремния (IV) был проведен гранулометрический анализ, в ходе которого было получено распределение частиц в материале, представленное на рисунке 3.

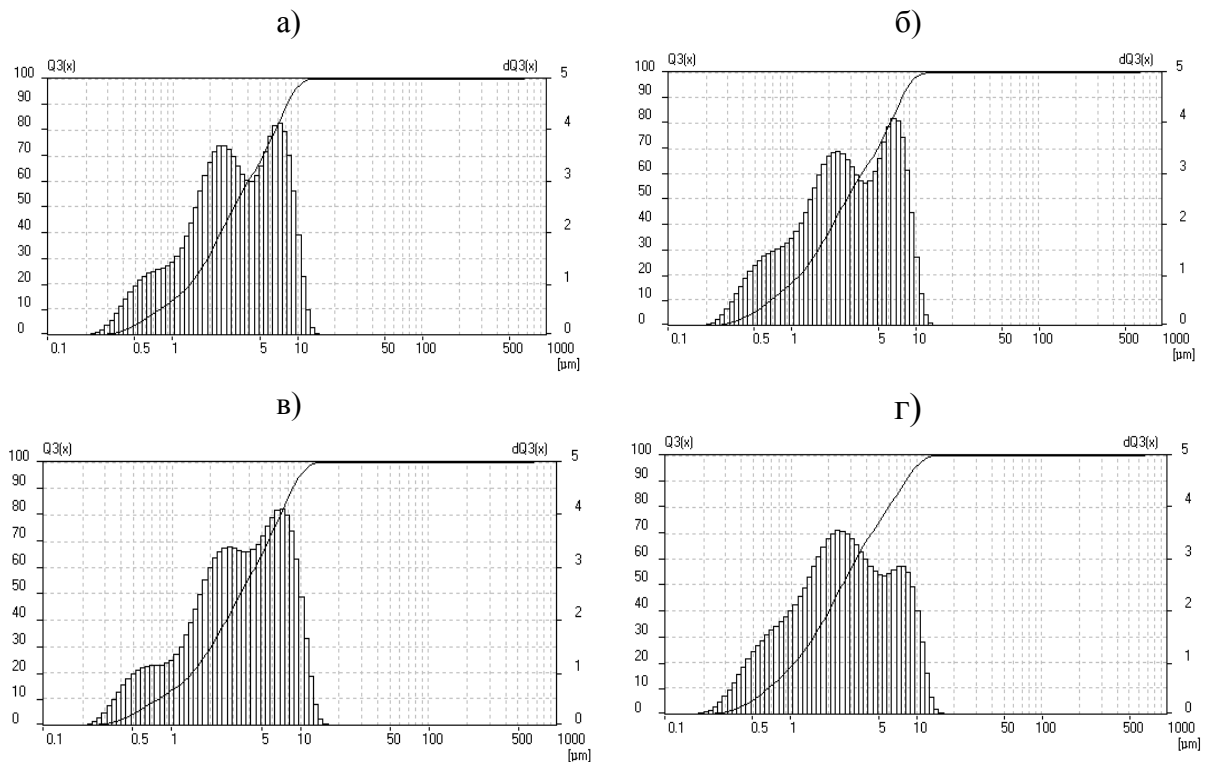


Рис. 3 – Распределение частиц по размерам в порошке: а) – состав № 1, б) – состав № 2, в) – состав № 3, г) – состав № 4

Все порошки имеют средний размер частиц до 5 мкм, что позволит получить мелкозернистую керамику.

Результаты определения средней плотности ($\rho_{\text{ср}}$), открытой пористости (P_o) и водопоглощения (W) материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физические свойства муллито-корундовых материалов

№ состава	$\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	P_o , %	W , %
1	3,12	0,8	31,2
2	3,24	0,6	30,0
3	3,35	0,4	29,0
4	3,44	0,3	28,2

С увеличением содержания оксида алюминия в материале растёт плотность. Связано это с тем, что истинная плотность оксида алюминия составляет 4 г/см³, таким образом, увеличивая количество более плотного компонента в системе, увеличивается и плотность всего материала.

Для создания композиционного материала и его применения в качестве барьерного покрытия крайне важна согласованность муллитокорундовой керамики с молибденом по коэффициенту термического линейного расширения. Результаты определения ТКЛР представлены в таблице 2.

Таблица 2

Термический коэффициент линейного расширения
муллитокорундовой керамики и молибдена

Исследуемый материал	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ при 24–1500 °С
Состав №1	5,70
Состав №2	6,35
Состав №3	6,72
Состав №4	7,07
Мо	6,36

С увеличением содержания оксида алюминия в материале ТКЛР исследуемых образцов растёт. Данное увеличение объясняется тем, что ТКЛР чистого корунда в интервале температур 20–1000°С составляет $\alpha = 8,0\text{--}8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7]. Поэтому увеличение количества оксида алюминия увеличивает ТКЛР материала. Наиболее схожим с молибденом по ТКЛР является состав № 2. Использование данного материала позволит предотвратить возникновение термических напряжений в композиционном материале и барьерном покрытии.

Результат качественного фазового анализа представлен на рисунке 4. Фазовый состав всех исследованных образцов идентичен: основной фазой

с рентгеновскими линиями наибольшей интенсивности является муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с моноклинной решеткой (Pbam), второй фазой с линиями меньшей интенсивности является корунд $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ с гексагональной решеткой (R-3c), фазы с линиями низкой интенсивности – оксид ZrO_2 с тетрагональной решеткой (P42/nmc) и оксид ZrO_2 с моноклинной решеткой (P121/c1). Между собой рентгенограммы изученных материалов отличаются только интенсивностью пиков, поэтому для наглядности приведена рентгенограмма материала состава № 2.

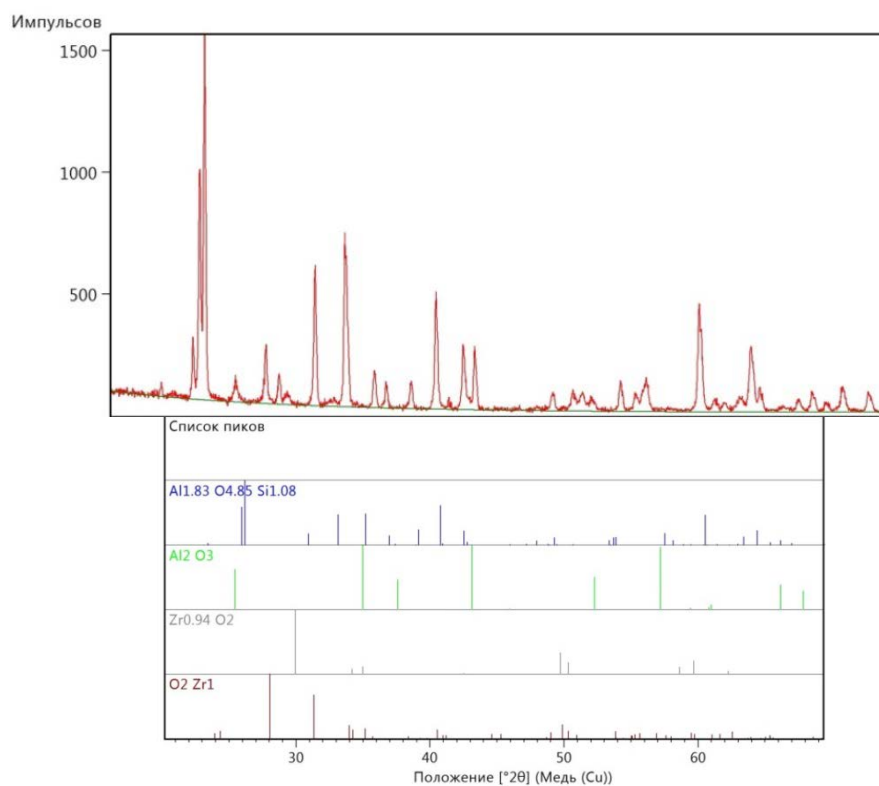


Рис. 4 – Рентгенограмма образца состава № 2 и штрих-рентгенограммы обнаруженных фаз

Методом полнопрофильного анализа проведен количественный фазовый анализ, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты количественного фазового анализа

№ состава	Количество фазы, мас. %			
	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Корунд Al_2O_3	ZrO_2 (тетрагон.)	ZrO_2 (моноклин.)
1	73,2	22,8	1,8	2,2
2	65,1	31,0	1,9	2,0
3	50,0	46,3	2,9	0,8
4	54,0	40,6	3,6	1,9

В ходе рентгенофазового анализа были обнаружены примеси диоксида циркония, не превышающие 4 мас. %. Наличие данных примесей можно объяснить использованием для измельчения мелющих тел и барабанов из диоксида циркония.

Результаты микроскопии образцов муллитокорундовой керамики представлены на рисунке 5.

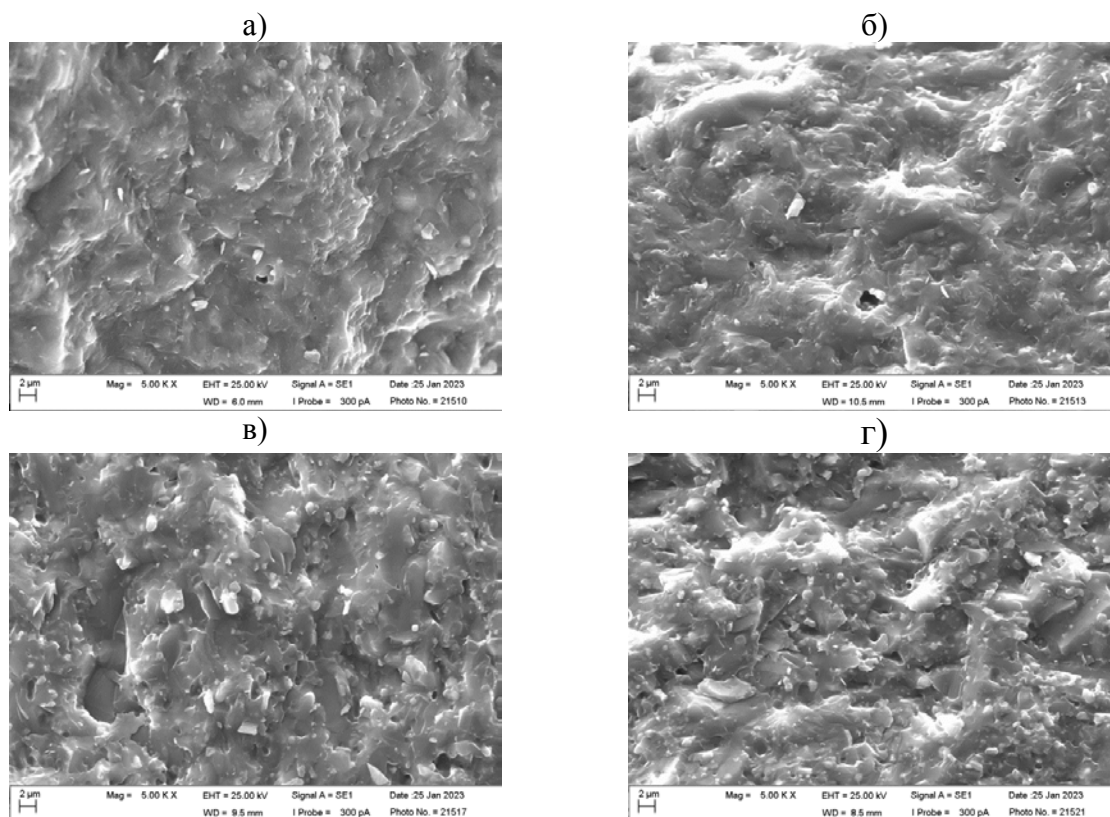


Рис. 5 – Микроструктура материалов при увеличении $\times 5000$:
а) – состав № 1, б) – состав № 2, в) – состав № 3, г) – состав № 4.

Микроструктура материала состава № 1, представленная на рисунке 5, а, мелкозернистая, границы зёрен оплавленные. Присутствуют как межкристаллические поры, так и внутрикристаллические. Для состава №2 (рис. 5, б) так же характерна мелкозернистая структура с внутрикристаллическими и межкристаллическими порами. Микроструктура материалов составов № 3 и № 4 (рис. 5, в и 5, г) отличается высокой межкристаллической и внутрикристаллической пористостью, границы зёрен кристаллов более очерченные. Структура уже не такая монолитная как у образцов составов № 1 и № 2. Всё это указывает на активную рекристаллизацию материала при спекании.

Таким образом, наиболее подходящим для создания композиционного материала и использования его в качестве барьерного покрытия является состав № 2 (сод. $Al_2O_3 < 80$ мас.%). Данный материал согласуется по ТКЛР с молибденом, имеет монолитную структуру и должен препятствовать взаимодействию молибдена с бескислородной керамикой в керамоматричном композиционном материале.

После измельчения порошков Al_2O_3 и SiO_2 с добавлением молибдена была проведена лазерная гранулометрия, результаты распределения частиц по размерам в порошке представлены на рисунке 6.

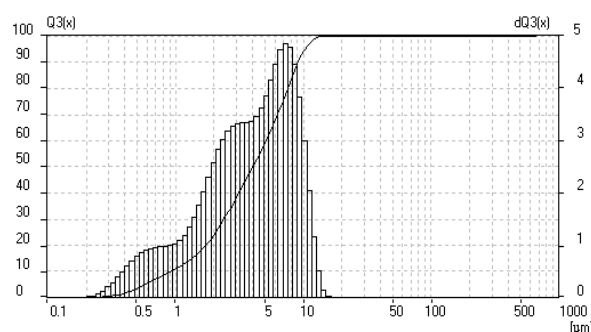


Рис. 6 – Распределение частиц по размерам порошка состава Al_2O_3 - SiO_2 -Mo

Распределение частиц имеет почти мономодальный характер. Средний размер частиц в материале составил <5 мкм, что соизмеримо с ранее подготовленными порошковыми материалами.

Микроструктуру и взаимодействие керамоматричной карбидокремниевой основы с пластинками молибдена без барьерного слоя и с ним изучали с помощью электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), результаты которого представлены на рисунке 7.

Изначальная толщина пластин молибдена составляет 200 мкм. На рисунке 7, а и 7, б, видно, что толщина чистого молибдена составляет примерно 100 мкм. При этом стоит обратить внимание, что в материале без барьерного покрытия (рис. 7, а) присутствуют трещины в материале, возникшие из-за разницы ТКЛР молибдена и силицидов молибдена, которые образуются. На рисунке 7, в и 7, г видно, что кремний находится на всей поверхности молибдена и активно с ним взаимодействует. При этом на рисунке 7, д и 7, е видно, что на границе молибден – барьерный слой также появляется тонкая граница силицидов молибдена. Однако весь барьерный слой препятствует дальнейшему проникновению кремния из матрицы ККМ. Это видно на рисунке 7, е: есть толстая прослойка Al_2O_3 между силицидами молибдена и кремнием в матрице ККМ. Таким образом, барьерный слой защищает молибден от взаимодействия кремния из керамоматричного композиционного материала и позволяет образовать пограничный слой из силицидов молибдена, что приводит к термомеханической совместимости.

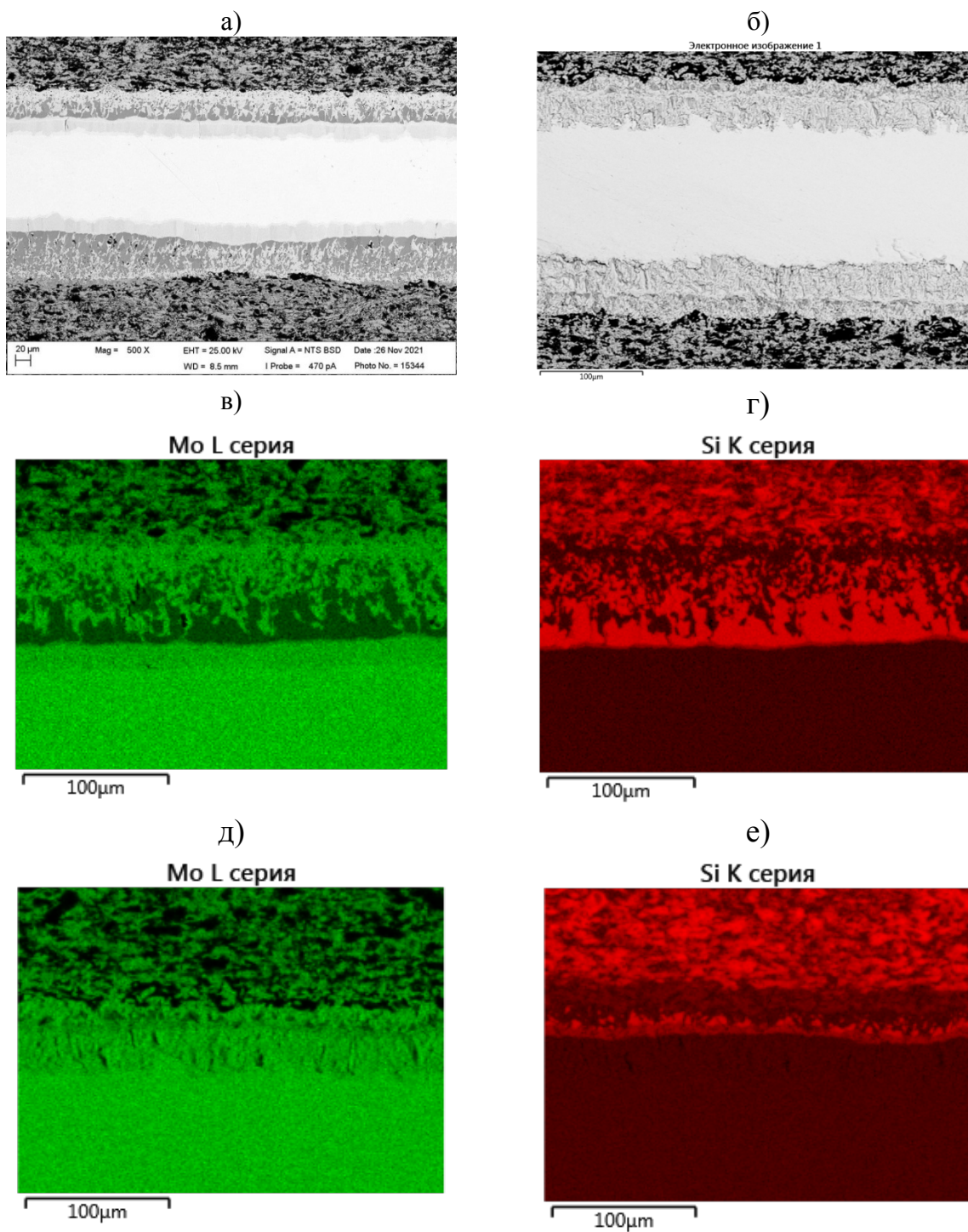


Рис. 7 – Результаты электронно-зондового микроанализа ККМ границы раздела Мо-(Si-содержащая керамика): а), в), г) – без барьерного слоя; б), д), е) – с барьерным слоем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Mo}$

Выводы

1. Показано, что с увеличением содержания оксида алюминия в керамическом материале состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ закономерно растет его плотность с 3,12 до 3,44 г/см³;
2. Для получения чистого материала состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (отсутствие примеси оксида циркония) рекомендуется применять корундовые мелющие тела и барабаны с футеровкой из корунда для предотвращения высокого намола;
3. Установлен состав муллитокорундовой керамики (состав № 2), характеризующийся наилучшей термомеханической совместимостью с молибденом;
4. Композиционные материалы с муллитокорундовой матрицей с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 < 80$ мас. % могут быть рекомендованы в качестве барьерного слоя для Мо-содержащих ККМ.
5. Формирование барьерного покрытия на основе композиционных материалов с муллитокорундовой матрицей на молибдене с близкими значениями ТКЛР позволяет снизить термические напряжения в ККМ и, как следствие, снизить вероятность возникновения пор/трещин на границе раздела металл-керамика.

Литература

1. Кислый П.С., Н.И. Бондарчук, М.С. Боровикова и др., Керметы – Киев: Наук. думка, 1985. 272 с.
2. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В., Металлургия редких металлов, М.: из-во «Металлургия». 1964. 568 с.
3. Андриянов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. и др., Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2012. 496 с.

4. Chmielewski M et al. Microstructure and properties of hot-pressed molybdenum-alumina composites // Archives of Metallurgy and Materials. – 2012. Т. 57. С. 686–693.

5. Moya J.S. et al. Mullite/molybdenum composites// Composite Interfaces. 1998. Т.6. № 4. С. 325–342.

6. Pena P. et al. Mullite-alumina functionally gradient ceramics// Le Journal de Physique IV. 1993. Т.3. № C7. – С. C7-1261-C7-1266.

7. Балкевич В.Л. Техническая керамика – Москва: Из-во литературы по строительству, 1968. 198 с.

УДК 582.284.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ
ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОМИЦЕТОВ УМЕРЕННОГО
И УМЕРЕННО ТЕПЛОГО КЛИМАТА**

А.А. Кривушина¹, к.б.н.; В.О. Старцев¹, д.т.н.; А.М. Коган¹

**INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF PAINT COATINGS
AFTER EXPOSURE TO MICROMYCETES OF TEMPERATE
AND MODERATELY WARM CLIMATES**

A.A. Krivushina¹, V.O. Startsev¹, A.M. Kogan¹

vostartsev@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

Проведены испытания четырех типов образцов лакокрасочных покрытий на грибостойкость по 3 методу ГОСТ 9.049 с применением 11-ти штаммов микромицетов, выделенных с материалов в г. Москва и г. Геленджик. Отмечено изменение декоративных свойств эмалей после 3 месяцев активного роста микромицетов на поверхности образцов, изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, не отмечено. Показано, что изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с

красным пигментом выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее воздействие на изменение цвета лакокрасочных покрытий отмечено для штаммов *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* и *Penicillium citrinum viam142*; наибольшее воздействие на изменение блеска - *Acremonium sp. viam193*, *Arthrimum phaeospermum viam139*, *Penicillium rugulosum viam144*, *Aspergillus niger viam195*.

Ключевые слова:

биоповреждения, грибостойкость, лакокрасочные покрытия, микробиологическая стойкость, микроорганизмы, плесневые грибы, полимерные материалы

Annotation

Tests of four types of paintwork samples for fungus resistance according to the 3rd method of GOST 9.049 were carried out using 11 strains of micromycetes isolated from materials in Moscow and Gelendzhik. There was a change in the decorative properties of enamels after 3 months of active growth of micromycetes on the surface of the samples, no changes in protective properties, including corrosion damage, were noted. It is shown that the color change of VE-69 and EP-140 coatings with red pigment is higher than for coatings of similar enamels with gray pigment. The greatest effect on the color change of paint coatings was observed for the strains *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* and *Penicillium citrinum viam142*; the greatest effect on the gloss change - *Acremonium sp. viam193*, *Arthrimum phaeospermum viam139*, *Penicillium rugulosum viam144*, *Aspergillus niger viam195*.

Keywords:

biodeterioration, resistance to fungi, paint coatings, microbiological resistance, microorganisms, mold fungi, polymer materials

Введение

Биоповреждения полимерных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий, наносят большой ущерб их внешнему виду и свойствам. Данный тип биоповреждений встречается довольно часто, особенно микробиологические повреждения лакокрасочных покрытий, т. е. повреждения, вызванные ростом и развитием различных микроорганизмов, в частности, микроскопических грибов и бактерий. Характерные признаки микробиологических повреждений лакокрасочных покрытий – пятна различной окраски и налеты, которые представляют собой колонии микроскопических плесневых грибов и бактериальной слизи. На поверхностях лакокрасочных покрытий в местах с повышенной влажностью при микробиологических повреждениях часто можно наблюдать растрескивание и отслаивание покрытий, образование бугров и отверстий и другие негативные последствия жизнедеятельности микроорганизмов [1–2].

Микробиологические повреждения лакокрасочных покрытий обычно сочетаются с повреждающим воздействием на них других факторов внешней среды – атмосферной влаги с растворенными в ней агрессивными химическими веществами, воздействием солнечного света, повышенных температур и т. д. В последнее десятилетие активно развиваются новые методы исследования старения [3–11] и коррозии [12–15] авиационных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий [16, 17], осуществляется поиск новых штаммов микромицетов – потенциальных деструкторов полимерных материалов [18, 19].

Целью данной работы является изучение влияния активного роста микроорганизмов, выделенных в условиях двух разных климатических зон, на лакокрасочные покрытия в лабораторных условиях.

Материалы и методы

Для испытаний образцов лакокрасочных покрытий использовали культуры микромицетов, выделенные на предыдущем этапе нашей работы, с образцов материалов после экспозиции на площадках МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик).

Лакокрасочные покрытия испытывали по третьему методу ГОСТ 9.049, образцы инокулировали водной суспензией спор микромицетов с добавлением водорастворимых минеральных солей и сахарозы. При этом микромицеты могут расти не только за счет питательных веществ, которые потенциально содержит сам материал, но и за счет дополнительных источников питания, используемой при приготовлении суспензии. Метод 3 ГОСТ 9.049 также используется для определения фунгицидных и фунгистатических свойств материалов.

Испытания, как и в первом этапе работы, проводились на образцах лакокрасочных покрытий ЭП-140 (серый и красный пигменты) и ВЭ-69 (серый и красный пигменты). Эмали ВЭ-69 и ЭП-140 пользуются большим спросом у предприятий авиационной отрасли, поэтому важно знать ресурс работы покрытия на ее основе в условиях различных климатических условий.

Образцы лакокрасочных покрытий инокулировали с помощью пульверизатора суспензией спор микромицетов равномерно по всей поверхности. Инокулированные образцы покрытий помещали в специальные камеры, которые поддерживают заданную температуру и влажность. В камерах образцы проходили экспозицию в течение заданного времени при температуре 29 ± 2 °С и относительной влажности воздуха более 90 %. После завершения испытаний образцы извлекали из камеры, просматривали, микроскопировали при увеличении 50 крат и проводили оценку грибостойкости по росту грибов на образцах по шести балльной шкале ГОСТ 9.048. Если при осмотре образца под микроскопом не было

найдено проросших спор и конидий – образец оценивался в 0 баллов. Если при микроскопировании обнаруживали проросшие споры и слабо развитый мицелий – образец оценивали в 1 балл. При микроскопировании найден довольно развитый мицелий или спороношение – 2 балла. Если при осмотре невооруженным глазом слабо определяются мицелий и (или) спороношение, но при микроскопировании отчетливо видны – 3 балла. В случае, если развитие грибов отчетливо видно невооруженным глазом, менее 25 % поверхности исследуемого образца покрыто мицелием – 4 балла. И, наконец, если отчетливо видно развитие грибов, и они покрывают более 25 % всей поверхности образца – оценка 5 баллов. Длительность испытаний на грибостойкость составила 3 месяца.

Оценка свойств ЛКП проводилась в соответствии со стандартными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности [20]: метод определения блеска покрытий (ГОСТ 31975–2013); метод определения цветового различия (ГОСТ Р 52490–2005).

Результаты и обсуждение

На предыдущем этапе работы исследовали воздействие микроорганизмов на образцы лакокрасочных покрытий ЭП-140 и ВЭ-69 по методу 2 ГОСТ 9.049 в течение 45 суток (1,5 месяца). Для испытаний были применены 5 штаммов микромицетов, выделенных с материалов в условиях МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва и 6 штаммов микромицетов, выделенных с материалов в условиях ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик), список приведен в табл. 1.

Таблица 1

Штаммы микромицетов, используемые в исследовании

№	№ штамма	Вид гриба	Место выделения
1	viam193	<i>Acremonium sp.</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
2	viam138	<i>Alternaria alternata</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
3	viam139	<i>Arthrimum phaeospermum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
4	viam194	<i>Aspergillus flavus</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
5	viam195	<i>Aspergillus niger</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
6	viam197	<i>Aspergillus sp.</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
7	viam196	<i>Aspergillus terreus</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
8	viam141	<i>Epicoccum nigrum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
9	viam142	<i>Penicillium citrinum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
10	viam143	<i>Penicillium rubrum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
11	viam144	<i>Penicillium rugulosum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)

На данном этапе работе время эксперимента было увеличено в два раза, в качестве методики был выбран способ с наиболее «жесткими» условиями воздействия на образцы, т. е. метод 3 ГОСТ 9.049. В испытаниях использовались все 11 штаммов плесневых грибов, выделенных с образцов после экспозиции в МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик). В результате испытаний для всех образцов испытываемых марок покрытий отмечен балл грибостойкости – 5, поскольку на всех образцах наблюдали развитие грибов при котором мицелий и спороношения покрывали более 25–50 % всей поверхности образцов. Это свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов.

Исследования изменений цвета образцов лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов в течение 3 месяцев представлены на рисунках 1–4.

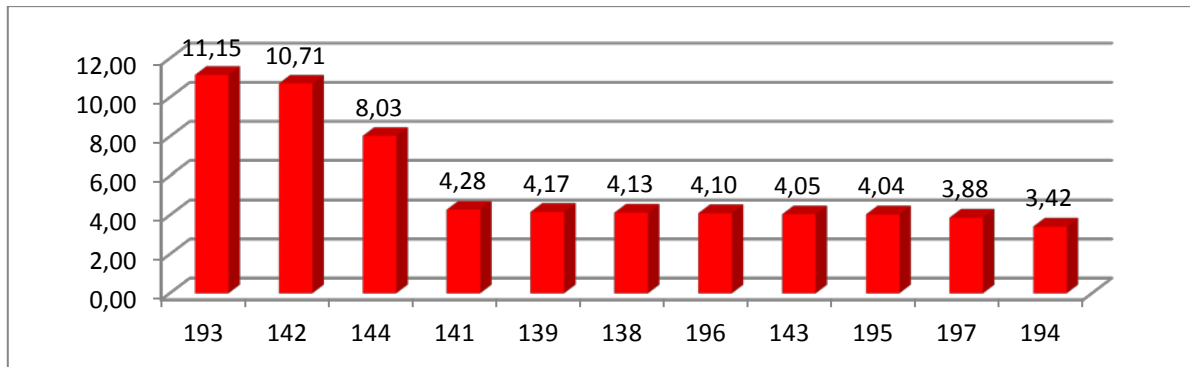


Рис. 1 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

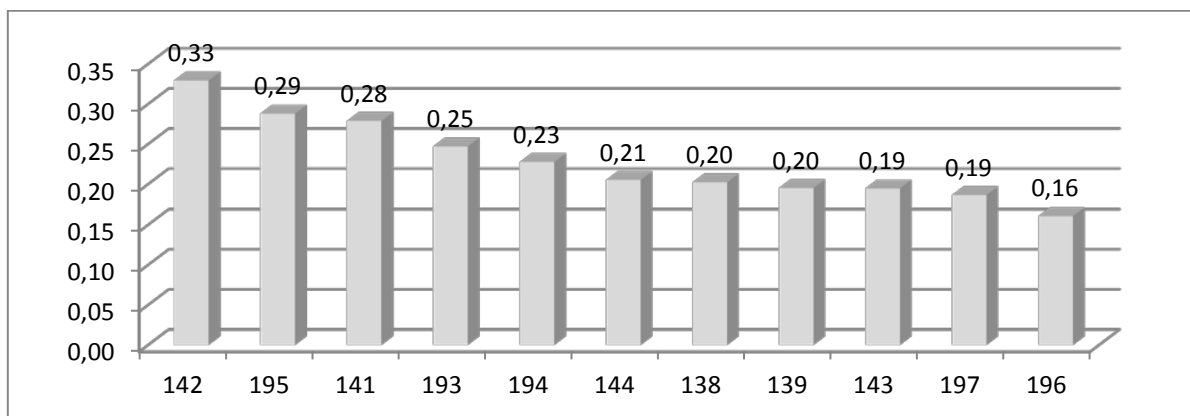


Рис. 2 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

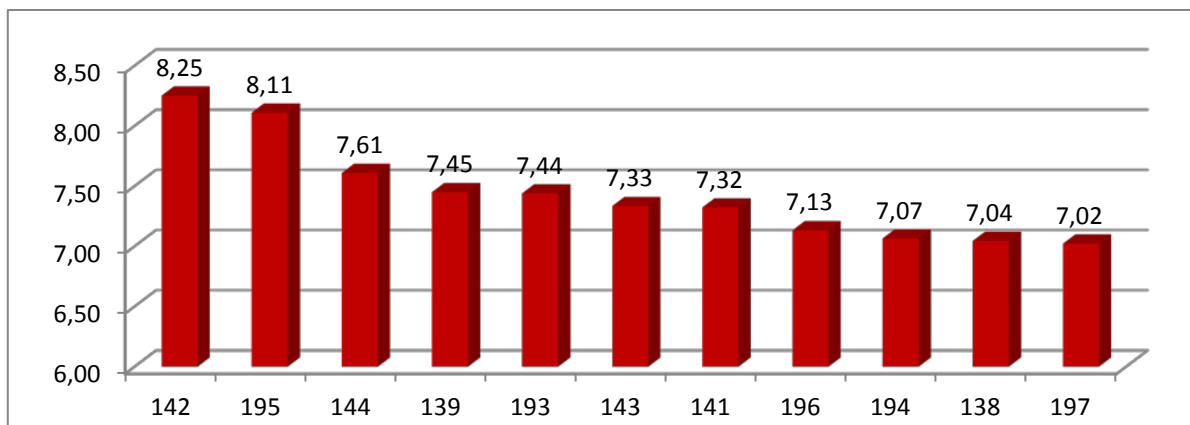


Рис. 3 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

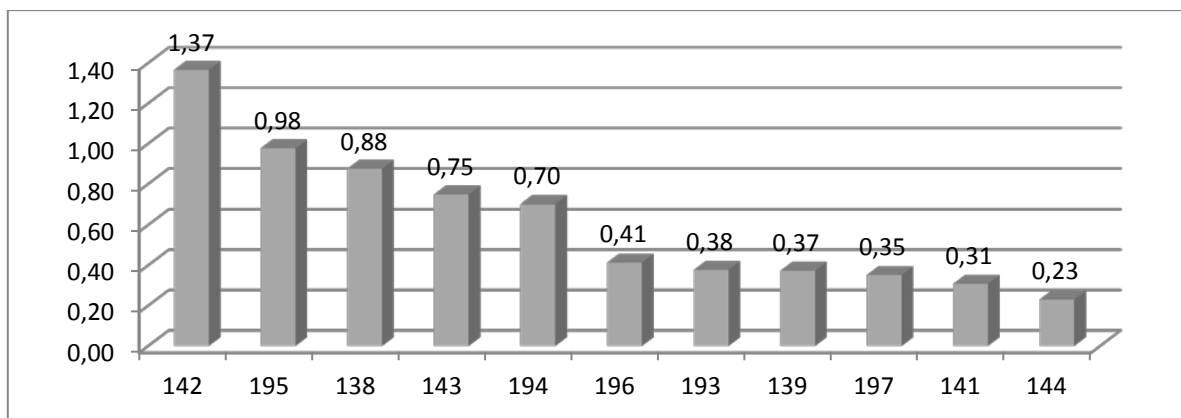


Рис. 4 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

Исследования изменений блеска образцов лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов в течение 3 месяцев представлены на рисунках 5–8.

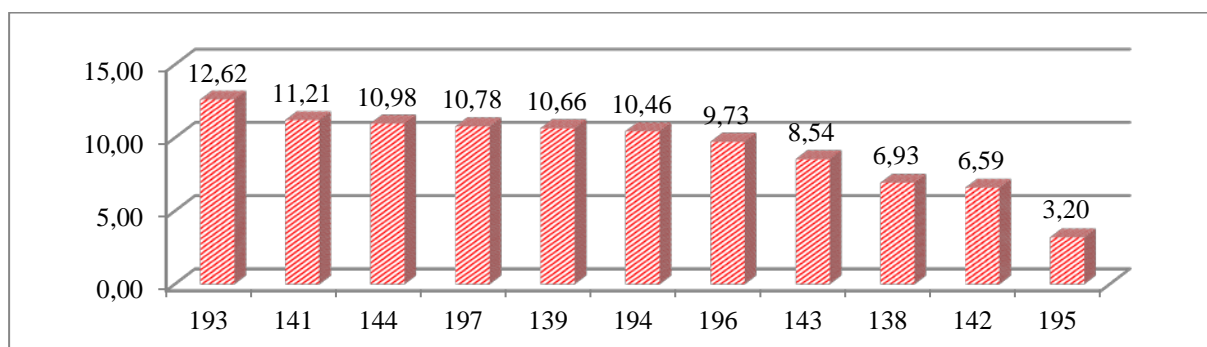


Рис. 5 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

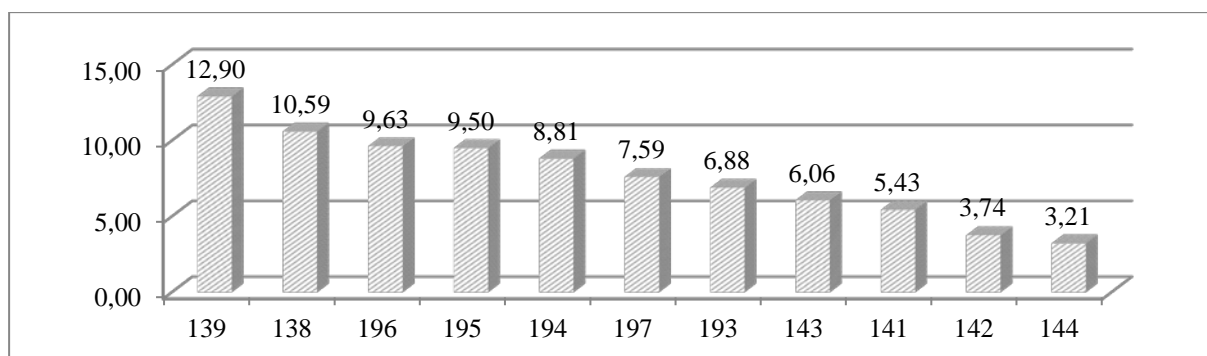


Рис. 6 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

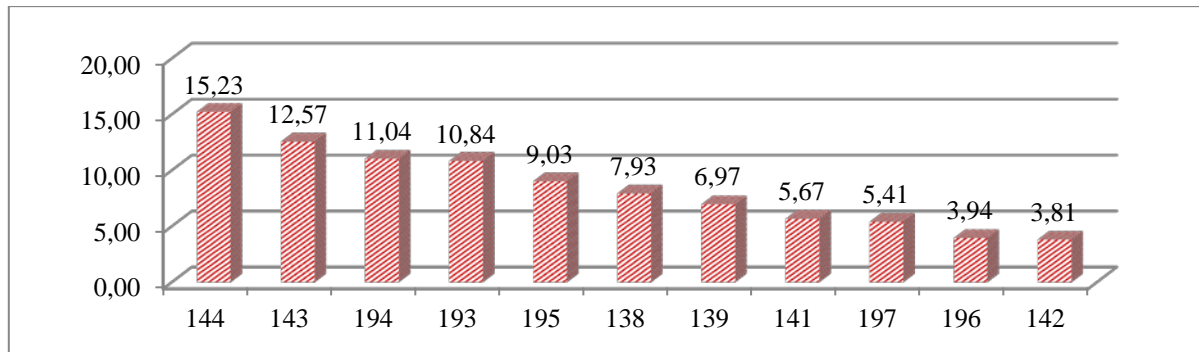


Рис. 7 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

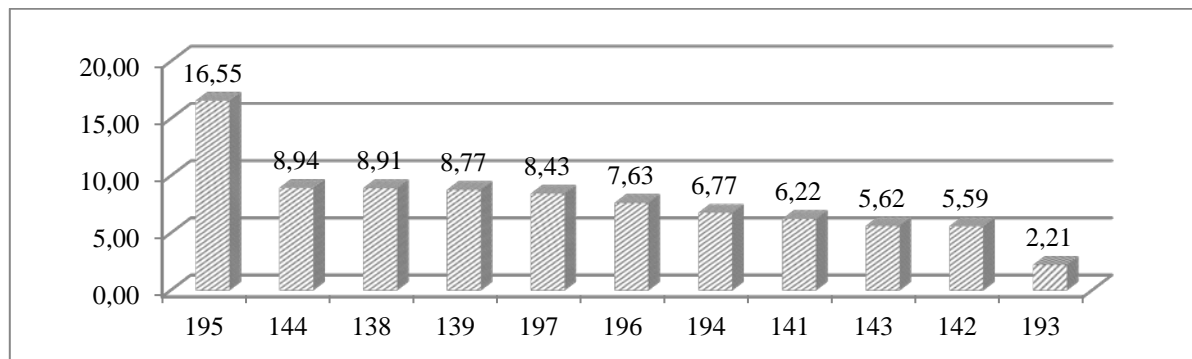


Рис. 8 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

Как видно из диаграмм на рисунках 1–4, изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом под воздействием грибов выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее цветовое различие лицевой стороны наблюдается у эмали ВЭ-69 красного цвета со средним значением 11,15 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,16 усл. ед.

Наибольшее изменение блеска принадлежит эмали ЭП-140 серого цвета со средним значением 16,55 и эмали ЭП-140 красного цвета со средним значением 15,23.

Наибольшие изменения цвета лакокрасочных покрытий отмечены после роста на поверхности образцов трех штаммов: *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* и *Penicillium citrinum viam142*. Причем микромицеты оказывают активное воздействие на изменение цвета эмалей

как с серым, так и с красным пигментом. Наибольшему изменению блеска образцов способствовали штаммы *Acremonium sp.* viam193, *Arthrimum phaeospermum* viam139, *Penicillium rugulosum* viam144, *Aspergillus niger* viam195.

Однако необходимо отметить, что изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, на образцах покрытий эмали ВЭ-69 и ЭП-140 на период испытаний не наблюдается. По результатам микологических испытаний можно сделать вывод о достаточной стойкости покрытия на основе эмалей марки ВЭ-69 и ЭП-140 на предварительно загрунтованной алюминиевой подложке к воздействию грибов. Изменение декоративных свойств незначительное.

Исследования стойкости покрытий эмалей марки ВЭ-69 и ЭП-140, разработанной в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ», продолжаются не только в лабораторных условиях, но и в условиях натуральных климатических испытаний различных климатических зон. Данные исследования позволят дать рекомендации по применению данных типов покрытий и расширить их область применения, а также послужат для дальнейших разработок лабораторных методов оценки климатической и микологической стойкости ЛКП авиационного назначения с оценкой сроков службы.

Выводы

1. После длительных испытаний (3 месяца) по методу 3 ГОСТ 9.049, с применением 11 штаммов микромицетов, выделенных в г. Москва и г. Геленджик, отмечен активный рост микромицетов (5 баллов) на всех испытанных покрытиях, что свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов.

2. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после 3 месяцев воздействия активного роста микромицетов не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

3. Изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, после 3 месяцев воздействия активного роста микромицетов на образцах покрытий эмали ВЭ-69 и ЭП-140 не отмечено.

4. После воздействия грибов изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее цветовое различие лицевой стороны наблюдается у эмали ВЭ-69 красного цвета со средним значением 11,15 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,16 усл. ед. Наибольшее изменение блеска принадлежит эмали ЭП-140 серого цвета со средним значением 16,55 и эмали ЭП-140 красного цвета со средним значением 15,23.

5. Среди микромицетов наибольшее воздействие на изменение цвета лакокрасочных покрытий отмечено для штаммов *Acremonium sp.* viam193, *Aspergillus niger* viam195 и *Penicillium citrinum* viam142; наибольшее воздействие на изменение блеска - *Acremonium sp.* viam193, *Arthrinium phaeospermum* viam139, *Penicillium rugulosum* viam144, *Aspergillus niger* viam195.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Литература

1. Старцев О.В., Молоков М.В., Ерофеев В.Т. Исследование воздействия плесневых грибов на древесину и ее защитные эпоксидные покрытия методом динамической механической спектроскопии. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 34–42.

2. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. № 4. С. 97–105.

3. Startsev V.O., Frolov A.S., Lebedev M.P., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers // Doklady Physical Chemistry. 2017. V. 476. P. 149–152.

4. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г. В. Акимова. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.

5. Startsev V.O., Molokov M.V., Blaznov A.N., Zhurkovskii M.E., Erofeev V.T., Smirnov I.V. Determination of the heat resistance of polymer construction materials by the dynamic mechanical method. // Polymer Science. Series D. 2017. V. 10. P. 313–317.

6. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 16–26.

7. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 12. С. 26–36.

8. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature. // Heliyon. 2018. V. 4. Article e01060.

9. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 64–76.

10. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения

наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ. 2021. № 8 (102). С. 104–112.

11. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.

12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.

13. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16–19.

14. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Медведев И.М., Фролов А.С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D микроскопии // Труды ВИАМ. 2014. № 12. С. 12.

15. Startsev O.V., Medvedev I.M., Polyakov V.V., Belyaev I.A. Evaluation of Corrosion Damage to Aluminum Alloy via the Methods of Fractal Analysis and Microhardness // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 1198–1203.

16. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 3. С. 16–18.

17. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате / Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва. 2018.

18. Кривушина А.А., Старцев В.О. Микромицеты-деструкторы полимерных материалов среди экстремофильных микроорганизмов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 1. С. 123–134.

19. Минеева Т.В., Старцев В.О. NGS-секвенирование фрагментов ДНК – быстрый способ идентификации грибов-биодеструкторов полимерных материалов. // В сборнике: Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов. Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат". Москва, 2022. С. 203–213.

20. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer. // International Polymer Science and Technology. 2016. V. 43. P. T45–T49.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10;
Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 15 Мб.

Тираж 100 экз.

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

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru