

УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

Том 17
2021
№ 5 (197)
май

Издается с января 2005 г.

Главный редактор
д.т.н., проф.
Ю.В. ПАНФИЛОВ

Председатель редакционного совета

д.т.н., проф., заслуженный
деятель науки и техники РФ
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

Заместитель главного редактора

д.ф.-м.н., проф.
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

Заместители председателя редакционного совета:

д.т.н., проф. В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН
д.т.н., проф. А.В. КИРИЧЕК
д.т.н., проф. О.В. ЧУДИНА

Редакционный совет:

Ю.П. АНКУДИМОВ, к.т.н., доц.
В.П. БАЛКОВ, к.т.н.

В.М. БАШКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БЕЛИКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БОЛДЫРЕВ, д.т.н., проф.

С.Н. ГРИГОРЬЕВ, д.т.н., проф.

В.Е. ГРОМОВ, д.ф.-м.н., проф.

С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф.

Н.К. КРИОНИ, д.т.н., проф.

В.П. КУЗНЕЦОВ, д.т.н., проф.

В.А. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., проф.

В.В. ЛЮБИМОВ, д.т.н., проф.

Е.Д. МАКАРЕНКО

Б.Я. МОКРИЦКИЙ, д.т.н., проф.

Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО, д.т.н., проф.

Х.М. РАХИМЯНОВ, д.т.н., проф.

Б.П. САУШКИН, д.т.н., проф.

В.В. СЛЕПЦОВ, д.т.н., проф.

В.П. СМОЛЕНЦЕВ, д.т.н., проф.

А.М. СМЫСЛОВ, д.т.н., проф.

Г.А. СУХОЧЕВ, д.т.н., проф.

В.П. ТАБАКОВ, д.т.н., проф.

В.А. ШУЛОВ, д.ф.-м.н., проф.

М.Л. ХЕЙФЕЦ, д.т.н., проф.

Ян СУХАНЭК

Мариан СЧЕРЕК

Войтек ХОМИК

Редакция:

А.В. ОРЛОВА

С.В. ЧЕРНЫЙ

СОДЕРЖАНИЕ



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

Гадалов В.Н., Петренко В.Р., Алымов Д.С., Роцупкин В.М. Исследование напряжений в неоднородных моделях наплавленных комбинированных покрытий поляризационно-оптическим методом для мониторинга их состояния 195

Сединин И.Н., Макаров В.Ф. Термическое упрочнение и расчет математической модели торцевого фрезерования деталей из стали 95X18-Ш для повышения качества поверхностного слоя 200



МЕХАНИЧЕСКАЯ УПРОЧНЯЮЩАЯ ОБРАБОТКА

Галкин В.И., Головкин П.А. О влиянии механизмов деформации на структуру и свойства металлического материала 207



ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Нгуен Ван Чьеу, Астафьева Н.А., Балановский А.Е., Баранов А.Н. Исследование коррозионной стойкости легированного поверхностного слоя составом $CuSn-Cr_xC_y$ после плазменного упрочнения 215



ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б., Кирилин С.Г. Никелирование угле- и стеклопластика в целях повышения эрозионной стойкости конструкций из ПКМ 221

Желонкина С.И. Обзор современных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под нанесение металлопокрытий (часть 1) 227



ОБРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

Агеев Е.В., Агеева Е.В., Сысоев А.А. Оценка износостойкости образцов, спеченных из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине 232



УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В. Механизм усиления нанокомпозитов полиуретан/графен 237

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции

Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней по группам научных специальностей: 05.02.07 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки; 05.02.08 – Технология машиностроения; 05.05.03 – Колесные и гусеничные машины; 05.05.06 – Горные машины; 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов; 05.16.05 – Обработка металлов давлением; 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, в базу данных Chemical Abstracts, в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индекс по каталогу "Пресса России" 39269) или в издательстве.
Тел.: (499) 269-52-98,
268-47-19.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован в Роскомнадзоре.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-63956 от 09.12.2015 г.

STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

Vol. 17
2021
№ 5 (197)
May

Since 2005, January

Editor-in-Chief

Dr. of Eng. Sci.
Yu.V. PANFILOV

Chair of Editorial Council

Dr. of Eng. Sci., The honoured
worker of a science and
technics of the RF
V.F. BEZYAZYCHNYI

Editorial Assistant

Dr. of Phys.-Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

Chairman Assistants:

Dr. of Eng. Sci. V.Yu. BLUMENSTEIN
Dr. of Eng. Sci. A.V. KIRICHEK
Dr. of Eng. Sci. O.V. CHUDINA

Editorial council:

Yu.P. ANKUDIMOV
V.P. BALKOV
V.M. BASHKOV
A.I. BELIKOV
A.I. BOLDYREV
S.N. GRIGORIEV
V.E. GROMOV
S.A. KLIMENKO
N.K. KRIONI
V.P. KUZNETSOV
V.A. LEBEDEV
V.V. LYUBIMOV
E.D. MAKARENKO
B.Ya. MOKRITSKY
F.I. PANTELEENKO
H.M. RAKHIMYANOV
B.P. SAUSHKIN
V.V. SLEPTSOV
V.P. SMOLENTSEV
A.M. SMYSLOV
G.A. SUKHOCHEV
V.P. TABAKOV
V.A. SHULOV
M.L. KHEIFETS
Jan SUCHANEK
Marian SZCZEREK
Wojciech HOMIK

Edition:

A.V. ORLOVA
S.V. CHERNY

CONTENTS



GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING

Gadalov V.N., Petrenko V.R., Alymov D.S., Roshchupkin V.M. Study of voltages in inhomogeneous models of supplied combined coatings by the polarization-optical method for monitoring their state 195

Sedinin I.N., Makarov V.F. Thermal hardening and calculation of the mathematical model of face milling of parts made of steel 95X18-Sh to improve the quality of the surface layer 200



MECHANICAL STRENGTHENING PROCESSING

Galkin V.I., Golovkin P.A. About influence of deformation mechanisms on the structure and properties of metallic material 207



PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

Nguyen Van Trieu, Astafeva N.A., Balanovsky A.E., Baranov A.N. Study of corrosion resistance of doped surface layer with CuSn—Cr_xC_y composition after plasma hardening 215



CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B., Smirnova T.B., Kirilin S.G. Nickel plating of carbon and fiberglass with the purpose of increasing the erosion resistance of PCM structures 221

Zhelonkina S.I. Review of modern methods of presurface preparation of aluminum alloys for metal coating (part 1) 227



PROCESSING BY COMBINED METHODS

Ageev E.V., Ageeva E.V., Sysoev A.A. Investigation of the structure and properties of reinforced additive products obtained from electroerosive cobalt-chromium powder 232



STRENGTHENING NANOTECHNOLOGY

Magomedov Gas.M., Magomedov Gus.M., Dolbin I.V. The mechanism of reinforcement of nanocomposites polyurethane/graphene 237

Reprint is possible only with the reference to the journal
"Strengthening technologies and coatings"

Journal is included in the List of the Highest Attestation Committee of Russian Federation (VAK RF) for publication of basic results of doctoral theses according to groups of science specialty: 05.02.07 – Technology and equipment of mechanical and physical-technique processing; 05.02.08 – Mechanical-engineering technology; 05.05.03 – Wheeled and crawler machines; 05.05.06 – Mining machines; 05.16.01 – Metal science and heat treatment of metals and alloys; 05.16.05 – Metal pressure treatment; 05.16.06 – Powder metallurgy and composite materials, Chemical Abstracts database, Russian Science Citation Index on Web of Science platform

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogue "Pressa Rossii" 39269) or in publishing office.
Ph.: (499) 269-52-98, 268-47-19.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Journal is registered by Roskomnadzor. The certificate of registration ПИ № ФС 77-63956. 09.12.2015



¹В.Н. Гадалов, д-р техн. наук, ¹В.Р. Петренко, д-р техн. наук, ¹Д.С. Алымов,
²В.М. Рощупкин, канд. техн. наук

(¹Юго-Западный государственный университет, г. Курск),
(²Воронежский государственный технический университет)

E-mail: densqi@rambler.ru

Исследование напряжений в неоднородных моделях наплавленных комбинированных покрытий поляризационно-оптическим методом для мониторинга их состояния

Рассмотрен поляризационно-оптический метод для исследования напряжений в неоднородных моделях комбинированных наплавленных покрытий. Описаны физические основы метода и его сущность. Представлены исследования напряженного состояния покрытий на неоднородных моделях из вязкоупругих материалов. Получены кривые ползучести, на основании которых построены зависимости удельной деформации $\delta(t)$, определены значения изохронного модуля $E_2(t)$ и цены полосы $\sigma_{0,2}(t)$ в зависимости от времени для вязкоупругого материала.

Ключевые слова: поляризационно-оптический метод, комбинированные направленные покрытия, напряжения, поляризованный свет, модели, вязкоупрочненный материал, удельная деформация, ползучесть, модуль упругости, наплавленный валик.

The polarization-optical method for studying stresses in heterogeneous models of combined deposited coatings is considered. The physical foundations of the method and its essence are described. Investigations of the tense state of coatings on heterogeneous models made of viscoelastic materials are presented. Creep curves were obtained, on the basis of which the dependence of specific deformation $\delta(t)$ was built, from which the values of the isochron module $E_2(t)$ and the price of the strip $\sigma_{0,2}(t)$ as a function of time for viscoelastic material were determined.

Keywords: polarization optical method, combined directional coatings, voltage, polarized light, models, visco-strengthened material, specific deformation, creep, elastic modulus, weld bead.

Традиционная технология поверхностного упрочнения наплавкой быстро изнашивающихся деталей горно-обогатительного, горнодобывающего и нефтяного оборудования и инструмента предполагает получение на рабочей поверхности сплошного твердого покрытия, материал которого по структуре, физико-химическим и механическим свойствам резко отличается от основного материала детали. Такое резкое, скачкообразное изменение свойств при переходе в зоне сплавления (переходной зоне) от детали к покрытию обуславливает достаточно высокие растягивающие напряжения в наплавленном металле и наличие в нем микро- и макротрещин. В процессе эксплуатации достаточно высок риск разрушения

(отслоения, выкрашивания) наплавленного покрытия, что существенно снижает его надежность и долговечность, не позволяет в полной мере эффективно использовать достаточно дорогие твердые наплавочные материалы, в частности такой твердый сплав, как релит (гранулированные карбиды вольфрама WC—W₂C).

В работах [1, 2] описан и апробирован способ получения комбинированных наплавленных покрытий (КНП), при котором твердый и хрупкий износостойкий сплав армируют прослойками более вязкого и прочного материала.

Цель работы — исследовать поляризационно-оптическим методом напряженные деформации в неоднородных моделях КНП из вязкоупругих

материалов [5–7]; изучить временные экспериментальные кривые ползучести конкретного материала при различных уровнях нагружения и получить на их основе значения удельной деформации $\delta(t)$, изохронного модуля $E_2(t)$ и цены полосы $\sigma_{0,2}(t)$ вязкоупругого материала на установившейся стадии процесса.

Методика проведения исследований

Для решения задачи был выбран поляризационно-оптический метод [9–12], который отличается наглядностью, достаточно высокой точностью и выявляет общую картину распределения напряжений в материале модели.

Испытания моделей проводили на поляризационной установке БПУ-ИМАШ-КБ2 при температуре 21 °С. При выборе масштаба силового подобия [5] учитывались следующие требования: нагрузка на модель должна быть достаточной для проведе-

ния надежных оптических измерений [8–12] полос на модели и не превышать допустимых пределов, чтобы исключить искажение формы модели и ее разрушение. Уровень нагружения каждого вида моделей определяется опытным путем. Вид нагружения выбирали исходя из условий работы натуре и условий наибольшей прочности модели. Таким видом нагружения является сжатие, толщина модели должна обеспечивать ее устойчивость при нагружении и достаточный оптический эффект. Толщина модели d_m равнялась 5 мм.

Для исследований были изготовлены составные модели КНП с различной ориентацией вязких армирующих прослоек относительно действия нагрузки. Прослойки, имеющие меньший модуль упругости, моделировали вязкоупругим материалом, наплавленные твердым сплавом (релитом) участки — упругим материалом. Модели нагружали внецентренно с приложенной силой $P_m = 1000$ Н. Через определенные интервалы времени с момента нагружения фотографировали картины интерференционных полос.

На рис. 1 представлены картины изохромы (полос). Расшифровку полос проводили по обычным соотношениям метода фотоупругости [11].

Физические основы метода описаны в специальной литературе [9–12]. Сущность метода состоит в том, что модель изготавливают из оптически чувствительного (активного) материала геометрически подобной натурной конструкции и нагружают силами, подобными действующим в натуре. Возникающие в модели напряжения обуславливают оптическую анизотропию материала и появление у него свойства двойного лучепреломления. При просвечивании модели поляризованным светом на экране полярископа (или фотопластине) наблюдают картину интерференционных полос, представляющих собой линии максимальных касательных напряжений. Порядок интерференционной полосы m и разность главных напряжений $(\sigma_1 - \sigma_2)$ связаны между собой законом Вертгейма [9, 10]:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 2\tau_{\max} = m\sigma_0^{(d)}, \quad (1)$$

где $m\sigma_0^{(d)}$ — цена полосы для толщины d модели; определяют тарировкой.

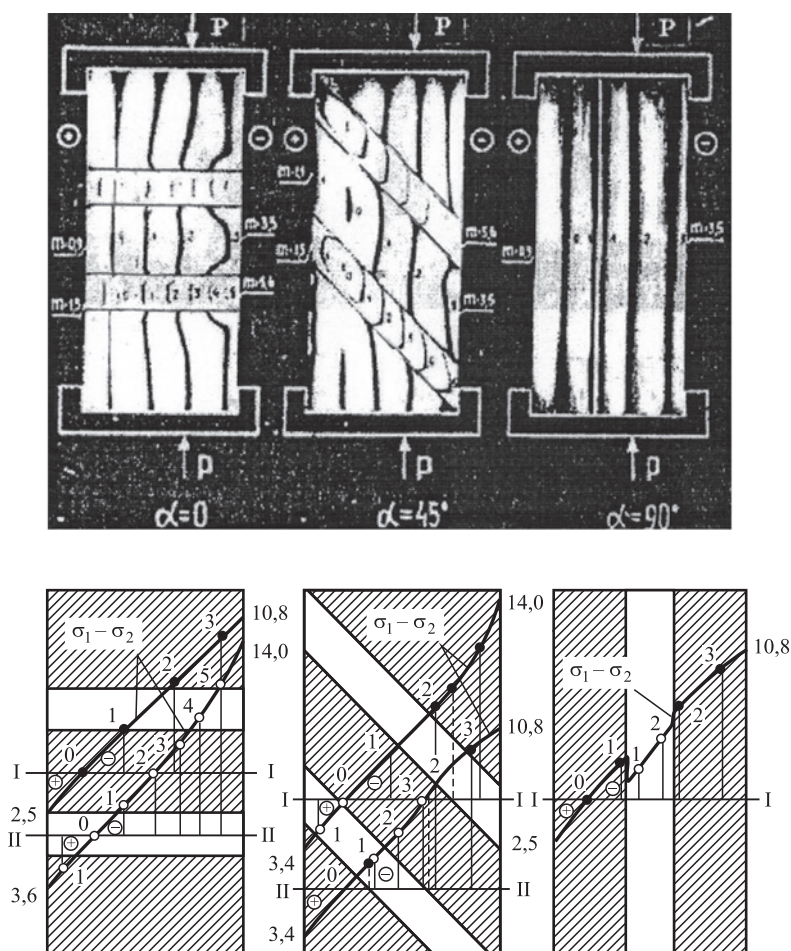


Рис. 1. Картина интерференционных полос и эюры напряжений $(\sigma_1 - \sigma_2)$, МПа, различной ориентации вязких прослоек относительно линии действия нагрузки

На контуре, свободном от нагрузки, разность главных напряжений проявляется в одном из главных напряжений, так как другое напряжение, нормальное к контуру, равно нулю.

Изображение напряженной модели на экране вследствие интерференции волн, имеющих отличающуюся разность хода δ , получается окрашенным в различные цвета. На участках экрана, соответствующих точкам с m , равным целому числу волн $m = 1, 2, 3, \dots$, освещенность минимальная, а в точках с m , равным дробному числу $m = 0,5; 1,5; 2,5, \dots$ — максимальная. На изображении модели получают цветные полосы различных порядков m (изохром). Точки, лежащие на одной цветной полосе, соответствуют одинаковым значениям $(\sigma_1 - \sigma_2)$ в плоской модели. Картины изохром фиксируют на фотопластине и одновременно определяют порядок каждой полосы. Порядок полосы в определенной точке находят подсчетом количества затемнений в ней в процессе нагружения модели. Полосы нумеруют на изображении всего поля. Направление счета полос устанавливают путем наблюдения за направлением движения полос в процессе нагружения. Определение порядка полосы облегчается после определения полос или точек нулевого порядка, соответствующих местам, где разность главных напряжений равна нулю. Все полосы нумеруют по порядку, начиная от нулевой. На картине изохром в белом свете — нулевые точки, а полосы выглядят черными пятнами на цветном фоне.

Переход от полученных напряжений в модели σ_m к напряжениям в натуре σ_n для плоской задачи осуществляется с помощью следующей формулы [9, 10]:

$$\sigma_n = \frac{P_n}{P_m} \frac{d_m}{d_n} \frac{I_m}{I_n} \sigma_m, \quad (2)$$

где $P_m, P_n, I_m, I_n, d_m, d_n$ — соответственно нагрузки, геометрические размеры и толщины модели и натуре.

Если руководствоваться гипотезой прочности Мора $\sigma_{экр} = \sigma_1 - k\sigma_3 \leq [\sigma_p]$; $k \approx \frac{[\sigma_{раст}]}{[\sigma_{сж}]}$ (допустимо при исследовании модели металлической детали), то критерием прочности можно считать наибольшее появляющееся в точке касательное напряжение. Порядок изохром показывает в любой точке удвоенное максимальное касательное напряжение $2\tau_{max} = \sigma_1 - \sigma_2$, поэтому в нашем случае вполне достаточным будет анализ изохром, т.е. исследование напряженного состояния по максимальным касательным напряжениям.

Поляризационно-оптический метод включает в себя несколько подходов к моделированию не-

однородных задач (метод приведенной плоской задачи, метод перфорации, метод вязкоупругих моделей и непосредственного моделирования). Наиболее приемлемым для моделирования напряженного состояния разномодульных конструкций является метод вязкоупругих моделей, используемый в работах [6, 7]. Суть этого метода заключается в том, что модель изготавливают составной из упругих и вязкоупругих оптически чувствительных материалов. За счет вязкоупругих свойств отдельных элементов модели во времени меняется отношение модулей. В случае, когда модель состоит из двух материалов, один из которых (упругий) имеет модуль упругости E_1 , а другой (вязкоупругий) имеет переменный во времени изохронный модуль $E_2 = f(t)$, то

$$\frac{E_2^{(h)}}{E_1^{(h)}} = \frac{f(t)}{E_1}, \quad (3)$$

где $E_1^{(h)}, E_2^{(h)}$ — значения модулей упругости составленных элементов натурной конструкции.

Вид функции $f(t)$ выбирают так, чтобы при значении t , стремящемся к времени установления процесса ползучести, выполнялось соотношение (3).

Указанный метод является удобным для моделирования комбинированных наплавленных покрытий с армирующими прослойками еще и по той причине, что позволяет исследовать модель при различных отношениях λ , что является важным, так как модуль упругости твердого материала может меняться в зависимости от условий. Так, материал покрытия, наплавленного релитом (WC—W₂C), может иметь различные значения в зависимости от концентрации и грануляции релита, а также от степени его растворения и легирования металлосвязки. Значение модуля упругости $E_2^{(h)}$ материала армирующих прослоек КНП зависит от выбранного материала, что также влияет на величину λ .

Проведение эксперимента и моделирование КНП предполагают использование двух видов оптически активных материалов:

- 1) упругого материала, имеющего постоянные оптико-механические свойства с модулем упругости $E_1 = \text{const}$, имитирующего материал твердого и хрупкого сплава релита $E_2^{(h)} = (2,5 \dots 3,0) \cdot 10^5$ МПа;
- 2) вязкоупругого материала, имеющего изохронный модуль E_2 в 1,2...1,5 раза ниже, чем E_1 , имитирующего вязкие армирующие прослойки КНП $E_2^{(h)} = 2,1 \cdot 10^5$ МПа.

Для моделирования наплавленного покрытия применяли упругий оптически чувствительный материал ЭД-6-МТГФА с модулем упругости $E_1 = 3,56 \cdot 10^3$ МПа, ценой полосы $\sigma_{0,1} = 3,15$ МПа

и коэффициентом Пуассона $\mu = 0,38$ (толщина $d = 0,5$ см). Отношение модулей упругости твердого сплава (релита) и материала вязких армирующих прослоек $\lambda = 1,2...1,5$, поэтому вязкоупругий материал выбирали таким, что изохронный модуль $E_2(t)$ в процессе ползучести изменялся в пределах $(3,00...2,37) \cdot 10^3$ МПа. Этому требованию соответствовал оптически чувствительный синтетический полимер на основе эпоксиполиалкиленгликолевых компаундов (ЭПАГК) [3, 4, 14], который, как и все трехмерные полимеры, характеризуется затухающей механической (ГОСТ 3248—81) и оптической ползучестью [4, 7—9].

Из полученных материалов изготавливали плоские модели КНП в соответствии с требованиями геометрического подобия [5]. Учитывали геометрические особенности природы (толщина покрытия, геометрические размеры наплавленного валика и др.), а также размер поля и разрешающую

способность установки и выбирали оптимальный масштаб геометрического подобия. В процессе решения плоской задачи было сделано допущение, что натурный образец КНП плоский и силы действуют в его плоскости. При этом существуют два масштаба геометрического подобия: $\alpha_l = I_M/I_H$ (масштаб в плоскости) и $\alpha_d = d_M/d_H$ (масштаб по толщине). Для моделей значения указанных масштабов были равны $\alpha_l = 1$ и $\alpha_d = 1$.

Перед испытаниями проводили тарировку вязкоупругого и упругого материалов для точного определения необходимых оптических и механических характеристик. Из полученного вязкоупругого материала были изготовлены шесть образцов модели в виде двойной лопатки, которые испытывали на простую ползучесть при различных уровнях напряжений (рис. 2).

Как видно из рис. 2, установившаяся стадия процесса ползучести наступает при $t > 30$ мин. Согласно полученным кривым и формуле

$$\delta(t) = \frac{E(t)}{\sigma} \quad (4)$$

была построена кривая удельных деформаций $\delta(t)$, из которой по формуле

$$E_2(t) = \frac{1}{\delta(t)} \quad (5)$$

определяли значения изохронного модуля $E_2(t)$ для различных моментов времени (рис. 3).

Одновременно с измерением деформации записывали изменения порядка полосы $m(t)$, что позволило определять цену полосы $\sigma_{0,2}(t)$ в различные моменты времени по формуле:

$$\sigma_{0,2}(t) = \frac{\sigma_i(t)}{m_i(t)}, \quad (6)$$

где $\sigma_i(t)$ — уровень напряжений для 1-го образца; $m_i(t)$ — порядок полосы для 1-го образца в момент времени t .

Зависимость цены полосы $\sigma_{0,2}(t)$ от времени показана на рис. 2. Можно сделать вывод, что при $t > 30$ мин данный вязкоупругий материал восстанавливает свои реологические свойства. При установившемся процессе ползучести вязкоупругий материал имеет модуль $E_2 = 2,37 \cdot 10^3$ МПа и цену полосы $\sigma_{0,2} = 2,24$ МПа. Все испытания проводили при строго контролируемой и регулируемой температуре $T = 21$ °С. Аналогичным образом определяли характеристики упругого материала.

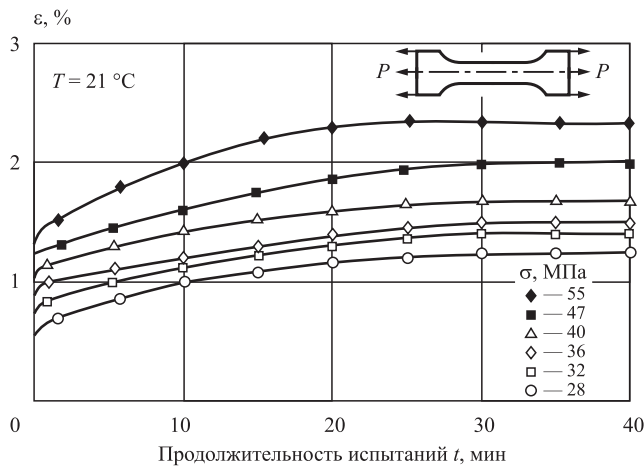


Рис. 2. Кривые ползучести вязкоупругого материала при различных уровнях напряжений (σ)

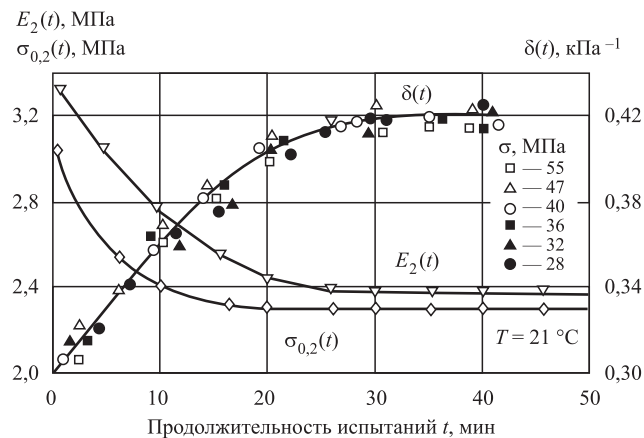


Рис. 3. Зависимость удельной деформации $\delta(t)$, условно-мгновенного модуля $E_2(t)$ и цены полосы $\sigma_{0,2}(t)$ от времени t ; для вязкоупругого материала

Заключение

Разработана методика исследования внутренних напряжений в неоднородных моделях комбинированных наплавленных покрытий (КНП) поляризационно-оптическим методом (ПОМ). Описаны физические основы ПОМ и его сущность.

Разработана модель КНП, имитирующая наплавку на изношенную стальную деталь, при которой твердый и хрупкий износостойкий сплав армируют прослойками более вязкого и прочного материала.

Для исследования были изготовлены составные модели КНП с различной ориентацией вязких армирующих прослоек относительно действия нагрузки. Прослойки, имеющие меньший модуль упругости, моделировали вязкоупругим трехмерным полимером типа ЭПАГК, а наплавленные твердым сплавом (релитом) участки — упругим материалом ЭД-6-МТГФА [2—4, 13, 14].

Из полученных материалов изготавливали модели КНП в соответствии с требованиями геометрического подобия, где были учтены существенные геометрические особенности природы, такие как толщина покрытия, геометрические размеры валика и др.

Результаты исследования напряженного состояния КНП на неоднородных моделях из вязкоупругих материалов поляризационно-оптическим методом позволили получить кривые ползучести, на основании которых построены зависимости удельной деформации от времени, из которой определяли расчетные значения изохронного модуля $E_2(t)$ и цены полосы $\sigma_{0,2}(t)$ в различные моменты времени.

Установлено, что конкретный вязкоупругий материал восстанавливает свои реологические свойства через 30 мин. Так, на установившейся стадии процесса ползучести вязкоупругий материал имеет значение модуля $E_2 = 2,37 \cdot 10^3$ МПа и цену полосы $\sigma_{0,2} = 2,24$ МПа при температуре 21°C.

Аналогичным образом можно определять вышеуказанные характеристики упругого материала.

Полученные результаты не противоречат исследованиям других авторов [3—12], работающих в этом научном направлении, а также работам, представленным в библиографическом списке [1, 2, 13, 14].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Модернизация** электродуговой наплавки для получения комбинированных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами / В.Н. Гадалов и др. // Главный механик. 2020. № 4 (200). С. 71—79.

2. **Гадалов В.Н., Ляхов А.В., Макарова И.А.** Изучение вклада вязких армирующих прослоек и их влияние на распределение напряжений в составных моделях в комбинированных наплавленных покрытиях // Главный механик. 2020. № 5 (201). С. 66—71.

3. **Михайлин Ю.А.** Конструкционные полимерные материалы. СПб.: Научные основы технологии, 2008. 882 с.

4. **Володина Л.В.** Динамические вязкоупругие свойства полимерных конструкционных материалов: дис. ... канд. физ-мат. наук: 01.02.06. Саров. 1997. 150 с.

5. **Вардамян Г.С.** Прикладная механика: Применение методов теории, подобия и анализа размерностей к моделированию задач механики деформируемого твердого тела: учебное пособие. М.: ИНФРА-М, 2016. 174 с.

6. **Капустин С.А., Лихачева С.Ю.** Моделирование процессов деформирования и разрушения материалов с периодически повторяющейся структурой. Н. Новгород: Изд-во ННГАСУ, 2012. 96 с.

7. **Агаханов Э.К., Магомедминов Н.С., Раджабов Р.Г.** Моделирование напряжений в композитном изделии стандартным оптически чувствительным материалом // Вестник Дагестанского Государственного Технического Университета. Технические науки. 2017. Т. 44. № 4. С. 8—18.

8. **Панин С.В., Лабутин П.С., Титков В.Н.** Анализ изображений в оптическом методе оценки деформации. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2017. 288 с.

9. **Определение** коэффициентов концентрации напряжений в нестандартных задачах поляризационно-оптическими методами / Г.Н. Албаут и др. // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6. № 6. С. 91—95.

10. **Разумовский И.А.** Интерференционно-оптические методы механики деформируемого тела: учебное пособие. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2007. 240 с.

11. **Разумовский И.А.** Развитие оптических методов механики деформируемого тела // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 45—54.

12. **Котенко М.В., Раздорожий В.В., Лелявин А.Б.** Поляризационно-оптический метод в исследовании напряженно-деформированного состояния моделей с дендральными имплантатами из нитинола // Сибирский медицинский журнал. 2016. № 147 (8). С. 34—38.

13. **Гадалов В.Н., Филатов Е.А., Губанов О.М.** Нано: технологии; материалы; покрытия; трубки и частицы. Структура, фазовый состав и физико-механические свойства. Publisher: LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of international Book Market service Ltd., member of Omni Scriptum Publishing Group. 2020. 253 p. Cover image: www.ingimage.com.

14. **Материаловедение** и металловедение сварки / В.Н. Гадалов и др.: учебник. Москва; Вологда: Инфра-Инженерия. 2021. 308 с.

^{1, 2}И.Н. Сединин, ²В.Ф. Макаров, *д-р техн. наук*
 (¹АО "ОДК-СТАР", г. Пермь, ²ФГБОУ ВО "Пермский национальный
 исследовательский политехнический университет")
 E-mail: sedininigor@rambler.ru

Термическое упрочнение и расчет математической модели торцевого фрезерования деталей из стали 95X18-Ш для повышения качества поверхностного слоя

Рассмотрен комплекс операций технологического процесса термической обработки стали 95X18-Ш, в результате которых твердость материала образцов повышается до 59...61 HRC, а также улучшаются физические и механические свойства. Методом математического планирования проведен натурный полный факторный эксперимент торцевого фрезерования образцов. В опытах применен станок повышенной точности и режущий инструмент из твердого сплава. Для расчета значений функции микронеровности в качестве независимых переменных приняты скорость резания, подача на зуб и глубина резания. В целях определения коэффициентов линейного уравнения использован центральный композиционный ортогональный план второго порядка для трех факторов. Составлены матрица уровней варьирования независимых переменных факторов и матрица планирования эксперимента. Произведен регрессионный анализ полученных экспериментальных статистических данных при помощи программ Microsoft Excel, Statistica и Wolfram Alpha. В результате расчетов определена математическая модель шероховатости обработанной поверхности и оптимальные режимы резания.

Ключевые слова: износостойкость, твердость, термическая обработка, закалка, охлаждение, обработка холодом, низкотемпературный отпуск, контроль, закаленная сталь, торцевое фрезерование, твердый сплав, шероховатость, математическое планирование, функции отклика, независимые переменные, полный факторный эксперимент, матрица уровней варьирования, матрица планирования, регрессионный анализ, математическая модель.

It is considered the complex of operations of the technological process for the heat treatment of steel 95X18-Sh, as a result of which the material of the samples increases the hardness to 59...61 HRC, and also improves the physical and mechanical properties. A full-scale full factorial experiment of face milling of samples was carried out using the method of mathematical planning. In the experiments, a high-precision machine and a carbide cutting tool were used. To calculate the values of the roughness function, the following are taken as independent variables: cutting speed, feed per tooth and depth of cut. In order to determine the coefficients of the linear equation, a central compositional orthogonal plan of the second order for three factors was used. A matrix of levels of variation of independent variable factors and a matrix of experiment planning were compiled. A regression analysis of the obtained experimental statistical data was carried out using the Microsoft Excel, Statistica and Wolfram Alpha programs. As a result of the calculations, a mathematical model of the roughness of the machined surface and optimal cutting conditions were determined.

Keywords: wear resistance, hardness, heat treatment, hardening, cooling, cold treatment, low temperature tempering, control, hardened steel, face milling, hard alloy, roughness, mathematical planning, response functions, independent variables, full factorial experiment, variation levels matrix, planning matrix, regression analysis, mathematical model.

Введение

Применение деталей из закаленных сталей в целях повышения износостойкости находит все большее распространение в различных отраслях машиностроения. На авиационном машиностроительном предприятии АО "ОДК-СТАР" (г. Пермь), наряду с материалами на основе алюминия, изготавливаются детали из закаленной стали, которые устанавливаются на агрегаты дозирования топлива комплексной электронно-гидромеханической системы автоматического управления.

На примере серийно изготавливаемой на предприятии детали "Корпус селектора", предложено рассмотреть часть технологического процесса — термическую и последующую механическую обработку.

Материал заготовки детали "корпус селектора" состоит из стального сплава марки 95X18-Ш [1], твердость после отжига составляла ≤ 300 НВ. Для изготовления образцов из данных заготовок произведена предварительная фрезерная обработка. Форма образца имела габаритные размеры $41 \times 35 \times 18$ мм, что соответствует размерам детали "корпус селектора".

Термическая обработка образцов

Для повышения твердости образцов до необходимых значений 59...61 HRC выполнен комплекс операций термической обработки.

Вначале произведен визуальный осмотр образцов и измерена твердость материала по методу Роквелла на стационарном приборе ТК-2М. Согласно инструкции, при твердости образца ≤ 300 НВ его значение находится в пределах 240...900 НВ, что соответствует шкале "С", тип наконечника: алмаз сфероконической формы с углом при скругленной вершине 120° , а нагрузка, необходимая для подвески на прибор, равна 1471 Н. После проверки на приборе, значения твердости образцов составили 280...300 НВ, что соответствует технологическим требованиям, предъявляемым перед термической обработкой.

После прохождения входного контроля образцы нагревали в электрической вакуумной электротермической печи сопротивления СЭВ 3.3/11.5. Образцы для равномерного прогрева устанавливали в вертикальном положении. Температура предварительного прогрева печи составляла 800...850 °С, выдержка 30 мин. В последующем температуру печи повышали до рабочих значений 1060 ± 10 °С, время работы в данном режиме составило 30...40 мин. После выполнения операции увеличиваются твердость, хрупкость и устойчивость к истиранию, снижается гибкость, пластичность и сопротивление на излом.

Для охлаждения образцы выгружали из печи с последующей загрузкой в корзину, а затем в ванну с закалочным дистиллятным минеральным маслом МЗМ-120, подогретым до температуры 100...150 °С. Скорость охлаждения в масле составляла 20...50 °С/мин, что способствовало уменьшению образования трещин и деформации образцов.

Для удаления загрязнений с поверхности и обезжиривания образцы промывали, для чего погружали их в ванну с нефтяным растворителем Нефрас-С 50/170 (бензин для промышленно-технических целей) на 10...20 с.

Для повышения твердости, износостойкости и стабилизации размеров образцов выполняли операцию "Обработка холодом" в специальной холодильной установке DW-86W100 производства фирмы Haier. Образцы загружали в рабочую камеру с последующим понижением температуры до $-60...-100$ °С, время выдержки при рабочей температуре составляло 120 мин. После обработки образцы выгружали на открытый воздух и нагревали до температуры окружающей среды.

Для снятия внутренних напряжений на образцах после закалки выполняли низкотемпературный отпуск, который позволяет повысить пластичность и ударную вязкость, минимально снижает твердость материала, сохраняя контрольные значения и износостойкость. Для этого образцы закладывали в камерную печь КЭП 1.7/700.ОВП, нагревали до 160 ± 10 °С и выдерживали в течение 300 мин. Затем их выгружали на открытый воздух и охлаждали до температуры окружающей среды.

Для очистки образцов от окалины и различных отложений на поверхности применяли струйно-абразивную очистку в стационарной пескоструйной камере инжекторного типа КСО-80-И-М. Для работы камеры использовали легкие абразивные материалы: стальной высококремнистый песок, электрокорунд и карбид кремния. Абразив смешивается с воздухом и выбрасывается под давлением из сопла пистолета. Ударяясь об обрабатываемую поверхность, абразив вместе с мелкими частицами проходит через сито и попадает обратно в бункер камеры, а для удаления пыли к установке подключали вытяжную вентиляцию.

После выполнения комплекса операций образцы направляли на окончательный контроль и проверяли выполнение операций: их последовательность, контроль диаграмм с данными о режимах температуры и времени на используемых установках. В дальнейшем проводили визуальный контроль внешнего вида на отсутствие дефектов и чистоту поверхностей.

Окончательные измерения твердости материала образцов также проводили методом Роквелла на установке ТК-2М. При необходимой твердости образца 58...64 HRC, значения находились в пределах твердости 390...900 НВ, что соответствует шкале "А", тип наконечника: алмаз сфероконической формы с углом при скругленной вершине 120° , нагрузка, необходимая для подвески на прибор, равнялась 588 Н. При проверке на приборе значения твердости образцов составляли 60...61 HRC, что соответствовало требованиям, предъявляемым к деталям "корпус селектора".

Результаты термической обработки образцов стали 95Х18-Ш приведены в термограмме на рисунке (см. обложку).

После рассмотрения операций для повышения твердости материала необходимо исследовать не менее значимое требование, предъявляемое к корпусу селектора — обеспечение герметичности соединений. Одним из главных требований герметичности разъемных соединений является низкая шероховатость уплотнительной поверхности. В связи с высокой твердостью поверхности окон-

чательная обработка таких поверхностей производится плоским шлифованием. Но при выполнении шлифования образуются прижоги, трещины и включения абразивных частиц на обработанной поверхности, что является недопустимыми дефектами ответственных деталей. Анализ опыта предприятий показал, что после термической обработки вместо окончательного плоского шлифования возможно применять обработку торцевым фрезерованием, но рекомендаций по применению данного метода на сегодня недостаточно. Поэтому для исследования процесса торцевого фрезерования поставлена задача установить экспериментальные математические зависимости для расчета оптимальных значений функции параметра шероховатости Ra .

На предприятии проведены эмпирические исследования на образцах деталей "корпус селектора" с обрабатываемой поверхностью размерами 41×35 мм, на которой необходимо обеспечить параметр шероховатости $Ra \leq 0,63$ мкм. Для проведения работ применяли вертикально-фрезерный станок с ЧПУ Emcomill E600, а также режущий инструмент — торцевая фреза Sandvik Coromant CoroMill R245-063Q22-12M и сменные пластины R245-12 T3 M-PM сплав 1010 (твердый сплав) [5].

Для измерения параметра шероховатости Ra обработанной поверхности образцов использовали цифровой контактный профилометр MarSurf PS1 с USB и разрешением профиля от 8 до 32 нм. Обработка и вывод результатов профилограмм реализованы на персональном компьютере программой MarSurf PS1 Explorer v1.20-07.

Математическая обработка результатов экспериментальных исследований

В качестве независимых переменных приняты: скорость резания (v , м/мин), подача на зуб (S_z , мм/зуб) и глубина резания (t , мм). На основе апрорных данных о характере искомой зависимости принят следующий вид математической модели:

$$Ra = c + \alpha v + \beta S_z + \gamma t, \quad (1)$$

где c, α, β, γ — постоянные величины.

После введения членов, учитывающих взаимодействие факторов, уравнение выражено полиномом:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (2)$$

где $y = Ra$ — значение исходного фактора;

x_1, x_2, x_3 — кодированные безразмерные значения факторов;

b_0 — свободный член, равный отклику системы на начальной стадии эксперимента при $x_1 = x_2 = x_3$;

b_1, b_2, b_3 — коэффициенты регрессии, показывающие степень влияния соответствующих факторов на выход процесса;

$b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$ — коэффициенты, указывающие на наличие эффекта взаимодействия факторов.

Для определения коэффициентов линейного уравнения использовали центральный композиционный ортогональный план второго порядка для трех факторов, для построения которого к полному факторному эксперименту типа 2^k добавляют 1 опыт в центре плана и $2k$ опытов в "звездных" точках, где k — число факторов [6].

Число необходимых опытов (точек плана) определяется по формуле:

$$N = 2^k + 2k + 1, \quad (3)$$

где 2^k — число точек ядра;

$2k$ — число "звездных" точек;

1 — нулевая точка.

В целях придания матрице планирования свойства ортогональности необходимо переименовать в уравнении (2) $b_{11}x_1^2, b_{22}x_2^2$ и $b_{33}x_3^2$ преобразовать следующим образом:

$$b_{ii}x_{ij}^2 = b_{ii} \left(x_{ij}^2 - \frac{2^k + 2\varphi^2}{N} \right), \quad (4)$$

где x_{ij} — кодированное значение i -го фактора j -й строки матрицы;

b_{ii} — искомый коэффициент модели i -го фактора;

i — номер фактора;

j — номер опыта;

φ — "звездное" плечо;

N — число проведенных опытов.

При этом "звездное" плечо рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \sqrt{\sqrt{2^{k-2}(\sqrt{N} - \sqrt{2^k})}}. \quad (5)$$

Для унификации программы проведения полного факторного эксперимента введена система координат, начало которой совпадает с нулевым уровнем факторов. Интервалы варьирования факторов равны единице (таблица), основному уровню фактора соответствует 0, верхний и нижний уровни в "ядре" плана, полученные сложением и вычитанием нулевого уровня и шага, равны +1 и -1, верхний и нижний уровни в "звездных" точках +1,215 и -1,215. Для упрощения, в матрице

Кодирование переменных факторов по уровням варьирования

Уровни варьирования	Независимые переменные, влияющие на Ra , мкм		
	v , м/мин	S_z , мм/зуб	t , мм
	X_1	X_2	X_3
Верхний (+1)	110	0,14	0,25
Нулевой (основной) (0)	92,5	0,08	0,15
Нижний (-1)	75	0,02	0,05
Интервал варьирования	17,5	0,06	0,10
Верхний в "звездных" точках (+1,215)	113,76	0,153	0,27
Нижний в "звездных" точках (-1,215)	71,24	0,007	0,03

планирования экспериментов убираем числовое значение уровней факторов 0 и 1, оставляя только математические символы "+" и "-".

Условия опытов в кодированном масштабе записываем в виде таблицы (матрицы) планирования эксперимента, зависящей от числа факторов и уровней каждого фактора. Для определения коэффициентов проведено восемь опытов в "ядре" плана, шесть опытов в "звездных" точках и один опыт в центре плана. Так как погрешность метода измерения неизвестна, сделано трехкратное повторение каждого из опытов.

Регрессионный анализ результатов эксперимента

При помощи компьютерных программ Microsoft Excel, Wolfram Alpha и Statistica произведен расчет множественной линейной регрессии.

1. Среднеарифметическое значение параметра оптимизации

$$\bar{y}_{ju} = \frac{\sum_{u=1}^n y_{ju}}{n}, \quad (6)$$

где y_{ju} — значение параметра оптимизации в u -м параллельном опыте j -й строки матрицы;

u — номер параллельного опыта;

n — число параллельных опытов.

2. Статистическая дисперсия j -го опыта матрицы планирования.

Для оценки отклонений параметра оптимизации от его среднего значения для каждой строки

матрицы планирования вычисляем дисперсию опыта по данным n параллельных опытов

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{ju} - \bar{y}_j)^2. \quad (7)$$

3. Проверка воспроизводимости и однородности дисперсий по G -критерию Кохрена.

Расчет G -критерия Кохрена, определение числа степеней свободы f_1 и f_2 :

$$G_p = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{j=1}^N S_j^2}; \quad (8)$$

$$f_1 = n - 1; \quad (9)$$

$$f_2 = N. \quad (10)$$

3.1. Сравнительная оценка значимости.

Табличные значения критерия Кохрена $G_T = 0,3346$, пределы для уровня значимости 5 %. Исходя из полученных данных, $G_p = 0,130934 < G_T = 0,3346$, т.е. расчетное значение меньше табличного, следовательно, дисперсии опытов однородны, а опыты воспроизводимы.

4. Расчет коэффициентов регрессии.

Коэффициенты регрессии определяются независимо друг от друга, благодаря свойству ортогональности матрицы планирования эксперимента, по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}. \quad (11)$$

5. Расчет дисперсии воспроизводимости эксперимента

$$S_y^2 = \frac{\sum_{j=1}^N S_j^2}{N}. \quad (12)$$

6. Определение значимости коэффициентов регрессии с помощью расчетного t -критерия Стьюдента. Проводится в целях упрощения уравнения регрессии путем исключения статистически незначимых коэффициентов.

6.1. Дисперсия коэффициентов регрессии:

$$S^2\{b_i\} = \frac{S_y^2}{n \sum_{j=1}^N x_{ij}^2}, \quad (13)$$

где b_i — коэффициент регрессии.

Преобразовав уравнение (13), формулы для определения дисперсии коэффициентов регрессии можно представить в следующем виде, отражающем расчет дисперсии: свободного коэффициента

регрессии модели, коэффициентов регрессии, характеризующих линейные эффекты, коэффициентов регрессии, характеризующих эффекты взаимодействия, коэффициентов регрессии для квадратичных членов полинома:

$$S^2\{b_0\} = \frac{S_y^2}{nN}; \quad (14)$$

$$S^2\{b_i\} = \frac{S_y^2}{n(8 + 2\varphi^2)}; \quad (15)$$

$$S^2\{b_{ij}\} = \frac{S_y^2}{8n}; \quad (16)$$

$$S^2\{b_{ii}\} = \frac{S_y^2}{n \left(8 \left(1 - \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}{N} \right)^2 + 2 \left(\varphi^2 - \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}{N} \right) + \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}{N} \right)^2 \right)}; \quad (17)$$

6.2. Ошибка в определении i -го коэффициента регрессии

$$S\{b_i\} = \sqrt{S^2\{b_i\}}. \quad (18)$$

6.3. Расчетное значение t -критерия Стьюдента

$$t_p = \frac{|b_i|}{S\{b_i\}}. \quad (19)$$

6.4. Определение числа степеней свободы

$$f = (n - 1)N. \quad (20)$$

6.5. Определение табличного значения t -критерия Стьюдента.

Так как в технике чаще всего принимают 5%-ный уровень значимости (риска), который соответственно равен 0,05, то в среднем только в 5 % случаев возможна ошибка.

При принятом уровне значимости 5 % = 0,05 и числе степеней свободы $f = 30$, значение t -критерия Стьюдента $t_T = 2,042$.

6.6. Сравнительная оценка значимости.

Если расчетное значение t_p больше табличного значения t_T , то коэффициенты b_i данных значений считаются статистически значимыми. Если $t_p < t_T$, такие коэффициенты b_i считаются статистически незначимыми и исключаются из уравнения регрессии.

Таким образом, коэффициенты регрессии b_{23} , b_{13} , b_{123} , b_{11} , b_{33} по абсолютной величине меньше табличного значения t_T , поэтому их можно считать статистически незначимыми и исключить из уравнения регрессии.

6.7. Подстановка коэффициентов регрессии в уравнение математической модели.

После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$y = (0,417266667 - 0,018811316x_1 + 0,175421938x_2 + 0,006875174x_3 - 0,004375x_1x_2 - 0,01999015x_2^2). \quad (21)$$

7. Проверка гипотезы адекватности полученной модели по F -критерию Фишера.

Проверка пригодности модели (уравнения регрессии) для использования или проверка на адекватность проводится с использованием следующего неравенства:

$$F_p \leq F_T(f_R; f_e),$$

где F_p — расчетное значение критерия Фишера;
 F_T — табличное значение критерия Фишера;
 f_R — число степеней свободы остаточной дисперсии;
 f_e — число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

7.1. Определение расчетного значения критерия Фишера.

Для определения расчетного значения критерия Фишера дисперсия адекватности сравнивается с дисперсией среднего значения функции отклика:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}, \quad (22)$$

где $S_{ад}^2$ — дисперсия адекватности.

7.2. Расчетные значения параметра оптимизации j -го опыта, вычисленные по модели для условий j -го опыта.

Значения вычисляются подстановкой в уравнение математической модели

$$\hat{y}_j = (0,417266667 - 0,018811316x_{j1} + 0,175421938x_{j2} + 0,006875174x_{j3} - 0,004375x_{j1}x_{j2} - 0,01999015x_{j2}^2). \quad (23)$$

7.3. Расчет дисперсии адекватности (остаточной дисперсии)

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2}{N - d}, \quad (24)$$

где d — число значимых коэффициентов регрессии.

7.4. Определение табличного F -критерия Фишера.

Табличное значение F -критерия Фишера (F_T) определяется числами степеней свободы остаточной дисперсии (f_R) и дисперсии воспроизводимости (f_e), при этом

$$f_R = N - d; \quad (25)$$

$$f_e = N(n - 1), \quad (26)$$

F_T — табличное значение критерия при принятом уровне значимости 5 % и числа степеней свободы f_R и f_e равно 2,2.

Так как F_p -критерий $< F_T = 2,2$, то математическое описание функции отклика уравнением регрессии считается адекватным.

8. Преобразование переменных факторов.

Преобразование независимых натуральных переменных факторов X_i в кодированные безразмерные переменные x_i проводится с помощью уравнения, где за единицу нового масштаба принято выражение:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\varepsilon_i}, \quad (27)$$

где X_i — натуральное значение i -го фактора;

X_{i0} — натуральное значение нулевого (основного) уровня i -го фактора;

ε_i — интервал варьирования i -го фактора.

9. Преобразование уравнения регрессии.

Для обратного перехода от кодированных значений факторов x_i к натуральным X_i , в уравнение математической модели подставляются значения x_i ,

$$y = \left(0,417266667 - 0,018811316 \frac{X_1 - 92,5}{17,5} + \right. \\ + 0,175421938 \frac{X_2 - 0,08}{0,06} + \\ + 0,006875174 \frac{X_3 - 0,15}{0,1} - \\ - 0,004375 \frac{X_1 - 92,5}{17,5} \frac{X_2 - 0,08}{0,06} - \\ \left. - 0,01999015 \left(\frac{X_2 - 0,08}{0,06} \right)^2 \right), \quad (28)$$

где X_1, X_2, X_3 — независимые натуральные переменные.

10. Итоговое уравнение регрессии.

Выполнив подстановку значений V, S_z и t в уравнение математической модели вместо натуральных переменных X_1, X_2, X_3 , находим зави-

симость шероховатости поверхности от исследуемых факторов процесса торцевого фрезерования:

$$y = (0,206118 - 0,000741596V + \\ + 4,19757S_z + 0,0687517t - \\ - 0,00416667VS_z - 5,55282S_z^2). \quad (29)$$

11. Среднеарифметическое значение уравнения регрессии.

Выполнив подстановку в итоговое уравнение математической модели вместо факторов V, S_z и t их числовые значения, находят среднеарифметические показатели шероховатости Ra

$$\bar{y}_{pj} = (0,206118 - 0,000741596V + \\ + 4,19757S_z + 0,0687517t - \\ - 0,00416667VS_z - 5,55282S_z^2), \quad (30)$$

где V, S_z и t — числовые значения факторов в j -м опыте.

12. Сравнение экспериментальных и расчетных значений шероховатости.

Для определения точности математической модели дополнительно производится сравнение сходимости экспериментальных среднеарифметических значений шероховатости и расчетных среднеарифметических значений итогового уравнения регрессии.

12.1. Абсолютное отклонение значений шероховатости

$$\bar{\Delta}_j = |\bar{y}_j - \bar{y}_{pj}|. \quad (31)$$

12.2. Относительное отклонение значений шероховатости

$$C_j = \frac{\bar{\Delta}_j}{\bar{y}_j} \cdot 100 \%. \quad (32)$$

Так как максимальное относительное отклонение не превышает 10 %, это означает адекватную сходимость результатов.

Заключение

После комплекса операций по термической обработке материал образцов повысил износостойкость и механические свойства: предел прочности при растяжении $\sigma_b = 1980...2300$ МПа; ударная вязкость $KCU = 63$ Дж/см²; предел выносливости $\sigma_{-1} = 960$ МПа; коэффициент теплопроводности $\lambda = 24$ Вт/(м·°C); удельная теплоемкость при 100 °C 482 Дж/(кг·°C), твердость 59...61 HRC, что

снизило возможность нарушения герметичности между сопрягаемыми поверхностями деталей.

Статистическая проверка показала, что полученная математическая модель адекватна экспериментальным данным, следовательно, ее можно использовать для описания исследуемого процесса. Учитывая, что расчетное значение критерия Фишера значительно меньше табличного, функция отклика является линейной. Полученное соотношение показывает взаимосвязь шероховатости поверхности образцов с такими факторами, как скорость резания v , подача на зуб S_z и глубина резания t . На параметр оптимизации перечисленные факторы влияют непропорционально, наибольшее влияние оказывает значение S_z , например, при его уменьшении шероховатость поверхности также уменьшается, а наименьшее влияние оказывает t .

Проведенная работа дала возможность обосновать целесообразность термического упрочнения для повышения износостойкости и шероховатости поверхности. Новый подход для выбора режимов резания при торцевом фрезеровании определил их оптимальные значения. Использование математической модели в лабораторных и производственных условиях позволило обеспечить требования конструкторской документации детали, снизило тепловую и силовую напряженность процесса, повысило производительность, качество поверхности и исключило необходимость последующей абразивной обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Марочник** сталей и сплавов. 2-е изд. / А.С. Зубченко и др. Под общей ред. А.С. Зубченко. М.: Машиностроение. 2003. С. 273.
2. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение: учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1990. 528 с.
3. **Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлев Л.Г.** Основы термической обработки стали: учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 496 с.
4. **Новиков И.И.** Теория термической обработки металлов: учебник. 3-е изд., испр. и доп. М.: Металлургия. 1978. 392 с.
5. **Вращающиеся инструменты.** Фрезерование. Sandvik Coromant: Каталог. М.: ООО "Сандвик". 2017. 515 с.
6. **Спирidonov А.А.** Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. М.: Машиностроение. 1981. 184 с.
7. **Пепельшев А.В.** Технологическое обеспечение параметров точности и шероховатости плоских поверхностей глубоких пазов методом растрового фрезерования на станках с ЧПУ: дис. ... канд. техн. наук. Пермь. 2016. 159 с.
8. **Макаров В.Ф.** Выбор и назначение оптимальных условий протягивания заготовок из труднообрабатываемых материалов. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 2008. 396 с.
9. **Барвинок В.А., Бордаков П.А.** Математическое планирование эксперимента в производстве летательных аппаратов: учеб. пособие. Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт. 1990. 64 с.



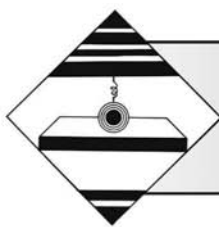
ООО "Издательство "Инновационное машиностроение"
продолжает подписку на журнал

"УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ"

- За наличный и безналичный расчет
- С любого номера и на любой срок
- Без почтовых наценок

Присылайте заказ и обращайтесь за дополнительной информацией в отдел продаж, маркетинга и рекламы:

107076, г. Москва, Колодезный пер., д. 2а, стр. 2,
тел.: (495) 785-6069,
e-mail: realiz@mashin.ru, www.mashin.ru



В.И. Галкин, д-р техн. наук
(“МАИ” — Национальный исследовательский институт, Москва),
П.А. Головкин, канд. техн. наук
(АО “Плутон”, Москва)
p.golovkin@pluton.msk.ru

О влиянии механизмов деформации на структуру и свойства металлического материала

На примере различных материалов анализируется влияние преобладающих механизмов деформации на протекание структурных, фазовых и других превращений в металлическом материале при его обработке давлением, и на результирующие свойства материала в части прочностных, коррозионных и других характеристик.

Ключевые слова: механизмы деформации, напряженно-деформированное состояние, структура, фазы, рекристаллизация, микрохимическая неоднородность, напряжения, дефекты, прочность, коррозионная стойкость, вакуумная плотность.

Using various materials as an example, we analyze the influence of the predominant deformation mechanisms on the behavior of structural, phase, and other changes in a metallic material during its pressure treatment, and on the resulting properties of the material in terms of strength, corrosion, and other characteristics.

Keywords: deformation mechanisms, strain-stress state, structure, phases, recrystallization, microchemical inhomogeneity, stresses, defects, strength, corrosion resistance, vacuum tightness.

Введение

Анализ литературных источников и многолетний производственный опыт показывают, что при разработке технологических процессов горячей обработки металлов давлением управлению соотношением между деформационными механизмами [1, 2] уделяется недостаточное внимание. Отсутствуют нормативные документы, которые учитывали бы данную позицию во множестве процессов, происходящих при горячей деформации металлических материалов. Между тем это соотношение определяет коррозионные свойства металлического материала, его вакуумную плотность и прочностные характеристики. Известно [1, 6, 7], что повышенную коррозионную повреждаемость и склонность к развитию трещин провоцирует множество факторов, среди которых микрохимическая неоднородность и выделение нежелательных фаз, критические значения деформации, остаточные напряжения и др. При этом перечисленные факторы часто рассма-

триваются вне связи друг с другом, в то время как являются следствием доминирования того или иного деформационного механизма.

Чем выше степень деформации, накопленной материалом полуфабриката, тем вероятнее появление и развитие трещин и расслоений [1]. Разрушение происходит в местах локализации растягивающих напряжений при прокатке слитка, при ковке и штамповке заготовок на границах конусов затрудненной деформации и в других локальных зонах сдвиговых деформаций. Аналогично предпосылки разрушения закладываются при прокатке листов и прутков, их волочении и при других процессах. Модели такого разрушения общеизвестны и стали классическими [1].

Согласно принятым представлениям, пластическая деформация при различных температурах происходит с преобладанием того или иного из четырех известных механизмов. А именно: сдвигового (дислокационного), аморфно-диффузионного (атомного [5]), межфазового перемещения через растворение и осаждение и межзеренного перемещения при нали-

чи динамической рекристаллизации [2]. При этом некоторые авторы при описании горячей деформации ограничиваются разбиением на межзеренный и внутризеренный механизмы, объединяя в последний атомный и дислокационный, а растворение и осаждение в большей мере относя к межзеренному механизму [6]. Также встречаются источники, в которых характерные для межзеренного механизма явления формализованы термином сверхпластической деформации [7].

Из приведенных формулировок видно, что классификация деформационных механизмов является размытой и их определения не могут с необходимой точностью описать сложную взаимосвязанную природу формализуемых явлений. Необходимо произвести их детализацию и выявить взаимосвязь, чтобы далее, определившись с критическими параметрами, на основе критериального подхода управлять происходящими при горячей пластической деформации процессами.

**Аморфный и диффузионный механизмы деформации.
Роль аморфного механизма во внутризеренной деформации**

Рассматривая пару аморфный механизм ↔ диффузионный (растворно-осадительный [2]) механизм, следует обозначить следующее. Образующие текстуру деформации сдвиги могут происходить как на плоскостях скольжения внутри кристаллитов, так и путем скольжения и поворотов кристаллитов относительно друг друга. Соответственно, такие механизмы деформации можно условно назвать сдвиговыми внутри- и межкристаллическими; при низких температурах они обеспечивают атермическую пластичность [2].

Вообще, сдвиговая деформация лежит как в основе внутризеренного скольжения, так и межзеренного блокообразования, и здесь ее отличает от межзеренной меньшая активность рекристаллизационных процессов и доминирование полиго-

низации. Текстура является характерным признаком того, что деформация осуществляется путем скольжения. Разделение кристаллитов плоскостями скольжения на ряд блоков характерно, например, для титановых сплавов.

Картины блокообразования и формирования текстуры в материале листа толщиной 1 мм из сплава ВТ14, подвергнутого высокой нагрузке при эксплуатации детали, приведены на рис. 1. Важно, что плоскости скольжения и границы кристаллитов представляют собой области с сильно искаженной кристаллической решеткой и повышенной свободной энергией, достаточной для расплавления отдельных микрообъемов металлического материала и формирования нежелательных фаз, что на примере сплава АМгб отражено на рис. 2; залечить такие дефекты и растворить примеси без переплава металлического материала невозможно.

Соотношение между механизмом скольжения и диффузионным механизмом определяется температурой, природой вещества и его напряженно-деформированным состоянием [2]. При холодной деформации преобладает скольжение, при более высоких температурах — диффузионная пластичность.

Диффузионный механизм, наряду со скольжением, является одним из основных в процессе ползучести и во многом определяет длительную прочность металлов и сплавов, влияя на развитие процессов трещинообразования и коррозионную повреждаемость [8]. При этом энергия активации того или иного механизма напрямую связана как с температурой, так и со схемой напряженно-деформированного состояния материала в точке. Из-за многофакторности эту энергию некоторые исследователи даже называют "кажущейся" [8]. Пластическая деформация всегда увеличивает структурную неоднородность металла, активизирует протекание диффузионных и фазовых превращений [9]. Выделение примесей и фазупрочнителей на плоскостях скольжения и границах препятствует дальнейшему перемещению, действуя по принципу модификаторов второго

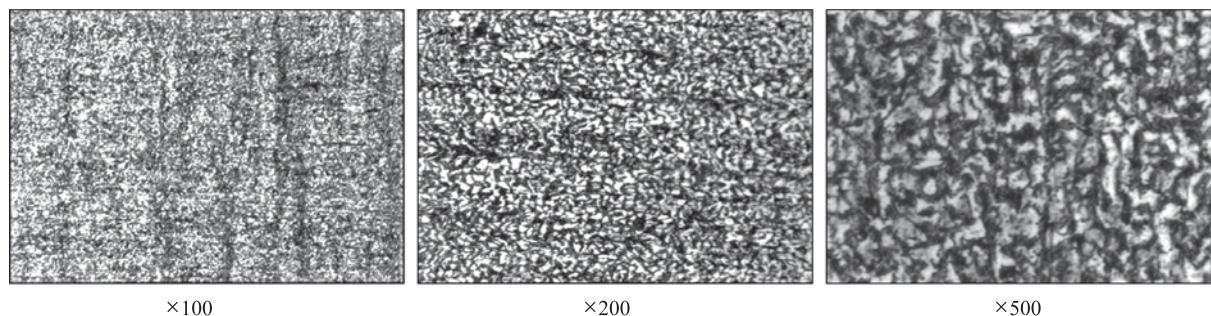


Рис. 1. Микроструктура сплава ВТ14 со следами блоков скольжения

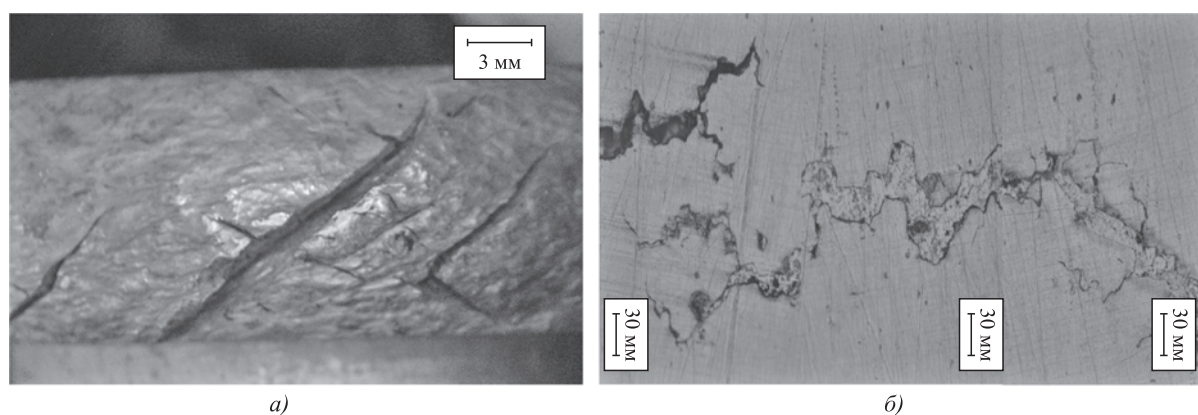


Рис. 2. Разрушение поковки из сплава АМг6:

a — по плоскостям кристаллографического скольжения; *б* — заполненные легкоплавкой эвтектикой трещины ($\times 50$)

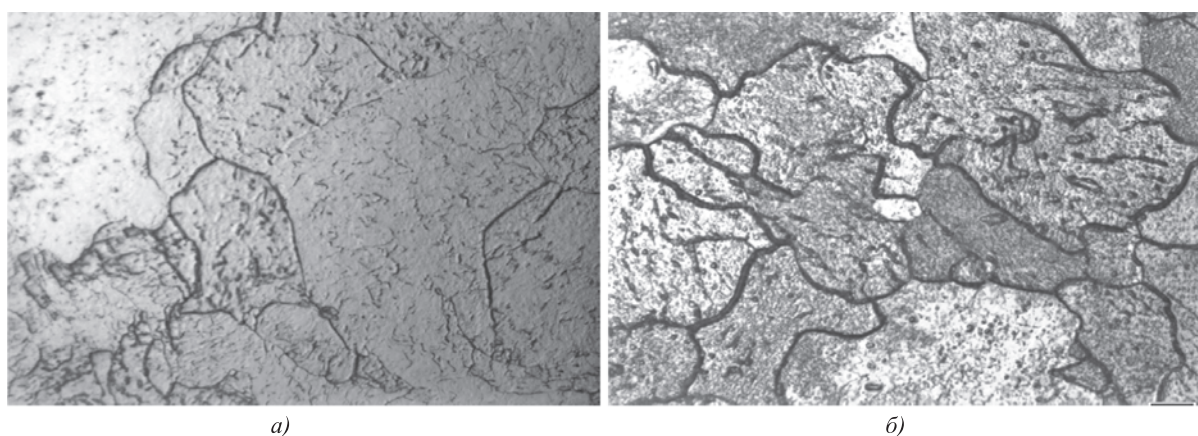


Рис. 3. Технически чистый молибден марки МЧВП вакуумной выплавки ($\times 200$):

a — вакуумноплотная структура; *б* — охрупченная утолщенными границами перегретая структура

рода [10] и увеличивая микрохимическую неоднородность материала. Диффузионная пластичность осуществляется через растворно-осадительный механизм, роль которого тем больше, чем меньше скорость деформирования [2]. Здесь важно также отметить, что растворно-осадительный механизм деформации непосредственно связан с показателями внутризеренной и межзеренной диффузии и самодиффузии. При этом открывается возможность связать ее показатели с толщиной внутризеренных и межзеренных границ через энергию активации диффузионных процессов.

То есть, имеется возможность увязать параметры деформационного процесса с характеристиками образующихся границ, в значительной степени определяющих свойства конечного металлического полуфабриката.

На рис. 3 представлены структуры технического чистого молибдена вакуумной выплавки марки МЧВП, подвергнутого деформации в различных режимах. В результате в одном случае получена плотная структура материала, пригодная для из-

готовления вакуумноплотных деталей, а в другом — сильно перегретая структура с чрезмерно утолщенными границами, сильно охрупчивающими металлический материал, и делающими его непригодным. Проработанный с преобладанием внутризеренной деформации материал отличается малым содержанием выделившихся фаз, и эти фазы не образуют вокруг зерен замкнутых разрыхленных оболочек.

Рассмотрим подробнее соотношение и роль внутризеренного и межзеренного механизмов горячей деформации, протекающих неотрывно от аморфного и диффузионного механизмов.

Внутризеренный и межзеренный механизмы деформации. Роль диффузионного механизма в межзеренной деформации

Для формализации условий обособления материала, склонного к коррозионной поврежда-

емости и трещинообразованию, возможно применение математических расчетов, основанных на принципе минимакса [11]. Так, условие перемещения частицы материала на границе зоны локализованных деформаций в процессе осадки цилиндрической заготовки, может быть описано как напряжение сдвига [1]:

$$K_p = (\sigma_1 - \sigma_3)/2, \quad (1)$$

где σ_1 — напряжение сжатия;

σ_3 — напряжение растяжения;

K_p — напряжение сдвига.

То есть, условием разрушения материала в точке будет неравенство [1]:

$$\sigma_3 - \sigma_1 < 2K_p. \quad (2)$$

В целом при горячей деформации напряжения сжатия формируются в контактирующих с инструментом областях и вблизи них, в средней же зоне формируются напряжения растяжения; причем они тем выше, чем больше уровень обжатия [14]. В этой зоне развивающаяся динамическая рекристаллизация [12, 13] вызывает существенное ухудшение коррозионных [3, 4] и прочностных [7, 15] характеристик, а также вакуумной плотности материала заготовки.

Примеры разрушения поковки из сплава АМгб по границам и плоскостям скольжения и заполненные легкоплавкой эвтектикой трещины приведены на рис. 2. При этом разрушение протекает по механизму сдвига, а заполнение образующихся трещин — по диффузионному механизму, что еще раз свидетельствует о сложности и условности классификации деформационных процессов. Фактически, имеет место образование интеркристаллического [16] (межкристаллитного [17]) излома по скоплениям выделившихся в про-

цессе деформационного разогрева по границам зерен примесных фаз. Зарождение же первичных трещин происходит по тройным стыкам зерен со смоченными расплавом легкоплавких фаз стенками, поскольку это энергетически наиболее выгодно ввиду адсорбционного понижения прочности металлического материала [17]. В данном случае значение растворно-осадительного деформационного механизма увеличивается с развитием межзеренной деформации и напрямую влияет на параметр горячеломкости [17] материала поковок.

В катаных полосах и кованных поковках разрушение часто проявляется в виде протяженных расслоений в зонах локализованных деформаций, проходящих по границам зерен и дефектов в виде неметаллических включений и газовых пор, что на примере полосы из сплава монель — НМЖМц 28-2,5-1,5 показано на рис. 4, а.

В прилегающих зонах встречаются и разрушения смешанного типа, когда под воздействием напряжений растяжения трещины образуются по линиям скольжения и в поперечном прокату направлении (рис. 4, б). Важно, что подобные нарушения сплошности материала напрямую связаны с развитием в процессе его обработки областей с преобладанием межзеренного и диффузионного механизмов. С учетом сложности, такой процесс справедливо назвать межзеренно-рекристаллизационным, или рекристаллизационно-фазовым [12, 13], объединив указанные механизмы воедино.

Однако не всегда растягивающие напряжения концентрируются в срединных зонах поперечного сечения полуфабриката, как это имеет место в случае прокатки [14]. Так, для прессованных прутков и длинных поволоков бывает характерно наличие "кольцевых и полукольцевых цветовых оттенков" [18], являющихся прямым следствием разрыва

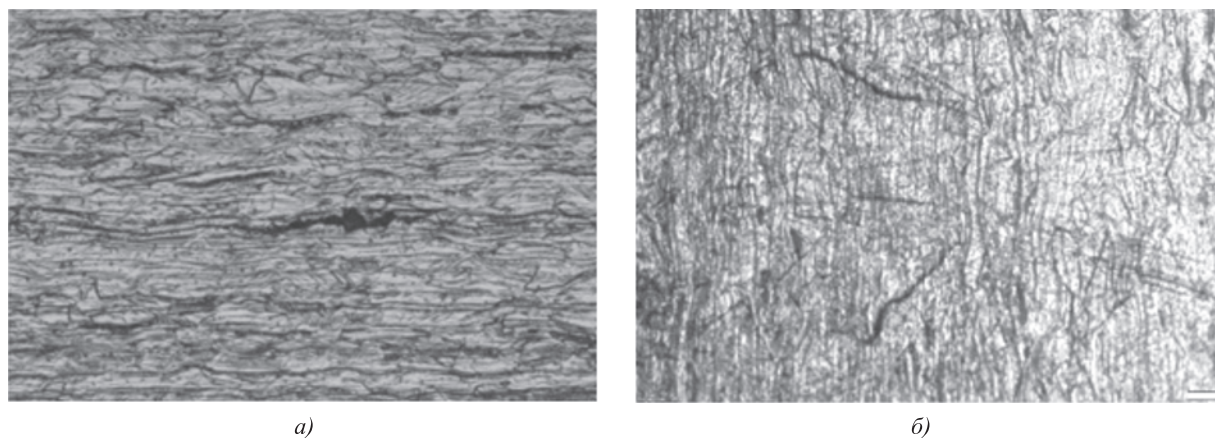


Рис. 4. Разрушение в зоне деформации в полосе из сплава монель НМЖМц 28-2,5-1,5 ($\times 100$): а — расслоения; б — надрывы

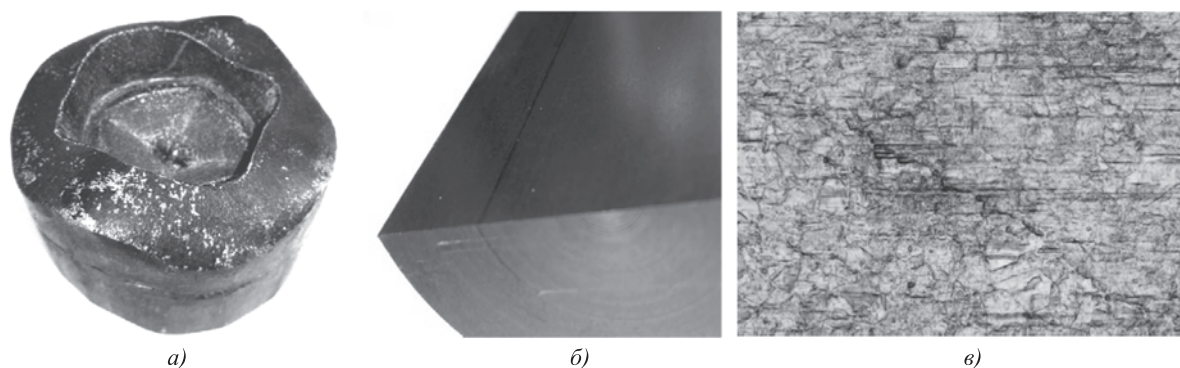


Рис. 5. Проявления и результаты деформационных напряжений:

a — разрушение поковки; *б* — "полукольцевой отенок"; *в* — расслоение материала прессованного прутка из меди М06 в зоне напряжения ($\times 50$)

скоростей деформации [19] из-за влияния трения материала заготовки об инструмент. Напряжения, вызывающие появление таких "отенков", бывают так велики, что приводят к полному разрушению материала заготовки (рис. 5). Характерно, что действующие стандарты не обозначают "оттенки" как дефект полуфабриката [12], хотя исследования показывают, что их наличие неприемлемо ухудшает вакуумную плотность материала.

В данном случае местная межзеренная деформация имеет негативный характер. Соответственно состоянию растяжения в зонах локализованных деформаций, по принципу Ле-Шателье, у границ в наибольшей мере развиваются сопровождающиеся генерированием вакансий [18] разрыхляющие металлический материал процессы [15].

В динамике рост и деформация зерен могут быть формализованы через баланс внутренней энергии металлического материала и подводимой к нему через давление инструмента внешней энергии. На рис. 6 [7] представлена схема зернограницного на-

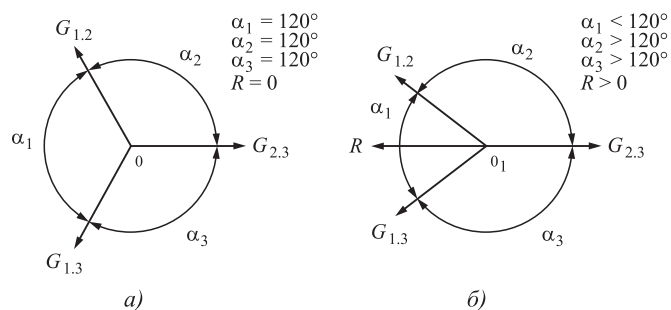


Рис. 6. Схема зернограницного натяжения у тройных стыков зерен:

a — в равновесном состоянии; *б* — в напряженно-деформированном состоянии.

$G_{1,2}$, $G_{1,3}$, $G_{2,3}$ — векторы зернограницного напряжения; R — результирующий вектор напряжений; α_1 , α_2 , α_3 — тройные углы взаимного расположения векторов напряжений

тяжения у тройных стыков зерен в равновесном и напряженно-деформированном состояниях. В исходном состоянии равнодействующая R векторной суммы зернограницного напряжения $G_{1,2}$, $G_{1,3}$, $G_{2,3}$ у тройных стыков условно равна нулю (рис. 6, *a*). Потребная энергия удержания границ тем больше, чем более вытянуто зерно. По мере перемещения тройного стыка 0 в новое положение 0_1 в процессе удлинения зерен, тройной угол $\alpha_1 < 120^\circ$; в результате равнодействующая сила становится $R > 0$ и направлена в противоположную перемещению стыка сторону. Как следует из литературы [7], описанные выше взаимодействия могут быть выражены следующим образом:

$$V = (P_p - P_t)M_{\text{п}}, \quad (3)$$

где V — интенсивность деформации;

P_p — составляющая термодинамической силы роста зерен, направленная в сторону деформации растяжения;

P_t — составляющая термодинамической силы, тормозящей миграцию поперечных границ;

$M_{\text{п}}$ — подвижность поперечных границ.

По мере роста зерен сила растяжения зерен P_p будет уменьшаться, а сила торможения P_t с повышением зернограницной энергии Гиббса [7] и подвижности поперечных границ $M_{\text{п}}$ — возрастать. Стремление системы к уменьшению энергии Гиббса через силу R стремится вернуть тройной стык 0_1 в его начальное положение 0 и восстановить исходную форму зерен [10]. Таким образом, открывается возможность связать параметры температурно-скоростного и напряженно-деформированного состояния материала в точке с балансом протекающих в ней процессов, условно формализованного в том или ином механизме деформации.

Здесь следует еще раз вернуться к роли растворо-осадительного механизма в снижении коррози-

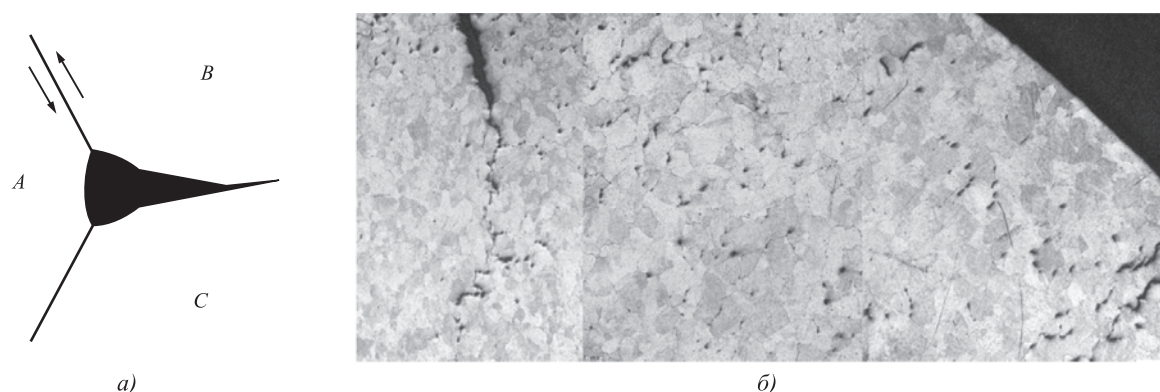


Рис. 7. Межкристаллитные трещины в молибдене:

a — схема зарождения клиновидной трещины; *б* — множество трещин, частично заполненных выделившимся углеродом ($\times 100$)

онных и прочностных характеристик металлического материала в зонах локализованных деформаций. Разогрев материала заготовки на границах и линиях скольжения формирует большое количество изначально отсутствующих в нем нежелательных фаз и микропустот [8], резко изменяющих его структуру и свойства. Так, адсорбционное понижение прочности при появлении на границах зерен жидкой фазы является одной из причин смены вязкого характера разрушения хрупким.

На рис. 7 представлена схема зарождения межкристаллитной трещины у тройного стыка зерен *A*, *B* и *C* [17] и множественное проявление таких трещин в молибдене. В данном случае место обычно присутствующей легкоплавкой примесной фазы занимает углерод, применявшийся для раскисления расплава и частично выделившийся по границам зерен. Фактически данная схема трещинообразования более характерна для твердого состояния раствора. Формирующаяся магистральная трещина проходит извилистым путем по границам, объединяя ранее образовавшиеся микротрещины и микропустоты у трой-

ных стыков зерен, и разрушая встречающиеся на ее пути зерна, что и представлено на рис. 2 и 7.

С учетом формирования на границах жидких легкоплавких фаз, в процессе зарождения трещин важную роль играет их физико-химическое взаимодействие с материалом зерна, которое может проявиться в виде адсорбционного понижения прочности [17], называемом также эффектом Ребиндера [20]. В основе этого явления лежит понижение свободной поверхностной энергии зерен в процессе образования новых поверхностей, т.е. роста трещины, которое тем активнее, чем меньше тройной угол у стыков зерен (рис. 6) и, соответственно, меньше работа развития трещины [15, 18].

При этом выделение примесных фаз тем больше, чем "свежее" вновь образующаяся зернограницная поверхность, а развитие трещины тем активнее, чем больше жидкости образуется [20]. Это значит, что развитие процесса в зоне локализованных деформаций носит лавинообразный характер. Такие разрушения могут происходить как при деформации металлического материала, так и, например, в процессе его пайки, поскольку имеют единую природу.

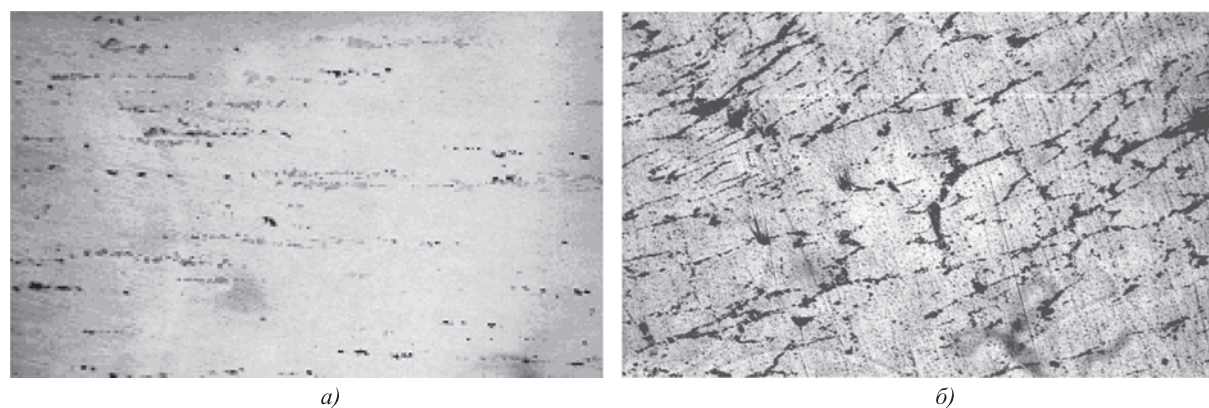


Рис. 8. Структура поковки из сплава АМг6, сформированная с преобладанием внутризеренной (*a*) и межзеренной (*б*) деформации ($\times 200$)

Пример заполнения образовавшихся в процессе межзеренной деформации пустот у тройных стыков зерен интерметаллидными фазами Mg_2Al_3 и Mg_3Al_8 показан на рис. 8. Распределение примесей аналогично размещению углерода в молибдене, показанному на рис. 7. Эффект адсорбционного понижения прочности зависит от разницы поверхностной энергии зерна и жидкости. Хотя прямые измерения этих энергий затруднены, можно определить отношение прочности сцепления твердое тело \leftrightarrow жидкость $\sigma_{т-ж}$ и твердое тело \leftrightarrow твердое тело $\sigma_{т-т}$ через двугранный угол включений жидкой фазы θ [17]:

$$\sigma_{т-ж}/\sigma_{т-т} = 1/2\cos(\theta/2). \quad (4)$$

Соответствующие методики проработаны и известны. Таким образом, открывается еще один критерий для формирования условий получения качественного металлического материала с заданным уровнем критических характеристик.

Управление механизмами деформации и качество материала поковок

Одним из проявлений и следствием межзеренной деформации является разнотекучность структуры получаемых поковок и штамповок. Так, штамповки из алюминиевых [21, 22] и титановых [23] сплавов обычно имеют участки с крупным зерном в местах, где напряженное состояние материала в процессе деформации сменяется с преимущественной схемы всестороннего сжатия на локальные нагрузки растяжения. Крупное зерно в основном наблюдается в соединениях основных плоскостей штамповок с ребрами и местными утолщениями, в местах переходов от одного сечения к другому, и сопровождается падением трещиностойкости и коррозионной повреждаемости металлического материала [21–23].

Такие места изготовленных из штампованных поковок деталей не должны подвергаться высоким нагрузкам при эксплуатации. Другими словами, ответственные детали не всегда следует изготавливать из штампованных поковок, часто лучше использовать кованные заготовки [23]. При этом следует избегать локализации деформационных процессов и местного разогрева материала заготовки. Для деталей простой формы хорошие результаты дает ковка по сложным схемам [24] и осадка в вогнуто-выгнутых бойках [25], для осесимметричных штамповок — формообразование по типу вытяжка \rightarrow выдавливание [21], для орбренных — схемы пошаговой деформации [22, 23].

Такой прием эффективен для самых разных металлических материалов — алюминиевых и титановых сплавов, сталей и др.

Таким образом, должны соблюдаться несколько условий, одно из которых — условие неразрушения материала, описываемое соотношениями (1) и (2). Другое условие — ограничивающее динамическую рекристаллизацию соотношение энергии Гиббса и величины внешнего давления в условиях определенного напряженно-динамического состояния, описываемое соотношением (3). С ним вместе выступает и условие сохранения целостности материала заготовки с точки зрения его горячеломкости и ограничения количества выделившихся зернограничных фаз, сохраняющих свое место расположения после охлаждения заготовки (4).

Такая система уравнений и неравенств может быть дополнена другими выражениями параметров, выбранных на основе критериального подхода. Эти параметры могут быть учтены с использованием цепочек различных комплексных и симплексных показателей пластической деформации. Так, для различных сплавов могут быть определены те или иные критические и целевые параметры, например, фазовый состав и размер зерна либо содержание нежелательных фаз, нахождение которых в заданных рамках обеспечит целевые показатели деталей.

Выводы

1. Сложная природа механизмов деформации, включающих множество одновременно протекающих процессов, затрудняет их классификацию и разделение. Поэтому существующие определения деформационных механизмов отличаются условностью и во многом противоречивы — одни и те же явления формулируются в виде различных терминов, часто не согласованных между собой.

2. Есть необходимость формализации происходящих в процессе горячей деформации металлического материала явлений в целях лучшего управления ими. Для этого следует детализировать составляющие процесса горячей деформации и, с учетом напряженно-деформированного состояния и природы материала, предложить научно обоснованные режимы технологического воздействия, направленные на достижение заданных целевых параметров материала поковок.

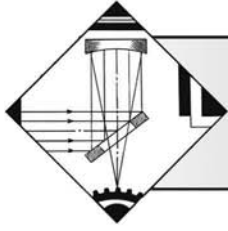
3. Среди основных критериев качества получаемых поковок важным является сохранение целостности (сплошности) их материала; критерий формализуется математическим выражением, определяемым видом напряженно-деформирован-

ного состояния материала. Другой важный критерий — баланс поверхностной зеренной энергии Гиббса и подводимая инструментом энергия давления, который можно оценить через отклонение угла у тройных стыков зерен от рекристаллизованного состояния, а также значений поверхностной энергии зерен и расплавленных фаз. Систему выражений как условий получения качественного материала можно дополнять применительно к тем или иным явлениям и параметрам, признанным критическими либо целевыми.

4. Следует обратить внимание на взаимосвязь межзеренного и растворо-осадительного деформационных механизмов, напрямую связанных с явлением горячеломкости в твердожидком состоянии, в развитии коррозионных процессов по границам зерен в охлажденном металлическом материале, в снижении его трещиностойкости. Для уменьшения этих негативных проявлений для различных сплавов и конфигураций поковок разработаны универсальные приемы, направленные на ограничение локализации деформационных процессов и уменьшение количества выделяющихся в металлическом материале нежелательных фаз. Эти приемы показали свою эффективность и отличаются технологической простотой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мурзов А.И., Мурзов Д.А. Кинетика разрушения алюминиевых сплавов в процессе пластической деформации при высоких температурах // Алюминиевые сплавы и специальные материалы. 1974. Вып. 8. С. 49—55.
2. Корнеев Н.И., Скугарев И.Г. Пластическая деформация высоколегированных сплавов. М.: МАП. Оборонгиз. 1955. 204 с.
3. Смирнова Т.Н., Густарева А.А., Косвинцева Ф.В. Влияние величины зерна и направления течения металла при деформации на изменение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов // Алюминиевые сплавы и специальные материалы. Тр. ВИАМ. 1974. Вып. 8. С. 107—112.
4. Коррозионная стойкость свариваемых алюминиевых сплавов системы Al—Mg / С.М. Амбарцумян и др. // Алюминиевые сплавы. Свариваемые сплавы. Тр. ВИАМ. 1969. Вып. 6. С. 27—36.
5. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов: 2-е изд. М.: Металлургия. 1978. 538 с.
6. Куренков Ю.Н., Москвичев Г.Г., Вдовин С.М. О некоторых закономерностях развития пластической деформации при горячей деформации высоких заготовок // Алюминиевые сплавы и специальные материалы. Тр. ВИАМ. 1975. Вып. 9. 300 с.
7. Рабинович М.Х., Трифионов В.Г. Особенности механизма динамического роста зерен при сверхпластической деформации // Металловедение, литье и обработка сплавов. Тр. ВИЛС. 1995. С. 37—48.
8. Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов и сплавов / Пер. с англ. Под ред. В.М. Розенберга. М.: Металлургия. 1968. 304 с.
9. Бочвар А.А. О разных механизмах пластичности в металлических сплавах. М.: Известия АН СССР. 1948. № 5.
10. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1964. 214 с.
11. Демьянов В.Ф., Малоземов В.Н. Оптимизация и исследование операций. Введение в минимакс / под ред. Н.Н. Моисеева. М.: Наука. 1972. 368 с.
12. Головкин П.А. Управление деформированной структурой алюминиево-магниевого сплава // Технология металлов. 2005. № 11. С. 10—16.
13. Головкин П.А., Фесенко С.А. Управление деформацией как инструмент обеспечения заданных структуры и свойств поковок из титановых сплавов // Технология машиностроения. 2008. № 8. С. 15—19.
14. Ершов С.В., Левченко Г.В., Головкин Д.С. Теоретическое определение вида распределения сдвиговой деформации по сечению проката при прокатке высоких полос // Донецкий национальный технический университет. 2008. Вып. 10. С. 93—99.
15. Мурзов А.И., Поздеев В.Г. Механизм и условия образования несплошностей при пластическом формоизменении алюминиевых сплавов // Тр. ВИАМ. 1975. Вып. 9. 300 с.
16. Бочвар А.А. Металловедение (краткий курс). М., Л-д: ОНТИ НКТП СССР. Гл. ред. лит-ры по цветной металлургии. 1935. 288 с.
17. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука. 1966. 300 с.
18. ГОСТ 10988—75. Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1986. 14 с.
19. Дзугутов М.Я. Напряжения и разрывы при обработке металлов давлением: 2-е изд. М.: Металлургия. 1974. 280 с.
20. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физических наук. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 3—42.
21. Головкин П.А. Повышение качества осесимметричных штампованных поковок из сплава АМг6 для герметичных сварных конструкций ответственного назначения // Технология машиностроения. 2007. № 3. С. 19—24.
22. Головкин П.А. Повышение качества оребренных штампованных поковок из алюминиево-магниевого сплава // Технология машиностроения. 2006. № 7. С. 11—17.
23. Головкин П.А., Фесенко С.А., Валиахметов С.А. Комплексное исследование влияния параметров деформации на сопротивление усталости и СРТУ материала Ш-образных поковок из титановых сплавов // Технология металлов. 2011. № 11. С. 21—27.
24. Вербовой Ф.П., Разуваев Е.И. Установление оптимальных значений деформаций при ковке поковок прямоугольной формы // Алюминиевые сплавы и специальные материалы. 1975. Вып. 9. С. 150—156.
25. Производство полуфабрикатов с использованием осадки в выпукло-вогнутых плитах: сборник статей / под ред. Н.И. Корягина. М.: ВИЛС. 1985. 158 с.



Нгуен Ван Чьеу, Н.А. Астафьева, канд. техн. наук,
А.Е. Балановский, канд. техн. наук, А.Н. Баранов, д-р техн. наук
(Иркутский национальный исследовательский технический университет)
E-mail: fuso.64@mail.ru

Исследование коррозионной стойкости легированного поверхностного слоя составом $\text{CuSn}-\text{Cr}_x\text{C}_y$ после плазменного упрочнения

В процессе плазменного поверхностного упрочнения получены покрытия на основе смеси сплава CuSn и добавки электродного покрытия ОК 84.78 с высокой твердостью. Изучение микроструктур покрытий показало, что содержание аустенитной фазы уменьшается при увеличении содержания карбида хрома в составе покрытия. Проведена оценка влияния параметра кислотности на коррозионное сопротивление легированного поверхностного слоя составом смеси сплавов CuSn и покрытия сварочного электрода ОК 84.78. Контроль коррозии в 3%-ных растворах NaCl с различными значениями pH показал, что плазменное покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью при $\text{pH} = 7$ и снижается в 2 раза при $\text{pH} = 3$. Увеличение содержания хрома в покрытии приводит к повышению потенциала коррозии, а присутствие трещин в покрытии — к увеличению плотности тока коррозии.

Ключевые слова: кислотность, pH , коррозионное сопротивление, плазменное покрытие, коррозия, CuSn , ОК 84.78, NaCl , аустенит, твердость, карбиды хрома.

In the process of plasma surface hardening, coatings based on a mixture of CuSn alloy and 10/20 % ОК 84.78 additive with high hardness were obtained. The study of the microstructures of the coatings showed that the content of the austenite phase decreases with an increase in the content of chromium carbide in the composition. The influence of the acidity parameter on the corrosion resistance of the alloyed surface layer with the composition of the mixture of alloys CuSn and the coating of the welding electrode ОК 84.78 was evaluated. Corrosion control in 3% NaCl solutions with different pH values showed that the plasma coating has high corrosion resistance at $\text{pH} = 7$ and decreases by 2 times at $\text{pH} = 3$. An increase in the chromium content leads to an increase in the corrosion potential, and the presence of cracks leads to an increase in the corrosion current density.

Keywords: acidity, pH , corrosion resistance, plasma coating, corrosion, CuSn , ОК 84.78, NaCl , austenite, hardness, chromium carbides.

Введение

Для практических условий эксплуатации различных материалов существует множество антикоррозионных покрытий, таких как пассивные пленки, конверсионные покрытия, металлические и органические покрытия. Они обеспечивают защиту от коррозии за счет множества механизмов, включая: образование барьеров для проникновения коррозионных агентов; высокую ионную стойкость в поверхностных слоях для минимизации электрохимических реакций под покрытием; активное ингибирование коррозии, когда ингиби-

тор хранится, высвобождается и доставляется к дефекту; жертвенную катодную защиту [1]. Любое защитное покрытие испытывает воздействие множества факторов, включая механические нагрузки, износ, влияние среды и т.д. [1–2]. В хлорсодержащих средах, особенно морской воде, для создания металлических защитных покрытий от коррозии используют медь и ее сплавы [3–4].

Известно, что легированный слой, полученный наплавкой/напылением или методом электроосаждения системы медь—олово широко используется для подшипников скольжения, компрессоров, двигателей, поршней, ползунов, штоков и др. [4].

Один из распространенных способов создания высокой температуры для нанесения покрытия из CuSn — использование плазменной дуги [5, 6]. Контроль коррозии в 3,5%-ном растворе NaCl показал, что электроосажденные покрытия SnCr обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем чистые сплавы CuSn. В легированной стали [7] присутствие хрома и меди обеспечивает более высокое сопротивление коррозии, чем одного только хрома. Отмечается повышение показателей износостойкости литых бронзовых композиций с хромом [8]. Максимальное улучшение износостойкости наблюдалось при добавлении 15 % мас. хрома в матрицу бронзы. Этими работами подтверждена роль хрома для возможности улучшения свойства композита сплава CuSn.

В работе [9] было исследовано влияние карбидных легирующих элементов, таких как хром и олово, на состояние связи и межфазную зону углерод/медь в расплавах меди. В настоящее время карбид хрома применяется как упрочняющая коррозионно-стойкая добавка в матрице сплава Ni [10], Cu [11, 12]. Известно, что чистый хром дороже, чем его карбиды. В промышленном масштабе карбиды хрома используют чаще всего в составе покрытий сварочных электродов. Исследований внесения частиц карбида хрома в состав покрытий сплавов CuSn в целях улучшения механических свойств и коррозионного сопротивления защитного покрытия стальных деталей практически нет в открытой печати [13, 14]. Поэтому актуальным является изучение антикоррозионных свойств покрытия на основе сплава CuSn и карбида металлов. Нанесение таких покрытий связано с широким применением концентрированных источников нагрева для обработки поверхности металлов.

Цель работы — оценка влияния параметра кислотности на коррозионное сопротивление в растворе NaCl покрытий, полученных при плазменном нагреве смеси сплавов CuSn и покрытия сварочного электрода ОК 84.78.

Материалы и методы исследования

Для приготовления обмазки для нанесения на поверхность образцов использовали матричный порошок ПРВ—BrO4 (производитель АО "Полема", Российская Федерация) системы сплавов CuSn, в который добавляли карбиды хрома. Хром входит в состав покрытия сварочного наплавочного электрода ОК 84.78 (ESAB). После получения механической смеси с добавлением канцелярского клея приготовленную обмазку наносили на поверхности образцов из стали Ст3. Далее осуществляли сушку

образцов в течение 1 ч при температуре 50...70 °С в сушильном шкафу. Для экспериментов были использованы стальные образцы в виде прямоугольных пластин размером 70×25×10 мм. Поверхности образцов шлифовали до значения параметра шероховатости $Ra = 0,2$ мкм. В качестве источника плазменного нагрева использовали установку, подробно описанную в работе [14]. После вырезки, полирования и травления полученных образцов их микроструктуры изучены на металлографическом микроскопе марки MET-2, а твердость покрытий была измерена с помощью микротвердомера НМV-G21. Состав исследуемой смеси сплавов и режим плазменной обработки приведены в табл. 1.

Размеры частиц порошка исследуемых сплавов представлены дисперсией, приведенной в табл. 2.

Таблица 1

Режим плазменной обработки

Подложка	Сталь Ст3 (ГОСТ 380—2005)
Матричный сплав	ПРВ—BrO4 смесь CuSn
Упрочняющая добавка	Покрытие сварочного электрода ОК 84.78 (ESAB)
Содержание ОК 84.78 в смесях	10 %, 20 %
Толщина обмазки	0,25 мм для смесей сплавов 0,25 и 0,50 мм для CuSn
Сила тока	140 А
Зазор между электродом и поверхностью образца	4...5 мм
Скорость перемещения образцов	2,7 мм/с
Режим охлаждения образцов	Водой / воздухом
Скорость подачи газа (аргона)	10 мл/мин

Эксперименты по контролю коррозии проводили в 3%-ных растворах NaCl с кислотностью $pH = 6,5$ и $pH = 3,0$ при использовании потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro с калибровкой pH-метром Vegebox pH-Etest и буферными растворами ($pH = 6,86$ и $pH = 4,0$).

Результаты исследований и их обсуждения

Обработанные плазменной дугой образцы (поперечные сечения) представлены в табл. 3. В поперечном сечении видна микроструктура поверх-

Таблица 2

Доля частиц, %	Средний диаметр частицы, мкм	
	ПРВ—БрО4	ОК 84.78
5	11,94	0,98
10	27,79	1,74
20	39,52	4,62
30	47,74	13,31
40	55,16	22,93
50	62,53	36,42
60	70,45	76,26
70	79,46	126,79
80	90,48	164,17
90	106,79	207,44
95	120,65	239,95
98	135,91	275,74
99	146,64	297,83

ностного слоя, состоящая из легированной зоны и зоны термического влияния. Типичные фазы и структуры с распределением твердости представлены в правой колонке табл. 3.

Под номерами № 1, 2 представлены покрытия, полученные только из сплава CuSn с толщиной обмазки 0,25 и 0,5 мм при охлаждении водой. Под номерами № 3, 4 — с составами смеси CuSn и 10 % покрытия сварочного электрода ОК 84.78, при охлаждении водой/воздухом. Под номерами № 5, 6 — смеси CuSn и 20 % ОК 84.78 при охлаждении водой/воздухом. Кроме образцов № 2, остальные образцы имели покрытия с толщиной обмазки 0,25 мм. Из табл. 3 видно, что покрытия № 1, 3, 5 имеют трещины в оплавленной зоне, особенно в покрытии № 1, они достигают границы покрытия и зоны термического влияния (ЗТВ). Плазменный нагрев тонкого слоя обмазки сплава типа CuSn приводит к большому насыщению в оплавленном поверхностном слое с минимальным разбавлением подложки, поэтому фазы быстрее превращаются в мартенсит. С толстым слоем обмазки (0,5 мм) покрытие CuSn обладает еще большей площадью аустенитной фазы, представленной в чередующихся светлых зонах. При добавлении в смесь 10 и 20 % покрытия сварочного электрода ОК 84.78 зоны аустенита уменьшаются и присутствуют по границам крупных зерен.

Таблица 3

Характеристики структуры полученных покрытий

№ п/п	Поперечное сечение	Типичные фазовые структуры
1		
2		
3		
4		
5		
6		

В случае одинаковой толщины обмазки (0,25 мм) разбавление металлом подложки снижается при увеличении содержания ОК 84.78 в соответствии с коэффициентом разбавления, представленном на рис. 1. Коэффициент разбавления рассчитывается как $d = [B/(B + F)] \cdot 100 \%$, где d — коэффициент разбавления; B и F — площади расплавленного металла подложки и плакирующего покрытия.

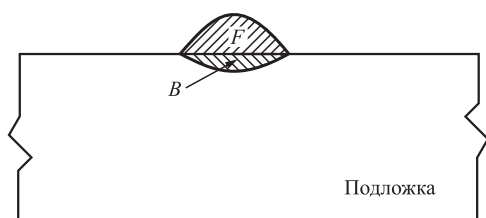


Рис. 1. Схема определения коэффициента разбавления

Покрытие № 1 имеет коэффициент разбавления подложки 74 %, № 2 — 75 %, № 3 — 67 %, № 4 — 74 %, № 5 — 55 %, № 6 — 51 %. В случае покрытий CuSn разница толщин не оказывает существенного влияния на разбавление подложки. Добавление в покрытия CuSn 10 % покрытия ОК 84.78 также не приводит к заметному снижению коэффициента разбавления, и только в случае добавления в состав покрытия 20 % ОК 84.78 коэффициент d снижается на 15...20 %. Присутствие в покрытии карбида хрома, имеющего высокую температуру плавления и большие размеры частиц могут быть причиной снижения степени разбавления стали подложки.

Результаты измерения микротвердости по глубине полученных покрытий представлены дисперсией ее значений в виде ящика с усами на рис. 2. Номера покрытий соответствуют номерам в табл. 3. Видно, что распределение микротвердости покрытия CuSn для образца № 1 имеет минимальный разброс значений. Появление трещин при таком "мягком" покрытии связано с большой разницей коэффициента теплового расширения между фазами, где большинство фаз типа α -(Cu, Sn) расширяются быстрее, чем фазы из хрома и железа. Твердость покрытий с добавлением карбида хрома повышается, однако в случае добавления 10 %

ОК 84.78 этого повышения недостаточно. Низкое значение твердости в этом случае (выбросы) можно объяснить тем, что количество карбидов хрома не может полностью раствориться в матрице сплава CuSn, и, даже при плавлении основного металла подложки, смешивание смеси происходит неравномерно из-за турбулентной конвекции в ванне наплавки. С увеличением содержания карбидов хрома свыше 10 % твердость полученных покрытий увеличивается — образцы № 5, 6. Также сильнее проявляется концентрация значений микротвердости покрытий. Различные режимы охлаждения показали, что охлаждение водой для каждого образца с содержанием 10 или 20 % карбида хрома, 50 % значений твердости покрытий выше, чем у 75 % образцов, охлажденных воздухом. Высокие значения твердости и достаточно плотное их распределение в покрытии № 5 связано с тем, что после охлаждения водой аустенитные фазы быстрее превращаются в мартенсит.

В первой серии опытов на коррозионную стойкость проведено изучение коррозионного поведения в 3%-ном растворе NaCl с параметром кислотности pH = 6,5. На графиках рис. 3 (см. обложку) представлены зависимости плотности тока от потенциала. Все линии имеют центральные части, параллельные горизонтальной оси, отражающие стадии пассивации покрытий. Видно, что пассивирование покрытий достигает стабильного состояния при значениях E от -800 до -300 мВ. Повышение потенциала до -300 мВ вызывает резкое возрастание тока коррозии; это соответствует потенциалу пробы, находящемуся в диапазоне $-400...-300$ мВ.

На графике (рис. 4, а) видна зависимость потенциала от логарифма плотности тока для анодной и катодной поляризационных кривых, определены

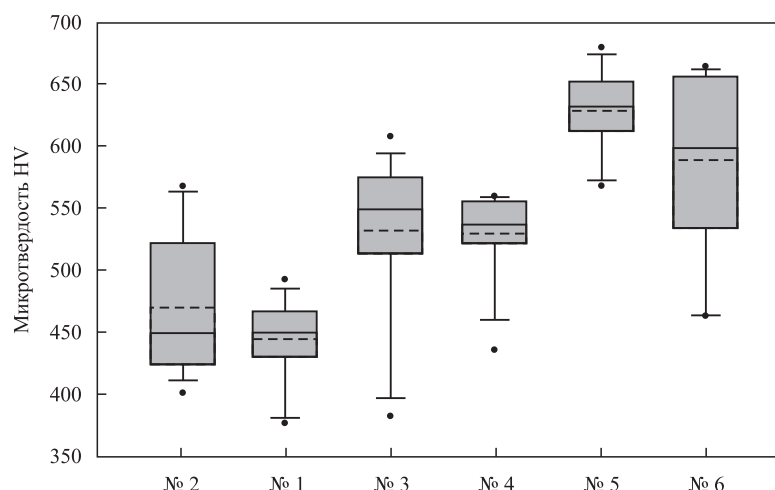
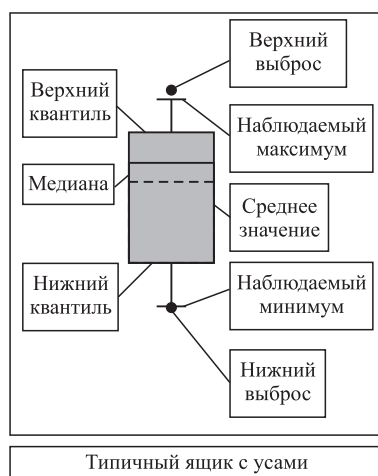


Рис. 2. Распределение микротвердости плазменных покрытий

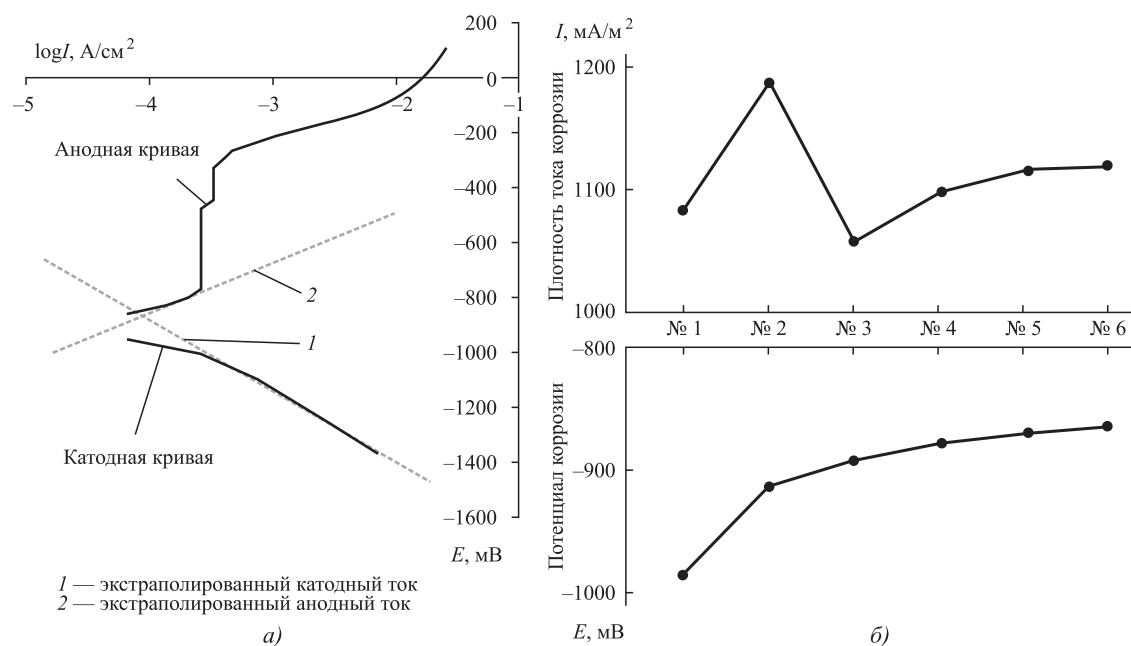


Рис. 4. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для анодной и катодной поляризационных кривых 10 % ОК 84.78 в 3%-ном растворе NaCl (а) и распределение средних значений плотности тока и потенциала коррозии для разных составов покрытий (б)

плотность тока и потенциала коррозии при применении уравнения Тафеля. Средние значения для каждого состава отражают графики на рис. 4, б. Покрытие № 3 (10 % ОК 84.78 — вода) соответствует более высокая плотность тока коррозии (1187 mA/m^2) за счет увеличения площади контакта между покрытием и коррозионной средой вследствие наличия трещин в верхней зоне. Повышение содержания карбида хрома может ускорять процесс коррозии на границах, где выделяется углерод под влиянием анода. Соответствующие значения плотности тока для других покрытий: № 4 (10 % ОК 84.78 — воздух) — 1057 mA/m^2 , № 5 и 6 (20 % ОК — вода/воздух) — 1098 и 1116 mA/m^2 соответственно. Значение потенциала коррозии для каждого покрытия: № 1 (CuSn) — $(-1085) \text{ mV}$; № 3 — $(-911) \text{ mV}$; № 4 — $(-892) \text{ mV}$; № 5 — $(-878) \text{ mV}$; № 6 — $(-871) \text{ mV}$. Это увеличение пропорционально увеличению содержания хрома в покрытиях и соответствует данным литературных источников.

Отсутствие корреляции между плотностью тока коррозии и потенциалом коррозии и вероятность появления трещин требуют внимания к гармоничному добавлению хрома и углерода. Повышение коррозионного сопротивления поверхности металлов доказано линией зависимости силы тока от потенциала легированных покрытий по сравнению со сталью.

В следующей серии опытов проведено изучение коррозионного поведения в 3%-ном растворе NaCl

с кислотностью $\text{pH} = 3$. Видно (рис. 5, см. обложку), что линии зависимости плотности тока I от потенциала E незначительно отличаются друг от друга. Как и в растворе с $\text{pH} = 6,5$, центральные участки графиков тоже параллельны горизонтальной оси, что подтверждает процесс пассивации покрытий при $\text{pH} = 3$. Но, по сравнению с первой серией опытов, выявлено, что при более кислой среде ток коррозии значительно увеличивается, начиная от потенциала -400 mV , т.е. потенциал пассивирования покрытий находится в диапазоне от -800 до -400 mV .

Проведенные исследования показали, что добавление в состав сплава CuSn карбидов хрома способствует повышению коррозионной стойкости покрытий. Дальнейшие исследования в этом направлении будут направлены на получении бездефектных слоев с оптимальным соотношением карбидов хрома в покрытиях.

Выводы

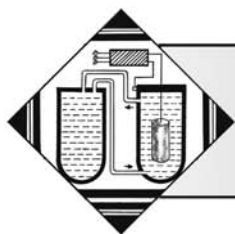
Установлено, что полученные покрытия из смесей сплава CuSn и покрытия сварочного электрода ОК 84.78 при плазменном нагреве приводит к образованию дефектов, если не контролировать условия охлаждения поверхностного слоя. В покрытиях из смесей сплава CuSn с 10 и 20%-ным содержанием ОК 84.78 появляются трещины при охлаждении водой после плазменной обработки.

Добавление карбида хрома приводит к повышению микротвердости покрытия и степени разбавления подложки по сравнению с покрытиями, полученными только из сплава CuSn.

Изучение коррозионного поведения в 3%-ных растворах NaCl с различными кислотностями показало, что покрытия типа CuSn + 10/20 % ОК 84.78 обладают пассивацией, но при кислотности pH = 3 она происходит хуже, чем в pH = 6,5. Увеличение содержания хрома приводит к повышению потенциала коррозии, а присутствие трещин в покрытии — к увеличению плотности тока коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Corrosion-resistant** metallic coatings / F. Presuel-Moreno, et al. // *Materials Today*. 2008. Vol. 11. № 10. P. 14—23.
2. **Heidersbach**. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. 2010.
3. **Защитные** покрытия: учеб. пособие / М.Л. Лобанов и др. / Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2014. 200 с.
4. **Production** of phosphor bronze coatings by laser cladding / F. Arias-González et al. // *Procedia Manufacturing*. 2017. Vol. 13. P. 177—182. URL: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.031>.
5. **Илюшенко В.М.** Прогрессивные методы электродуговой наплавки медных сплавов на сталь // Сварка и наплавка тяжелых цветных металлов. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона. 1978. С. 30—32.
6. **Закс И.А.** Электроды для дуговой сварки цветных металлов и сплавов: справочное пособие. СПб: Стройиздат. 1999. 192 с.
7. **Qianlin Wu, Zhonghua ZHANG, Yaoheng Liu, Yameng Qi** // *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. No. 5. P. 905—912.
8. **Sreenivasa R., Mallur S.B.** Sliding Wear Behavior of Cu + Sn + Cr Composites by Taguchi Technique. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021. Vol. 7. Article. 28. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00465-5>.
9. **Interface** characterisation and wettability properties of carbon particle reinforced copper alloy / J.F. Silvain, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. 2000. Vol. 10. P. 2213—2218. DOI: 10.1039/b003836i.
10. **Shabana M.M.M. Sarcar, K.N.S. Suman, S. Kamaluddin.** Tribological and Corrosion behavior of HVOF Sprayed WC—Co, NiCrBSi and Cr₃C₂—NiCr Coatings and analysis using Design of Experiments // *Materials Today*. 2015. Vol. 2. No. 4—5. P. 2654—2665.
11. **Enhanced wetting** and properties of carbon/carbon—Cu composites with Cr₃C₂ coatings by Cr-solution immersion method / Bo Kong, et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. Vol. 34 (3). P. 458—465. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.028>.
12. **Electrical conductivity** and wear behavior of bi-continuous Cr₃C₂—Cu composites / Lei Zhang, et al. // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41 (9-A). P. 11075—11079. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.053>.
13. **Чудина О.В., Брежнев А.А.** Поверхностное легирование углеродистых сталей при лазерном нагреве // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 4. С. 10—16.
14. **Балановский А.Е., Ву Ван Гюи.** Насыщение поверхности металла углеродом при плазменной поверхностной обработке // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 9 (153). С. 82—91.



Р.К. Салахова, канд. техн. наук, **А.Б. Тихообразов**, **Т.Б. Смирнова**, **С.Г. Кирилин**
(Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института
авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ))
E-mail: lab2viam@mail.ru

Никелирование угле- и стеклопластика в целях повышения эрозионной стойкости конструкций из ПКМ

Предложен способ повышения эрозионной стойкости угле- и стеклопластика путем электролитического осаждения износостойкого никелевого покрытия на полимерные композиционные материалы. Проведена оценка относительной эрозионной стойкости и рассчитана скорость эрозионного разрушения никелированных полимерных композиционных материалов при испытании на разработанной авиационной лабораторной установке эрозионного износа ЭИ-01. Исследовано влияние плазменной обработки (плазма атмосферного давления) поверхности угле- и стеклопластика на прочность сцепления никелевого покрытия с основой, которая определялась методом отрыва с помощью адгезиметра Elcometer 106.

Ключевые слова: углепластик, стеклопластик, никелирование, адгезия, микротвердость, плазменная обработка, эрозионная стойкость.

A method is proposed for increasing the erosion resistance of carbon and fiberglass by electrolytic deposition of a wear-resistant nickel coating on polymer composite materials. An assessment of the relative erosion resistance was carried out and the rate of erosional destruction of nickel-plated polymer composite materials was calculated when testing materials on the EI-01 laboratory installation for erosional wear developed by the authors. The effect of plasma treatment (atmospheric pressure plasma) of the surface of carbon and fiberglass on the adhesion strength of the nickel coating to the base, which was determined by the pull-off method using an Elcometer 106 adhesion meter, was studied.

Keywords: carbon fiber, fiberglass, nickel plating, adhesion, microhardness, plasma treatment, erosion resistance.

Введение

Авиастроение в России всегда было и есть ведущей высокотехнологичной и наукоемкой отраслью промышленности, постоянно использующей прорывные технологии и новые материалы. Композиционные материалы без сомнения можно отнести к категории наиболее востребованных продуктов современного авиационного производства. В настоящее время нет летательного аппарата, в конструкции которого не использовались бы полимерные композиционные материалы (ПКМ): в отдельных планерах современных самолетов их суммарная доля от общего объема применяемых материалов составляет 60 %, а в беспилотниках — еще больше [1–3]. На международном и российском рынках наибольшее распространение получили ПКМ на основе углеродных волокон (углепластики) и стекловолокна (стеклопластики).

Для защиты этих материалов [4] и обеспечения необходимых эксплуатационных свойств их по-

верхности металлизуют. В настоящее время самым распространенным способом металлизации полимеров является газотермическое напыление покрытий, среди которых следует отметить, как наиболее перспективный, метод холодного газопламенного напыления или CGDM-Cold Gas Dynamic Spray Method. Однако при использовании методов газотермического напыления на поверхности материалов нередко формируются покрытия повышенной шероховатости [5], требующие финишной механической обработки.

В последнее десятилетие появились данные о том, что наряду с технологиями аппретирования (пропитка текстильных материалов различными веществами) для повышения прочности при межслоевом сдвиге в России и за рубежом применяются технологии металлизации углеволокна методом напыления на установках типа "Булат 6" и "Мир-2" [6, 7].

В данной работе авторы использовали химико-гальванический метод металлизации угле- и стеклопластиков как наиболее технологичный и

эффективный способ получения электропроводящих и износостойких покрытий, обеспечивающих молниезащиту [8] и эрозионную стойкость конструкций из ПКМ. В частности, рассматриваются электрохимические (в различных электролитах) процессы осаждения никелевых покрытий на угле- и стеклопластики и поставлены задачи исследования физико-механических свойств покрытий и стойкости к эрозионному (абразивному) изнашиванию никелированных ПКМ. Актуальность задач обусловлена тем, что номенклатура деталей из ПКМ в конструктивных элементах ЛА, подвергающихся повышенному эрозионному воздействию (компрессор двигателя, воздухозаборник, лопасти вертолета, винт самолета и др.), неуклонно растет.

Существует два основных направления, по которым ведутся работы по защите элементов конструкций ЛА от эрозионных повреждений. Первое — конструкторское направление: путем постановки различных экранов и пылезащитных устройств. Второе — материаловедческое направление: за счет создания более эрозионно-стойких материалов и защитных покрытий [9].

Материалы и методы исследования

В качестве полимерных композиционных материалов были использованы: углепластик КМУ-11-М2.200 и стеклопластик СТ-69Н на основе связующего ЭДТ-69Н. Из данных материалов были изготовлены образцы размерами 50 × 50 × 2 мм и 25 × 25 × 2 мм. Никелирование образцов проводили из электролита Уоттса (ГОСТ 9.305—84, состав 1), содержащего сахарин в количестве 0,3...2 г/л и из сульфатного электролита (ГОСТ 9.305—84, состав 2) с добавками солей кобальта. Процесс получения электропроводного подслоя химической меди был разработан на основе технологических карт по ГОСТ 9.313—89 и полученного опыта предыдущих работ [10—13].

Плазменную обработку поверхности ПКМ проводили с помощью генератора плазмы атмосферного давления Monojet Standart. Режимы обработки поверхности образцов из ПКМ: электрическая мощность 800 Вт, расход воздуха 20 л/мин, скорость перемещения поверхности 90 мм/с.

Толщину покрытия определяли металлографическим методом с использованием инвертируемого микроскопа OLYMPUS GX-41.

За скорость осаждения покрытия v принимали отношение толщины никелевого покрытия Δ к продолжительности никелирования τ :

$$v = \Delta/\tau. \quad (1)$$

Микротвердость никелевых покрытий толщиной не менее 25 мкм измеряли на образцах-свидетелях с помощью микротвердомера ПМТ-3М при

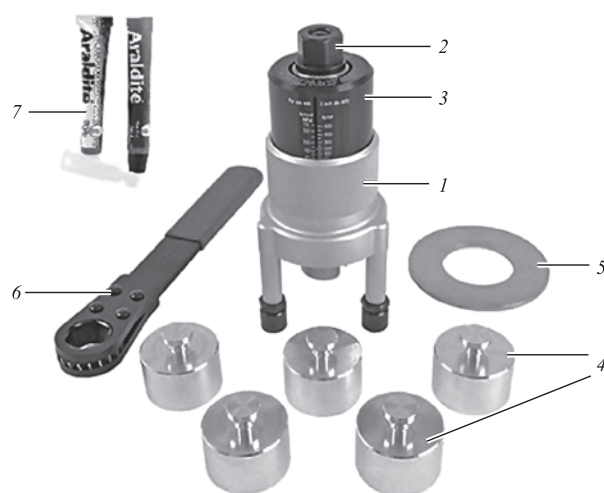


Рис. 1. Внешний вид и составные части адгезиметра Elcometer 106:

1 — захват адгезиметра; 2 — гайка, с помощью которой прикладывается усилие; 3 — шкала с индикатором; 4 — упоры (грибки); 5 — базовое поддерживающее кольцо; 6 — храповый гаечный ключ; 7 — эпоксидный адгезив

нагрузке 0,49 Н по ГОСТ 9450. Перед замером микротвердости была выполнена ручная полировка никелевого покрытия войлочным кругом.

Адгезию покрытия определяли методом отрыва с помощью портативного механического адгезиметра Elcometer 106 (рис. 1). Для обеспечения прочности склеивания тестовой поверхности покрытия и упоров (грибков) было проведено химическое травление никелевого покрытия в концентрированной азотной кислоте (плотность 1,41 г/см³) в течение 5 с, использовали эпоксидный клей ВК-27, время сушки — 24 ч. После завершения испытания регистрировалось значение усилия отрыва по положению перемещающегося индикатора на шкале. Индикатор на шкале показывает числовое значение адгезии, выраженное в единицах силы, требуемой для отрыва упора, на единицу площади.

Испытания на относительную эрозионную стойкость образцов из угле- и стеклопластика с никелевым покрытием проводили на лабораторной установке, подключенной к камере для пескоструйной обработки. Внешний вид лабораторной установки эрозионного износа представлен на рис. 2. Испытуемый образец размером 25 × 25 мм помещали на предметный столик в специальную рамку, порцию корундового песка дисперсностью 125...150 мкм (F100) засыпали в пластиковый цилиндр. Параметры испытания: угол воздействия пылевоздушного потока 20° (касательное обтекание), давление воздуха 0,1 МПа, время испытания 60 с, расход абразива 70 г/мин. Испытания считаются успешно завершенными, если на покрытии наблюдается только эрозионный износ покрытия без нарушения его сплошности. При появлении сколов на покрытии



Рис. 2. Лабораторная установка эрозионного износа ЭИ-01

или сдува части покрытия на поверхности образца испытания должны быть прекращены.

Эрозионный износ материала подложки и покрытия (потеря массы) определяли взвешиванием массы образцов на аналитических весах Vibra HTR-220CE до и после испытаний (Δm). Относительную эрозионную стойкость образцов с никелевым покрытием определяли как отношение износа покрытия к износу материала основы по формуле

$$N = \Delta m_{Ni} / \Delta m_{ПКМ}. \quad (2)$$

Эрозионную стойкость подложки принимали за единицу.

По результатам взвешивания образцов до и после испытаний на эрозионное изнашивание определялась также скорость эрозионного разрушения v , кг/(м²·с), как отношение потери массы, приходящейся на единицу площади поверхности, за единицу времени по формуле [14]

$$v = \frac{\Delta m}{S\tau} = \frac{\Delta m}{13,5 \cdot 10^{-3}}, \quad (3)$$

где Δm — потеря массы покрытия/подложки;

S — площадь поверхности образца, подвергшаяся эрозионному износу, $S = 2,25 \cdot 10^{-4}$ м²;

τ — время воздействия абразивного потока на образец, равное 60 с.

Результаты исследований и их обсуждение

Технологический цикл никелирования образцов из ПКМ состоит из трех основных этапов: подготовка образцов под осаждение электропроводного

слоя, химическое осаждение электропроводного слоя (химическое меднение) и, собственно, сам процесс электрохимического никелирования. Для обеспечения адгезионной прочности покрытий провели пескоструйную обработку поверхности стекло- и углепластика корундовым песком F100. Химическое меднение выполнили с применением палладиевой активации. Описание всех операций процесса никелирования стекло- и углепластика приведено в ранее опубликованной работе [15], в которой детально рассматриваются особенности химико-гальванической металлизации ПКМ.

Внешний вид образцов из угле- и стеклопластика с никелевым покрытием представлен на рис. 3 (см. обложку).

В зависимости от назначения процесса металлизации ПКМ толщина металлических покрытий может варьироваться от 8...10 мкм (молниезащита и отвод статического электричества) до 15...20 мкм (эрозионная стойкость). Исходя из целевой установки данной работы, на образцы из стекло- и углепластика были нанесены никелевые покрытия толщиной 17...20 мкм, толщина медного подслоя составила 0,5...1,0 мкм.

Режимы никелирования в электролите Уоттса и сульфатном электролите никелирования: плотность тока 30...50 мА/см²; температура электролита 30...50 °С; рН = 3,5...5,5; продолжительность никелирования 30 мин.

Металлографическим способом определена толщина осаждаемого на угле- и стеклопластик никелевого покрытия (рис. 4) и рассчитана скорость его осаждения по формуле (1). Установлено, что скорость осаждения никелевого покрытия не зависит от вида ПКМ и составляет 0,6...0,7 мкм/мин.

Основной физико-механической характеристикой, определяющей возможность применения любого металлического покрытия, является прочность сцепления его с основой. Известно, что прочность сцепления (адгезия) металлических покрытий с пластмассой значительно уступает прочности сцепления гальванических покрытий с металлической подложкой и колеблется в очень широких пределах — от 1,5 до 300 МПа [16, 17].

В табл. 1 приведены данные по количественной оценке адгезии к угле- и стеклопластику никелевого покрытия, полученного из стандартного и сульфатного электролитов. Контроль прочности сцепления проводили методом отрыва с использованием механического адгезиметра Elcometer 106.

Значения прочности сцепления никелевого покрытия, осажденного из стандартного электролита Уоттса, полностью согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе [15]. Исходя из значений прочности сцепления, представленных в таблице, для проведения дальнейших исследований был выбран стандартный электролит никелирования.

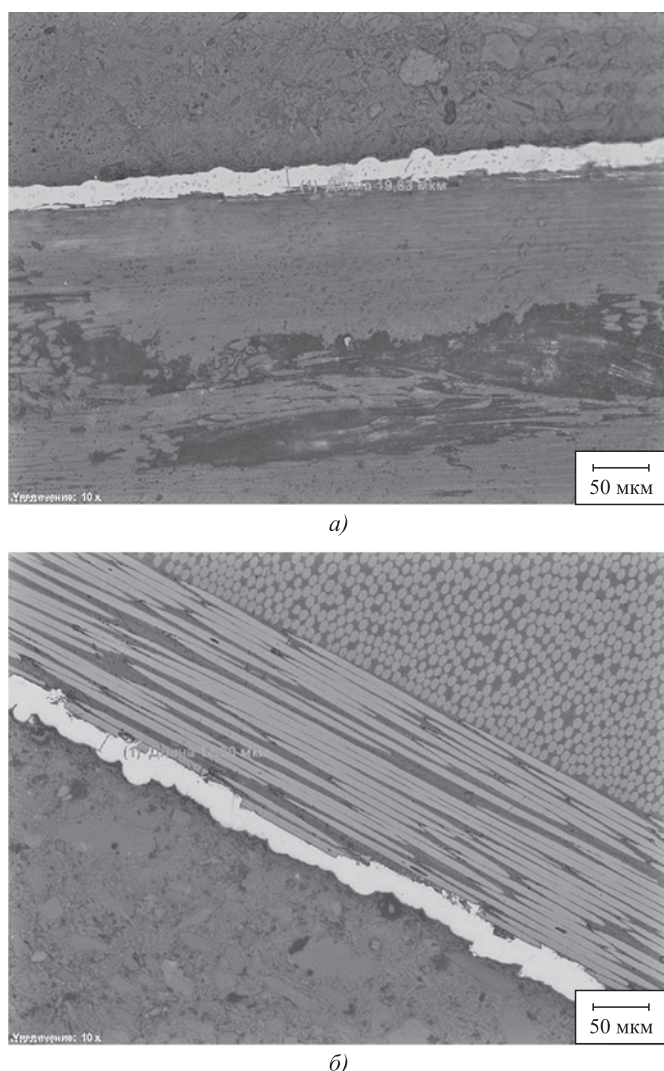


Рис. 4. Металлографическое исследование никелевого покрытия:

a — на углепластике; *б* — на стеклопластике

Микротвердость никелевого покрытия, осажденного в стандартном электролите, составила 5,2...5,6 ГПа, измерение проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н.

Если ориентироваться на литературные данные по адгезии применительно к пластмассам [16, 17],

Таблица 1

Прочность сцепления никелевого покрытия к ПКМ после обработки образцов плазмой атмосферного давления

Материал подложки	Вид электролита никелирования	Прочность сцепления, МПа
Углепластик	Стандартный	2,0
	Сульфаматный	1,6
Стеклопластик	Стандартный	2,5
	Сульфаматный	2,1

то видно, что полученные показатели прочности сцепления являются относительно невысокими и необходимо искать пути повышения адгезионной прочности никелевого покрытия к угле- и стеклопластику.

Как и в случае с металлами, прочность сцепления покрытия с неметаллическим материалом зависит от природы материала основы, толщины покрытия и используемого метода оценки адгезии, но решающим фактором остается предварительная подготовка поверхности подложки [18, 19]. Поэтому в целях повышения прочности сцепления никелевого покрытия к ПКМ дополнительно была проведена плазменная обработка поверхности образцов из угле- и стеклопластика с использованием генератора плазмы атмосферного давления Monojet Standart.

Особый интерес плазменные технологии представляют для полимеров в связи с их низкой поверхностной энергией и, как следствие, плохой способностью соединяться с другими материалами. При плазмохимической обработке изменениям подвергаются только поверхность твердого материала и тонкий приповерхностный слой, толщина которого колеблется от нескольких нанометров до нескольких микрометров [20].

Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей и существенно изменяющих ее энергетическое состояние. Состав и структура таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве плазмы используется кислород или воздух (как в нашем случае), то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные и т.п.) [21].

Плазменная обработка поверхности образцов из угле- и стеклопластика с использованием генератора плазмы атмосферного давления (ПАД) была выполнена перед операцией химического меднения. Разрыв между этими операциями не превышал 3 ч.

В табл. 2 представлены значения прочности сцепления никелевого покрытия с образцами из угле- и стеклопластика, одна поверхность которых была подвергнута дополнительной плазменной обработке, а другая — без плазменной обработки. Никелирование образцов проводилось в стандартном электролите в одну загрузку.

Как видно из данных таблицы, плазменная обработка поверхности образцов из стеклопластика

повышает прочность сцепления никелевого покрытия с основой, тогда как для углепластика, напротив, наблюдается даже некоторое снижение адгезии. По-видимому, после плазменной обработки гидрофильные свойства поверхности углепластика оказались недостаточными для обеспечения высокого поверхностного натяжения и, соответственно, смачиваемости поверхности. Анализ литературных источников в области плазменной обработки материалов позволяет предположить, что для обработки материалов с углеродными наполнителями более эффективными в применении могут быть установки плазменной обработки в области низкого давления [22]. Плазма низкого давления преобразовывает протравливаемый материал из твердого в газообразное агрегатное состояние, а вакуумный насос отсасывает газообразные продукты, заметный эффект "сухого" травления достигается путем длительной обработки и подбором технологических газов. В работе [23] указано, что с помощью плазменного травления можно уменьшить угол смачивания поверхности с 52 до 19°.

В ходе дальнейших исследований авторы планируют оптимизировать процесс плазменной обработки углепластика путем изменения режимных параметров модифицирования поверхности в плазме атмосферного давления при обязательном контроле краевого угла смачиваемости и свободной энергии поверхности [24].

На данном этапе для проведения испытаний ПКМ на эрозионную стойкость образцы из углепластика при никелировании не подвергались плазменной обработке, а образцы из стеклопластика прошли плазменную обработку.

В табл. 3 представлены результаты испытания образцов из стекло- и углепластика с никелевыми покрытиями и без покрытия на стойкость к эрозионному износу с помощью лабораторной установки ЭИ-01. Испытывали по три образца каждого материала. Следует отметить, что на сегодняшний день единой методики эрозионных испытаний авиационных материалов не существует, поэтому результаты, полученные на различных эрозионных установках, противоречивы и трудно сопоставимы [9].

При оценке общей картины эрозионного износа следует учитывать сложный процесс разрушения, зависящий от совокупности внешних факторов и физико-механических свойств испытуемого материала.

К внешним факторам эрозионного изнашивания относятся дисперсный и минералогический составы абразивной пыли, а также скорость и угол соударения материала с абразивными частицами. Так как в качестве абразивного материала был использован не кварцевый песок, а значительно превосходящий его по твердости электрокорунд с частицами осколочного типа, мы ограничились

Таблица 2

Прочность сцепления никелевого покрытия с угле- и стеклопластиковыми (метод отрыва)

Наименование ПКМ	Прочность сцепления (адгезия), МПа	
	без ПАД	с ПАД
Стеклопластик	2,0...2,5	3,5...4,0
Углепластик	1,8...2,3	1,6...2,0

Таблица 3

Результаты испытаний образцов на эрозионный износ

Материал	Потеря массы Δm , г	Среднее значение потери массы $\Delta m_{ср}$, г	Относительная эрозионная стойкость N	Скорость эрозионного разрушения v , кг/(м ² ·с)
Стеклопластик	0,0320	0,034	1*	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	0,0371			
	0,0322			
Стеклопластик с никелевым покрытием	0,0078	0,007	0,21	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	0,0060			
	0,0066			
Углепластик	0,0329	0,028	1*	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	0,0275			
	0,0249			
Углепластик с никелевым покрытием	0,0070	0,008	0,29	$5,9 \cdot 10^{-4}$
	0,0082			
	0,0075			
* Эрозионный износ основы принят за единицу.				

эрозионными испытаниями при касательном обтекании пылевоздушного потока (угол атаки 20°). Интенсивность разрушающего действия эрозионного потока на полимерные композиционные материалы изучены в работе [25]. Установлено, что при угле соударения 70...90° (лобовое воздействие) доминирующими становятся специфические формы повреждений ПКМ вследствие явлений микро-резания и микроразрыхления, особенно при воздействии частиц с острыми краями.

Как видно из данных таблицы, относительная эрозионная стойкость никелированных ПКМ составляет не более 0,3, при этом относительная эрозионная стойкость никелированного стеклопластика выше, чем никелированного углепластика, что определяется показателями износа подложки.

Интенсивность и характер разрушения поверхностного слоя ПКМ зависят от типа матрицы, а также от вида и формы волокна [14]. В нашем случае образцы из стекло- и углепластика изготовлены на одном связующем, т.е. интенсивность эрозионного разрушения зависит только от природы и структуры наполнителя. Механизм эрозионного изнашивания даже традиционных металлических материалов изучен недостаточно, а для полимерных композиционных материалов данные об этом механизме практически отсутствуют.

На рис. 5 (см. обложку) представлены фотографии образцов из стекло- и углепластика с никелевым покрытием до и после проведения испытаний на стойкость к эрозионному износу. Видно, что после испытаний наблюдается эрозионный износ покрытия без нарушения его сплошности, т.е. образцы успешно выдержали испытание на эрозионный износ по вышеуказанной методике.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что прочно сцепленное с основой электрохимическое никелевое покрытие толщиной 15...20 мкм и микротвердостью 5,2...5,6 ГПа повышает эрозионную стойкость угле- и стеклопластика в 3,4...4,8 раза.

Следует отметить, что электрохимическое никелирование угле- и стеклопластика предлагается как дополнительный способ эрозионной защиты конструкций из ПКМ в сочетании с нанесением систем специальных эрозионно-стойких лакокрасочных покрытий. Это особенно актуально для конструктивных элементов из ПКМ, выходящих на внешнюю поверхность летательных аппаратов, а также лопастей вертолетов и винтовентиляторных силовых установок [26].

Заключение

1. Обработка поверхности стеклопластика СТ-69Н плазмой атмосферного давления обеспечивает повышение прочности сцепления никелевого покрытия с основой в 1,6...1,75 раза.

2. Обработка поверхности углепластика КМУ-11-М2.200 плазмой атмосферного давления практически не оказывает влияния на прочность сцепления никелевого покрытия с основой.

3. Относительная эрозионная стойкость никелированных ПКМ составляет не более 0,3. Осаждение никелевого покрытия толщиной 15...20 мкм и микротвердостью 5,2...5,6 ГПа повышает эрозионную стойкость угле- и стеклопластика в 3,4...4,8 раза.

4. Никелирование деталей летательных аппаратов из стекло- и углепластика может быть рекомендовано как дополнительный способ защиты ПКМ от эрозионного износа наряду с применением эрозионно-стойких лакокрасочных покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Каблов Е.Н.** Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16—21.
2. **Каблов Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3—33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. **Каблов Е.Н.** Без новых материалов — нет будущего // Металлург. 2013. № 12. С. 4—8.
4. **Каблов Е.Н.** Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. № 4. С. 28—29.
5. **Гордеев А.Ф., Гордеева Р.В.** Технология газотермического напыления // Технология металлов. 2007. № 7. С. 48—53.
6. **Нелюб В.А.** Технологии металлизации углеродных тканей и свойства углепластиков на их основе // Технология металлов. 2018. № 3. С. 7—10.
7. **Рахметулина Л.А., Гоц И.Ю., Закирова С.М.** Влияние предварительной обработки поверхности углеродного волокна на скорость металлизации при химическом меднении с последующим электрохимическим осаждением на композитную основу // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 15. С. 145—148.
8. **Проведение испытаний на молниестойкость экспериментальных и конструктивно-подобных образцов, выполненных из углепластика, с молниезащитным покрытием / А.Г. Гуняева и др. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. № 7 (55). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-10-10.**
9. **Ерасов В.С., Котова Е.А.** Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3 (20). С. 30—36.
10. **Салахова Р.К., Тихообразов А.Б.** О возможности получения термостойкого открытопористого пеноникаля электрохимическим способом // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 4. С. 13—20.
11. **Капица М.** Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5. С. 22—25.
12. **Капица М.** Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 26—30.
13. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с.
14. **Износ и эрозионная стойкость композитных элементов авиационного двигателя в газоабразивном потоке / А.В. Зинин и др. // Известия вузов. Авиационная техника. 2019. № 4. С. 156—161.**
15. **Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика / Р.К. Салахова и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28. № 3. С. 13—21.**
16. **Мелашенко Н.Ф.** Гальванические покрытия диэлектриков: справочник. Мн.: Беларусь. 1987. 176 с.
17. **Ильин В.А.** Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение. 1977. 80 с.
18. **Терешков В., Григорьева Л., Фантгоф Ж.** Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 40—43.

19. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Получение положительного градиента микротвердости как способ повышения адгезии электролитических хромовых покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 3. Ст. 9. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-77-85.

20. Модифицирование поверхности и устойчивость поверхностных свойств полимеров при воздействии плазмы высокочастотного разряда / Ю.П. Юленец и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2020. № 9 (35). С. 18–20.

21. Гришанова И.А., Вакилова А.И. Влияние "холодной" плазмы на наноструктуру и свойства полимерных материалов // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 31–36.

22. Ананьева Е.С., Ананьин С.В. Влияние плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон на механизм разрушения углепластиков // Вестник ТГУ. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 1007–1009.

23. Abdul Wasy Zia, Yi-Qi Wang, Seunghun Lee. Effect of Physical and Chemical Plasma Etching on Surface Wettability of Carbon Fiber—Reinforced Polymer Composites for Bone Plate Applications // *Advances in Polymer Technology*, 2015. Vol. 34. No. 1. DOI 10.1002/adv.21480.

24. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе / А.А. Баранников и др. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 10. ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.

25. Effect of Differeht Parameters on Mechanical and Erosion Wear Behavior of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites / A. Gupta, et al. // *International Journal of Polymer Science*. August. 2011. P. 2–12.

26. Семенова Л.В., Козлова А.А. Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. № 4. Ст. 08 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.12.2020).

УДК 621.793.02

DOI: 10.36652/1813-1336-2021-17-5-227-231

С.И. Желонкина

(Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева)

E-mail: svetic_luch@mail.ru

Обзор современных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под нанесение металлопокрытий (часть 1)

Представлен обзор и сравнительная характеристика современных методов подготовки поверхностей различных марок алюминиевых сплавов для нанесения металлопокрытий. Некоторые виды подготовки поверхностей могут быть использованы для непосредственного осаждения покрытий. Особое внимание уделено технологиям создания оксидной пленки в качестве основы под гальванопокрытия.

Ключевые слова: оксидирование, анодирование, микродуговое оксидирование, МДО, магнетронное распыление, вакуумное напыление, химическое осаждение покрытия из паровой фазы, ионно-ассистируемое осаждение, ионно-стимулированное осаждение, физическое осаждение из паровой фазы, иммерсионная подготовка, цинкатная обработка, никелевое покрытие, медное покрытие, оксид алюминия, алюминий, алюминиевые сплавы.

Here is an overview and comparative characteristics of modern methods of surface preparation of various grades of aluminum alloys for the application of metal coatings. Moreover, some types of preparation can be used for direct metal deposition. Particular attention is paid to technologies for creating an oxide film as a basis for electroplating.

Keywords: oxidation, anodizing, MAO, micro-arc oxidation, CVD, chemical vapor deposition, PVD, physical vapor deposition, IBAD, ion beam assisted deposition, magnetron sputtering, vacuum deposition, immersion preparation, zincate pretreatment, nickel plating, copper plating, aluminum oxide, aluminum, aluminum alloys.

Введение

На сегодняшний день алюминий является одним из главных конструкционных материалов, он широко используется в сфере строительства, энергетики, машиностроения и других отраслях в виде различных сплавов. При этом номенклатура алюминиевых сплавов, уже представленная широким многообразием, имеет тенденцию к росту числа марок согласно ГОСТ 4784—2019. Около трети про-

изводимого в мире металла используется под нанесение различных покрытий. Чаще всего непосредственно на алюминий и его сплавы требуется наносить медное и никелевое покрытия в качестве финишных или подслоя. Однако существующие процессы нанесения таких покрытий на алюминиевые сплавы крайне чувствительны к составу самого покрываемого сплава, поэтому при их осаждении требуется тщательная подготовка поверхности для обеспечения высокой адгезии к основе.

В обзоре не рассматриваются естественные подготовительные операции алюминиевой поверхности, такие как обезжиривание, электрохимическое или химическое травление, осветление [1], а также иногда проводимые электрополировка и лазерная обработка, используемая для создания точно упорядоченной структуры оксида.

О том, что тема подготовки алюминиевой поверхности является популярной на данный момент, свидетельствует большое количество опубликованных работ. В частности, совсем недавно вышла в свет статья Г. Байокко, Г. Рубино, Н. Уччарделло [2], в которой проведено сравнение нескольких способов подготовки алюминиевых поверхностей и влияние этой подготовки на структуру зерен медного покрытия. В их исследовании выявлена зависимость размера зерен на адгезию с алюминиевой основой, при этом чем крупнее было зерно, тем хуже адгезия. С другой стороны, размер частиц металла, в частности меди, существенно зависит от состава и пористости подложки [3].

Наиболее близкими к обсуждаемой теме являются обзоры 1989 г., выполненные В.М. Климаковым, З.П. Каушпедасом, А.С. Тиминским [1], и 1991 г. Ю.Я. Лукомского с соавторами [4], в которых были рассмотрены направления развития технологии нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы. В их работах основное внимание уделено иммерсионному методу осаждения покрытий, также были затронуты технологии электроосаждения металлов на предварительно оксидированный алюминий и непосредственного нанесения гальванических покрытий. На тот период времени данные технологические процессы не были широко применимы на производстве.

В настоящее время методам оксидирования, в особенности электрохимическим путем, уделяется особое внимание. Это подтверждается появлением все большего количества работ по этой теме. Особенно хочется отметить книгу В.Д. Скопинцева [5] и вышедшую при его участии с Л.Н. Марголиным и В.В. Фарафоновым обзорную статью [6], посвященную развитию технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов, а также книгу Р.А. Мирзоева и А.Д. Давыдова [7], в которой, на мой взгляд, удачно представлена информация про закономерности формирования оксида на алюминиевых сплавах. Отдельно стоит упомянуть работы, посвященные действию легирующих компонентов и возможности образования дефектов, — это обзорная статья ВИАМ [8] и довольно широко обсуждаемая в мире книга Дж.М. Рунге [9]. Для понимания процессов управления структурой оксида информативна обзорная статья И.А. Токаревой и Б.И. Байрачного [10], посвященная созданию упорядоченных оксидных слоев на вентильных металлах, в том числе и на алюминии.

Цель работы — обобщение современных сведений, касающихся разнообразия методов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под нанесение различных металлопокрытий, включая не только химические и электрохимические группы методов, но и физические.

В обзоре использованы *следующие сокращения*: CVD (Chemical Vapor Deposition) — химическое осаждение покрытия из паровой фазы.

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) — ионно-ассистируемое или ионно-стимулированное осаждение.

PVD (Physical Vapor Deposition) — физическое осаждение из паровой фазы.

МДО — микродуговое оксидирование.

Иммерсионная подготовка

Сущность данного метода состоит в том, чтобы активировать алюминиевую поверхность при погружении в специальный раствор и осадить из него более электроположительный металл на обрабатываемую деталь. Определяющим фактором при выборе металла для получения промежуточного подслоя является разность потенциалов между металлом основы и промежуточным покрытием. Меньшая разность потенциалов позволяет получать более плотную и качественную пленку контактно осажденного металла. В целях сближения потенциалов алюминия и контактно осаждаемого металла последний заключают в подходящий комплекс. Для формирования на поверхности алюминия компактной пленки могут быть использованы Zn, Ni, Fe, Cu, Sn, Cd.

Частным случаем иммерсионной подготовки является *цинкатная обработка*. Следует отметить, что цинкатная обработка является давней и широко принятой предварительной обработкой алюминиевых сплавов перед электроосаждением гальванопокрытий. Для контактного осаждения Zn преимущественно используют щелочные растворы, содержащие свободную щелочь и ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [4].

В 1980-х годах в производственной практике нашла широкое применение двойная цинкатная обработка [11], что объяснялось необходимостью устранения неравномерности толщины Zn. Первичная обработка составляет 30...60 с, вторичная — 10...15 с. Промежуточное снятие первично осажденного Zn проводят в HNO_3 с концентрацией 450...470 г/л [12].

Механизм активирования алюминиевой поверхности с последующим контактным осаждением описан в работах [4, 12].

По-прежнему ведутся исследовательские работы по улучшению состава и режимов работы ванны цинкатной обработки, но в большинстве своем эти растворы являются коммерческой тайной. В частности, согласно работе [13] использование однократной цинкатной обработки в щелочном растворе, со-

держателем железа, позволяет осадить последующее никелевое покрытие на сплав JIS A1050 (российские аналоги АД0Е, АД0, А5) с адгезией, определенной по методу скретч-теста, 125 Н, в то же время при стандартной двукратной цинкатной обработке этот показатель намного ниже — 36 Н, а при трехкратной обработке — 39 Н. В работе [14] проверяли качество сцепления осажденного никелевого покрытия на сплаве AA7075 (российские аналоги В95, 1450), при этом величина адгезии покрытия после двукратной цинкатной обработки составила 84,5 Н.

Есть и работы в направлении мониторинга процесса цинкатной обработки. Так, в работе [11] предлагается проведение контроля электродного потенциала в зависимости от времени осаждения для отслеживания процесса осаждения *in situ* в ваннах цинкатной обработки и никелирования.

Достоинства цинкатной обработки:

1. В результате взаимной диффузии тонкий цинковый подслоя полностью растворяется в поверхностном слое алюминия, поэтому качество сцепления металлических покрытий с алюминием с течением времени улучшается.

2. Невысокая стоимость [15].

3. Достаточное сцепление цинкатного слоя с основой из алюминия и его сплавов [15]. Подходит для гальванических покрытий, используемых в легких и средних условиях эксплуатации [16].

Недостатки цинкатной обработки:

1. Большое количество технологических операций.

2. Скорость контактного восстановления цинка настолько велика, что продолжительность цинкатной обработки составляет всего несколько секунд. Проведение таких кратковременных технологических операций на подвесочных автоматических линиях технически осуществить трудно [12].

3. Необходимость проведения многократных и тщательных промывок вследствие использования растворов с высокой концентрацией щелочи для цинкатной обработки и концентрированных растворов HNO_3 для снятия первичного слоя контактного цинка.

4. Процесс не является достаточно стабильным. Требуется соблюдение точных концентраций компонентов электролитов и временного режима [16].

5. В такой технологии предусматривается проведение длительной термообработки, обеспечивающей увеличение прочности сцепления за счет образования диффузионного слоя на границе металл—покрытие. В качестве оптимальных условий термообработки для осажденных гальванопокрытий на алюминий рекомендуют поддерживать температуру 200...230 °С в течение не менее 30 мин [17]. Проведение термообработки значительно удлиняет технологический процесс и мешает полной автоматизации процесса осаждения многослойных покрытий.

Активирование поверхности в растворах, содержащих ионы металлов, по своей сути, можно считать одним из случаев иммерсионной обработки. Алюминиевые детали после стандартной предварительной подготовки погружают в кислый раствор, в котором происходит растворение оксидной пленки и одновременное контактное осаждение металла в виде отдельных глобул. В результате эти глобулы выступают в качестве центров кристаллизации для последующих процессов осаждения гальванопокрытий.

В ГОСТ 9.305—84 представлен раствор, г/л: 20...45 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1420...1450 H_3PO_4 ; $t = 50...60$ °С, продолжительность 0,2...0,5 мин. Модификации этого раствора работают при комнатной температуре, имеют в своем составе меньшее количество H_3PO_4 до 500 г/л, наравне с $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ используют комбинацию $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с NaCl , соответственно, 50 и 30 г/л, а также могут содержать в своем составе добавку уротропина до 0,2 г/л [18, 19]. В работе Т.Ф. Юдиной, С.С. Симуновой и Г.М. Строгой [19] отмечено, что такой раствор позволяет активировать поверхность сплавов АМг, АМц и Д16, при этом последующее осажденное химическое никелевое покрытие обладает хорошей адгезией к подложке и увеличенной коррозионной стойкостью по сравнению с покрытием при цинкатной обработке.

Существенный недостаток всех методов иммерсионной подготовки, включая и контактное осаждение никеля — зависимость качества покрытий от состава и свойств покрываемого алюминиевого сплава [20]. Поэтому при осаждении пленок на различные сплавы алюминия в ряде случаев приходится менять состав растворов, режимы, а иногда и способ подготовки поверхности [4].

Минимизировать действие этой зависимости можно комбинированием нескольких методов подготовки алюминиевой поверхности. В результате совместной работы с В.В. Рогожиным и Т.И. Девяткиной [21, 22] разработана технология электроосаждения никелевого покрытия на анодированные алюминиевые сплавы (В95пЧУМ, АМцН2, АД1М, Д16АТ, АМг6БМ), где для облегчения осаждения никеля использовали представленный хлоридно-фосфатный раствор в целях создания предварительных центров кристаллизации никеля на оксидной поверхности.

2. Методы формирования оксидных пленок

На алюминиевой поверхности можно специально сформировать оксидную пленку с помощью ряда высокотемпературных методов, электрохимическим и химическим способами. При этом можно получить пленку барьерного типа и пористую. Но именно последний тип является наиболее предпочтительным для осаждения гальванопокрытий, так

как отсутствие пор может привести к непрокрыванию поверхности основы финишными слоями.

Методы термообработок, к которым относятся лазерное [23–25] и термовоздушное оксидирование [26–29], маловероятно использовать для осаждения металлопокрытий, так как в процессе формируется беспористая оксидная пленка толщиной до 100 мкм [26].

CVD-методом также можно формировать тонкие слои Al_2O_3 — до 4 мкм, а применяя ускорители роста возможно увеличение толщины слоя до 8...10 мкм, но получаемая оксидная пленка плотная, беспористая [30, 31], что неприемлемо для последующего осаждения гальванопокрытия.

IBAD-метод также неприемлем для оксидирования поверхности алюминиевых сплавов для последующего осаждения металлопокрытия из-за плотной беспористой структуры.

Химическое оксидирование

Химическое оксидирование — простой и дешевый способ химической обработки алюминиевой поверхности в окислительных средах для формирования пассивных слоев [32, 33]. Существует большое количество рецептур растворов, которые основаны на присутствии в их составе CrO_3 или $K_4[Fe(CN)_6]$ [34]. В качестве окислителя применяют $(NH_4)_2S_2O_8$ [35].

Пленки, полученные при химическом оксидировании, имеют незначительную толщину (2...3 мкм), что для последующего осаждения гальванопокрытий не является критичным. Правда, необходимо учесть, что такие пленки непрочны, разрушаются под действием горячей воды и горячего воздуха, поэтому стоит избегать применения электролитов для последующего осаждения металлопокрытий, предполагающих высокотемпературный режим работы.

Химически сформированные пленки на алюминии можно использовать под нанесение гальванопокрытий. В недавно опубликованной работе [36] рассмотрена возможность использования химически сформированных оксидных пленок как основы для электроосаждения меди из сернокислого электролита меднения. Однако в процессе исследования не было выявлено такого раствора, который позволил бы осадить на различные алюминиевые сплавы качественное медное покрытие. Следует отметить, что качественная адгезия, установленная с помощью испытания высокотемпературным нагревом согласно ГОСТ 9.302—88, получена на алюминиевых пластинах из сплава АД1М после химической обработки в растворе, г/л: 6 Na_2SiF_6 ; 100 H_3PO_4 ; 40 Д16АТ в $(NH_4)_2S_2O_8$; 7 АМцН₂ в CrO_3 ; 17 NaF; 4 $K_4Fe(CN)_6$; 5 HNO_3 ; 4 H_3BO_3 .

Главными достоинствами химического оксидирования является то, что этот метод не требует электрооборудования, и трудоемкость его намного меньше, чем, например, при анодировании. Но этот

метод не обеспечивает унификацию алюминиевой поверхности, а в процессе работы с растворами химического оксидирования необходимо учитывать их ограниченный ресурс (в 100 мл раствора обрабатывается 12 дм² поверхности деталей) [18].

Процесс совмещенного оксидирования и осаждение металлопокрытий

Этот процесс применяется для осаждения никеля, и его осуществляют в электролитах непосредственного нанесения никелевого покрытия на алюминиевые детали, содержащие $S_2O_8^{2-}$. Естественная пассивная пленка в таких электролитах модифицируется не сразу, поэтому рекомендуется проводить предварительную выдержку деталей в гальванической ванне без тока в течение 1...2 мин.

В работе [20] предлагается для простых алюминиевых деталей использовать усовершенствованный сернокислый электролит для непосредственного никелирования алюминия, содержащий добавку глицерина. В отличие от известного электролита непосредственного никелирования алюминия с добавкой $K_2S_2O_8$, электролит не чувствителен к перегреву и позволяет получать качественные покрытия на сплавах А7М, АМц, АМг, Д16, АЛ9, В95 при температуре 50...60 °С и плотности тока 0,3...7,0 А/дм². Рассеивающая и кроющая способности электролита несколько выше, чем в растворе с $K_2S_2O_8$. Для деталей сложного профиля авторы рекомендуют использовать более дорогой сульфатный электролит, который позволяет получать пластичные осадки никеля также непосредственно на алюминии и его сплавах.

Главными достоинствами этого метода являются его простота и универсальность. Качество получаемых покрытий практически не зависит от состава покрываемых сплавов. Метод хорошо зарекомендовал себя в производственных условиях при нанесении покрытий на устройства сверхвысоких частот из алюминия и его сплавов [20].

Для осаждения медного покрытия непосредственно на предварительно обезжиренную алюминиевую поверхность широко применяют пирофосфатный электролит. В работе [37] в его состав вводили золь и ультрадисперсный порошок SnO_2 —Si для электрохимического осаждения покрытий на алюминий. Авторами были найдены условия получения мелкозернистых покрытий с хорошей адгезией к алюминиевой подложке.

Недостатки метода:

1. Отсутствует информация о применении марок алюминиевых сплавов, которые изначально на этапе производства сырья подвергали дополнительным обработкам, таким как отжиг, плакировка или нагартовка. Такого рода обработки изменяют поверхностный слой детали, что скажется на дальнейшем процессе осаждения металлопокрытий.

2. Возможны проблемы при осаждении никелевого покрытия на сложнопрофильные алюминиевые детали.

3. Так же, как и при цинкатной обработке, необходимо проводить термообработку при температуре 220 °С в течение 0,5...1,0 ч.

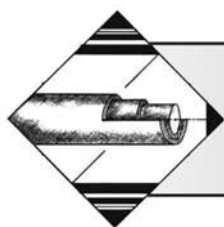
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Климаков В.М., Каушпедас З.П., Тиминкас А.С.** Технология подготовки поверхности и нанесения электрохимических покрытий на алюминий и его сплавы: Обзор // М.: ЦНИИИТИКПК, 1989. С. 32.
2. **Vaiocco G., Rubino G., Ucciardello N.** Pretreatments effects on mechanical and morphological features of copper coatings // *Surface and interface*. 2020. Vol. 20. No. 100625.
3. **Фадаян А.Р., Зажогин А.П.** Исследования процессов образования наночастиц и фракталов на поверхности оксидированного алюминия при лазерном напылении тонких пленок меди сдвоенными лазерными импульсами // *Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины*. 2011. № 6 (69). С. 149—152.
4. **Electrolytic** deposition of metals on aluminium and its alloys / Yu.Ya. Lukomskii, G.M. Priyatkin, T.V. Mulina et al. // *Russian Chemical Reviews*. 1991. Vol. 60. No. 5. P. 539—554.
5. **Скопинцев В.Д.** Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, 2015. 119 с.
6. **Скопинцев В.Д., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В.** Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27. № 2. С. 9—22.
7. **Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д.** Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. СПб.: Лань. 2016. С. 384.
8. **Дуюнова В.А., Козлов И.А., Оглодков М.С., Козлова А.А.** Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 8 (80). С. 79—89.
9. **Runge J.M.** The Metallurgy of Anodizing Aluminum. Connecting science to practice // Springer International Publishing AG, 2018. 473 p.
10. **Токарева И.А., Байрачный Б.И.** Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентиляльных металлах — задачи и возможности // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Т. 15. № 4. С. 713—740.
11. **Monitoring** of zincate pre-treatment of aluminium prior to electroless nickel plating / S. Court, C. Kerr, C. Ponce de León et al. // *Transactions of the IMF*. 2017. Vol. 95. No. 2. P. 97—105.
12. **Кудрявцев В.Н., Мамаев В.И., Харламов В.И., Скопинцев В.Д.** // *Гальванотехника и подготовка поверхности*. 2012. Т. 20. № 3. С. 22—25.
13. **Effect** of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Nickel-Phosphorus Coating for Commercial Pure Aluminum / K. Murakami, M. Hino, M. Hiramatsu et al. // *Materials Transactions*. 2006. Vol. 47. No. 10. P. 2518—2523.
14. **Othman I.S., Starink M.J., Wang S.C.** Impact of single and double zincating treatment on adhesion of electrodeposited nickel coating on aluminium alloy 7075 // *Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018. Vol. 12. No. 1 (3). P. 179—192.
15. **Гамбург Ю.Д.** Гальванические покрытия. Москва: Техносфера 2006. С. 213.
16. **Анодное оксидирование** алюминия и его сплавов для получения качественных гальванических покрытий / Т.И. Девяткина, М.М. Спасская, А.Н. Москвичев и др.

// *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. № 4—1. С. 109—114.

17. **Лайнер В.И.** Защитные покрытия металлов. М.: *Металлургия*, 1974. 559 с.
18. **Попилов Л.Я.** Советы заводскому технологу: справочное пособие. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
19. **Юдина Т.Ф., Симунова С.С., Строгая Г.М.** Поверхностная модификация алюминиевых сплавов перед химическим никелированием // *Радиопромышленность*. 1996. № 4. С. 43—45.
20. **Симунова С.С., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф.** Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминиевых изделиях радиотехнической и электронной промышленности // *Мир гальваники*. 2008. № 4 (08). С. 8—10.
21. **Пат. 2661695 РФ.** Способ нанесения никелевых покрытий на алюминиевые сплавы / Т.И. Девяткина, С.И. Лучнева, А.Е. Борисова и др. Оpubл. 19.07.2018. Бюл. № 20.
22. **Нанесение** защитно-декоративных покрытий на алюминиевые сплавы / Т.И. Девяткина, С.И. Лучнева, А.Е. Борисова и др. // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 7. С. 861—868.
23. **Safonov A.N.** Basic directions of effective use of laser equipment for heat treatment of alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. 1997. Vol. 39. No. 7—8. P. 275—279.
24. **Vreeling J.A., Ocelik V., T Pei Y., Van Agterveld D.T.L., De Hosson J. Th. M.** Laser melt injection in aluminum alloys: on the role of the oxide skin // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. No. 17. P. 4225—4233.
25. **Effect** of laser ablation surface treatment on performance of adhesive-bonded aluminum alloys / Y. Wu, J. Lin, B.E. Carlson et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 304. P. 340—347.
26. **Пат. 2218425 РФ.** Способ создания упрочненного поверхностного слоя на деталях из металлических сплавов и композиционных материалов / Б.А. Чудинов. Оpubл. 10.12.2003.
27. **Tolpygo V.K., Clarke D.R.** Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cycling oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 163—164. P. 81—86.
28. **National research council.** Coatings for high-temperature structural materials: trends and opportunities. Washington, DC: National Academy Press, 1996. 102 p.
29. **Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W.** Mechanism controlling the durability of thermal barrier coatings // *Progress in Materials Science*. 2001. Vol. 46. P. 505—553.
30. **Barron A.R.** Chemical Vapor Deposition of Alumina // *Chemistry of Electronic Materials*. Houston, Texas: Rice University, 2011. P. 218—223.
31. **Чопра К., Дас С.** Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. С. 38—133.
32. **Денкер И.И., Кулешова И.Д.** Защита изделий из алюминия и его сплавов лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1985. С. 23—27.
33. **King R.G.** Surface treatment & finishing of aluminium. Oxford: Pergamon press, 1988. P. 41—46.
34. **Гриликс С.Я., Тихонов К.И.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. С. 288.
35. **Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. С. 424.
36. **Подготовка** поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий / Т.И. Девяткина, С.И. Лучнева, Е.Н. Васин и др. // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1323—1331.
37. **Насонова Д.И., Воробьева Т.Н., Позняк С.К.** Электрохимическое осаждение покрытий Cu—SnO₂ на алюминий // *Свиридовские чтения*. Минск: БГУ, 2013. С. 121—131.

(Продолжение следует)



ОБРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

УДК 621.762

DOI: 10.36652/1813-1336-2021-17-5-232-236

Е.В. Агеев, *д-р техн. наук*, **Е.В. Агеева**, *канд. техн. наук*, **А.А. Сыроев**
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)
E-mail: ageev_ev@mail.ru

Оценка износостойкости образцов, спеченных из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине*

Выполнен анализ характеристик износостойкости образцов, спеченных из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине на пути трения 500 м. Экспериментально установлено, что происходит частичный износ контртела и налипание продуктов изнашивания образца на контртело; ширина дорожки износа образца составляет 383,1...473,5 мкм, глубина профиля бороздки износа поверхности образца — 5 мкм; коэффициент трения поверхности образца — 0,228...0,826; интенсивность износа контртела из стали марки Stainless Steel AISI 420 и образца из спеченной стали 12X17 — 0,016 и 1,138 соответственно.

Ключевые слова: высокохромистые стали, электроэрозионное диспергирование, порошок, искровое плазменное спекание, спеченное изделие, износостойкость.

The analysis of the wear resistance characteristics of samples sintered from high-chromium electroerosive powders obtained in kerosene on a friction path of 500 m is performed. It was established experimentally that: there is a partial wear of the counterbody and the buildup of the products of wear of the sample on centralo; the magnitude of the wear track of the sample is 383,1 μm to 473,5 mm; the depth of the profile grooves of the wear surface of the sample is 5 microns; the coefficient of friction of the surface of the sample is from 0,228 to 0,826; the wear rate of the counterbody made of Stainless Steel AISI 420 and the sample made of sintered steel 12X17 are 0.016 and 1.138, respectively.

Keywords: high-chromium steels, electroerosive dispersion, powder, spark plasma sintering, sintered product, wear resistance.

Введение

Развитие современной техники предъявляет все более жесткие требования к материалам, работающим в условиях высоких давлений, скоростей, деформаций, агрессивных сред и т.д. Использование методов порошковой металлургии при создании новых материалов позволяет обеспечить оптимальное сочетание технологии получения, структурных и рабочих характеристик. При этом обеспечивается минимум потери металла, снижается себестоимость изделий. Среди материалов, получаемых методами порошковой

металлургии, большой интерес представляют используемые в машиностроении порошковые стали. Они обладают высокой прочностью (приближающейся к прочности изделий, изготовленных из проката или литьем) в сочетании с хорошей пластичностью, вязкостью, низкой склонностью к хрупкому разрушению [1—9].

Повышение свойств сталей, в том числе порошковых, достигается увеличением содержания углерода, пластическим деформированием, легированием, применением термической обработки, изменением микро- и субмикроструктуры мартенсита. Одновременно с разработкой порошков новых марок проводятся исследования по регулированию их гранулометрического состава, насыпной массы, сфероидизации частиц, повышению степени чистоты, а также изыскиваются

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90053.

пути снижения себестоимости как порошков, так и материалов и изделий из них [9–14].

В частности, коррозионно-стойкие стали обладают рядом весьма ценных свойств, благодаря которым их эффективно используют во многих областях промышленности. В настоящее время одной из основных проблем использования этих сталей является наличие в нем значительного количества дорогостоящего хрома. Данная проблема может быть решена измельчением их отходов и повторным использованием. Существующие промышленные технологии измельчения отличаются крупнотонажностью, высокими затратами энергии и экологическими проблемами. Одним из перспективных и промышленно неприменяемых способов измельчения любого электропроводного материала является электроэрозионный способ [15–18].

Для разработки технологий повторного использования электроэрозионных порошков и оценки эффективности их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Цель работы — исследование износостойкости образцов, спеченных из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине.

Методика проведения исследований

Для выполнения намеченных исследований в качестве диспергируемого материала были выбраны отходы стали 12Х17, которые скапливаются на предприятиях в большом объеме.

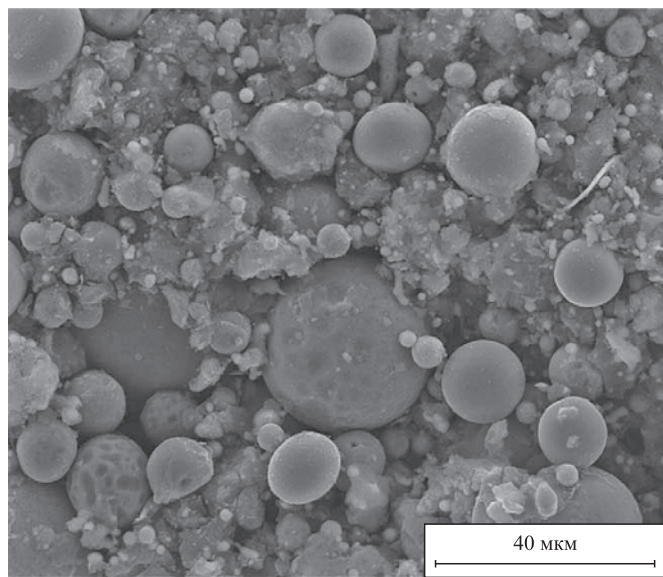


Рис. 1. Частицы порошка стали 12Х17

Отходы стали 12Х17 перерабатывали на установке электродиспергирования (Патент на изобретение 2449859 РФ). Процесс электродиспергирования проводили при следующих режимах: напряжение 100 В; частота следования импульсов 120 Гц; емкость 48 мкФ. В качестве рабочей жидкости применялся керосин осветительный.

В результате электродиспергирования стали 12Х17 были получены частицы порошка правильной сферической формы со средним диаметром 26,98 мкм (рис. 1).

Экспериментально было установлено, что основными элементами в порошке являются, %: 83,61 Fe, 13,75 Cr, 0,75 Mg, 0,7 Si, 0,5 Ni, 0,28 Mo, 0,23 Cu, 0,18 Ti, 0,10 C.

Спекание полученных порошков проводили с использованием системы искрового плазменного спекания SPS 25-10 Thermal Technology.

Механическую обработку спеченных образцов проводили на автоматическом высокоточном настольном отрезном станке Accutom-5 и шлифовально-полировальном станке LaboPol-5.

Микротвердость спеченных образцов определяли с помощью прибора Instron 402 MVD.

Металлографические исследования выполняли с помощью растрового электронного микроскопа NovaNanoSEM 450 и оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51, оснащенного системой автоматизированного анализа изображений SIMAGIS Photolab.

Шероховатость образцов исследовали на автоматизированном прецизионном контактном профилометре Surtronic 25.

Исследования износостойкости образцов, спеченных из электроэрозионных высокохромистых порошков, полученных в керосине, проводили на автоматизированной машине трения Tribometer, CSM Instruments, управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания "шарик–диск". Эти испытания позволяют использовать модель Герца, они соответствуют международным стандартам ASTM G99-959, DIN 50324 и могут быть использованы для оценки износостойкости образца и контртела.

Образец устанавливали в держателе, перпендикулярно к плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из стали Stainless Steel AISI 420 (HV = 8 ГПа). С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.

Подготовка к испытанию включала:

- а) три вида калибровки:
- калибровку скорости вращения мотора;
 - калибровку тангенциального смещения датчика;
 - калибровку радиуса.
- б) установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа Instrum X for Tribometer). Задавалась следующая необходимая для испытания информация:
- частота опроса датчика;
 - данные об окружающей среде (температура, влажность);
 - нагрузка, при которой будет проводиться испытание;
 - линейная скорость, см/с;
 - длина пробега в метрах или количество циклов;
 - информация о подложке (материал покрытия, материал подложки, вид предварительной очистки образца перед испытанием);
 - информация о контртеле (материал покрытия, материал контртела, вид предварительной очистки контртела перед испытанием, размер, геометрия).

Испытания проводили на воздухе при нагрузке 5 Н и линейной скорости 10 см/с, радиус кривизны износа составлял 5...9 мм, путь трения — 100, 200 и 500 м.

В результате проведенных испытаний оценивали износостойкость образца и статистического партнера (шарика) по формуле:

$$W = V/(PL), \quad (1)$$

где W — интенсивность износа, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
 V — объем удаленного материала, мм^3 ;
 P — нагрузка, Н;
 L — путь трения, м.

Определив диаметр износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 51, объем удаленного материала на шарике считали по следующей формуле:

$$V = \pi h^2 (r - (1/3)h), \quad (2)$$

где $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$;
 d — диаметр износа, мм;
 r — радиус шарика, мм;
 h — высота сегмента, мм.

Объем удаленного материала определяли по сечению дорожки износа на поверхности образца с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25 производ-

ства фирмы TaylorHobson. Объем удаленного материала образца определяли по формуле:

$$V = sl, \quad (3)$$

где l — длина окружности, мм;

s — площадь поперечного сечения дорожки износа, мм^2 .

Результаты исследований и их обсуждение

Оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после многократных проходов по исследуемой поверхности образца, полученное на пути трения 500 м с использованием микроскопа OLYMPUS GX51, представлено на рис. 2. Оптическое изображение пятна износа показало, что при использовании в качестве контртела (шарика) из стали марки StainlessSteel AISI 420 после многократных проходов по исследуемым поверхностям экспериментальных образцов на пути трения 500 м происходит частичный износ контртела и налипание продуктов изнашивания образца на контртело.

При контакте поверхности образцов с контртелом из стали StainlessSteel AISI 420, выступы (шероховатость) на поверхности образцов являются "ловушками" для карбидов хрома, задерживают их и происходит сглаживание твердых выступов и перенос материала образца на контртело. Электронное изображение дорожки износа образца после многократных проходов, полученное с использованием микроскопа NovaNanoSEM 450, представлено на рис. 3. Изображение показало, что при использовании в качестве контртела (шарика) из стали марки StainlessSteel AISI 420

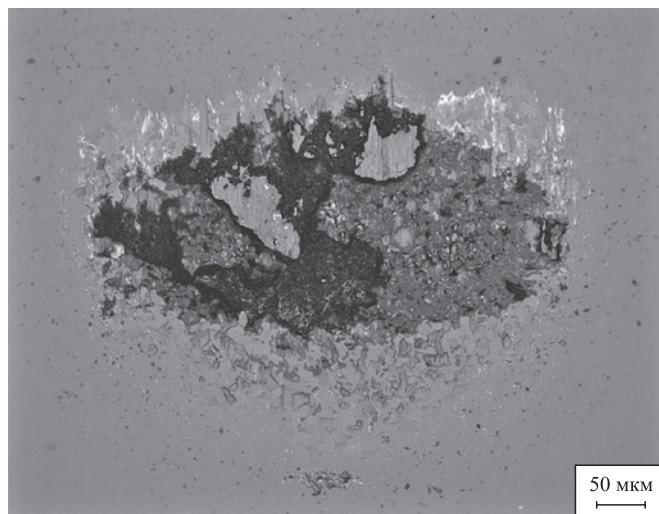


Рис. 2. Пятно износа контртела

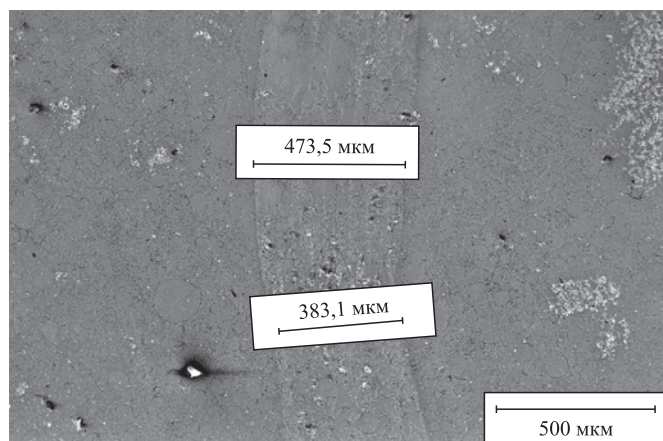


Рис. 3. Дорожка износа образца

Трибологические характеристики исследуемых образцов

Исследуемый параметр		Значение
Коэффициент трения μ	Начальный	0,228
	Минимальный	0,216
	Максимальный	0,826
	Среднее значение	0,756
	Среднее отклонение	0,029
Микротвердость, ГПа	Контртело	8,0
	Образец	6,262
Интенсивность износа $W \cdot 10^{-5}, \text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Контртело	0,016
	Образец	1,138

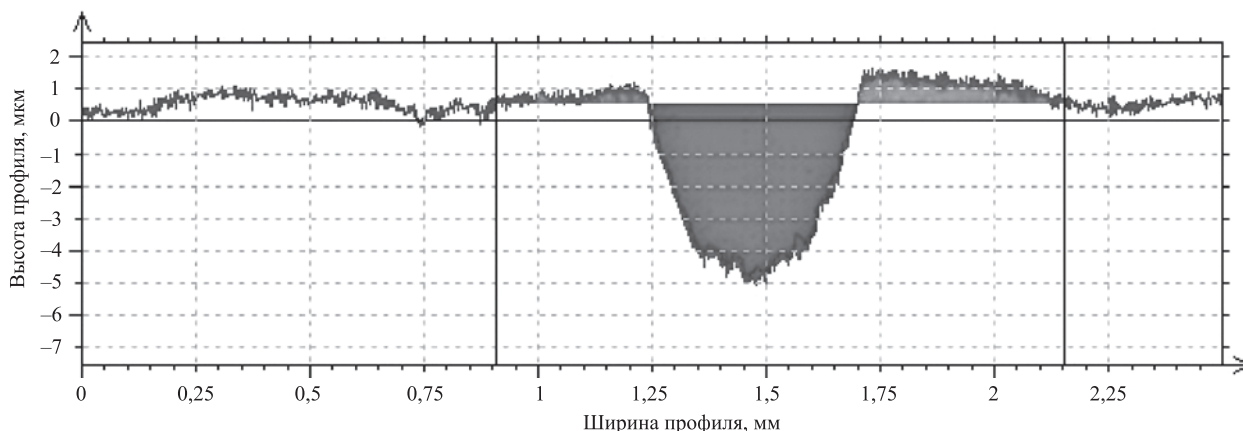


Рис. 4. Профиль бороздки износа поверхности образца

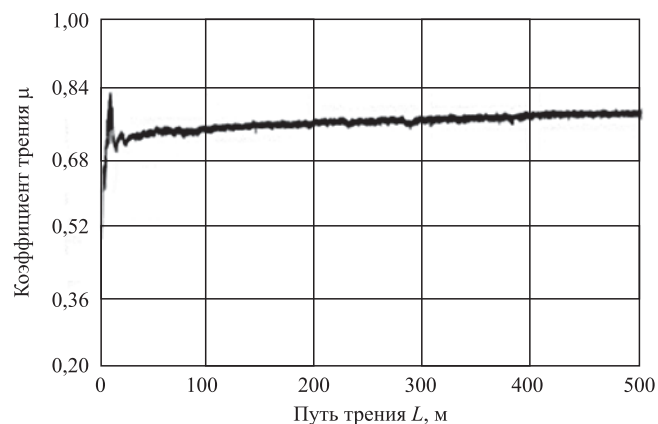


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения

после многократных проходов по исследуемой поверхности экспериментальных образцов на пути трения 500 м ширина дорожки составляет 383,1...473,5 мкм.

Профиль бороздки износа поверхности образца после многократных проходов, полученный с помощью автоматизированного прецизионного кон-

тактного профилометра Surtronic 25, представлен на рис. 4. Исследование профиля бороздки износа поверхности образца после многократных проходов показало, что его глубина на исследуемой поверхности экспериментальных образцов на пути трения 500 м составляет порядка 5 мкм.

Значения коэффициента трения, полученные при испытаниях, приведены на рис. 5. Исследование коэффициента трения поверхности образца после многократных проходов показало, что его значение на исследуемой поверхности экспериментальных образцов на пути трения 500 м составляет от 0,228 до 0,826.

Также отмечено, что при трибологических испытаниях образцов в первоначальный момент происходит скачок коэффициента трения. В данном случае это связано с высоким начальным значением параметра шероховатости ($Ra = 1,76 \text{ мкм}$), а износ характеризуется сглаживанием твердых выступов поверхности образца.

Трибологические характеристики исследуемых образцов, полученные при испытаниях, приведены в таблице. Исследование фактора износа

контртела из стали марки StainlessSteel AISI 420 при микротвердости 8,0 ГПа и образца из спеченной стали 12X17 при микротвердости 6,262 ГПа после многократных проходов показало, что его значение на пути трения 500 м составляет 0,016 и 1,138 соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Особенности** контактного взаимодействия на границе слоев горячештампованного порошкового биметалла типа "конструкционная сталь — быстрорежущая сталь" / Ю.Г. Дорофеев и др. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 3. С. 11—22.
2. **Структура** и свойства композита сталь 45 — порошковая сталь ASP2005, образованного энергией взрыва / И.П. Бородин и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 8 (674). С. 8—11.
3. **Выбор** легирующих элементов для улучшения обрабатываемости резанием порошковых конструктивных сталей / В.Г. Шишка и др. // Инженерный вестник Дона. 2018. № 4 (51). С. 11.
4. **Еремеева Ж.В., Ниткин Н.М., Шарипзянова Г.Х.** Особенности применения наноразмерных порошков углерода и хрома на процессы подготовки шихты и прессования порошковых сталей // Известия МГТУ МАМИ. 2011. № 2 (12). С. 123—127.
5. **Высоцкий Т.В., Высоцкий В.Т.** Технологические процессы изготовления механически легированных порошковых сталей и изделий из них // Вестник Белорусско-Российского университета. 2008. № 3 (20). С. 58—65.
6. **Термообработка** порошковых горячедеформированных сталей, легированных наноразмерным углеродом и хромом / В.И. Костиков и др. // Материаловедение. 2012. № 1. С. 51—55.
7. **Гиршов В.Л., Цеменко В.Н., Мазуров С.А.** Исследование влияния дефектов структуры на прочность порошковых быстрорежущих сталей // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2011. № 3 (130). С. 175—180.
8. **Структура** фуллеренсодержащих деформированных порошковых сталей / В.Н. Анциферов и др. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 3. С. 7а—11.
9. **Нарва В.К., Маранц А.В., Сентюрин Ж.А.** Изучение процесса лазерной наплавки порошковых смесей "сталь—карбид титана" на стальную подложку // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 4. С. 25—31.
10. **Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф.** Активирование процесса спекания порошковых углеродистых сталей // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 4. С. 32—37.
11. **Изучение** распада переохлажденного аустенита порошковых сталей новым цифровым магнитометром / В.Н. Анциферов и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 4 (598). С. 24—29.
12. **Богодухов С.И.** Упрочнение порошковых сталей с использованием скоростного нагрева // Машиностроитель. 1999. № 10. С. 38—40.
13. **Корнопольцев В.Н.** Интенсификация процессов борирования углеродистых сталей порошковыми смесями // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 2. С. 266—271.
14. **Влияние** химико-термической обработки на структуру и свойства низколегированных порошковых сталей / Ю.Г. Дорофеев и др. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2004. № 5. С. 37—40.
15. **Ageev E.V., Latypov R.A.** Fabrication and investigation of carbide billets from powders prepared by electroerosive dispersion of tungsten-containing wastes // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2014. Vol. 55. No. 6. P. 577—580.
16. **Elemental** composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy / R.A. Latypov et al. // Russian metallurgy (Metally). 2017. Vol. 2017. No. 12. P. 1083—1085.
17. **Properties of the coatings** fabricated by plasma-jet hard-facing by dispersed mechanical engineering wastes / R.A. Latypov et al. // Russian metallurgy (Metally). 2018. Vol. 2018. No. 6. P. 573—575.
18. **Агеев Е.В., Латыпов Р.А.** Получение и исследование заготовок твердого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 50—53.



Гас.М. Магомедов, д-р физ.-мат. наук, **Гус.М. Магомедов**, канд. физ.-мат. наук
(Дагестанский государственный педагогический университет, г. Махачкала),

И.В. Долбин, канд. хим. наук
(Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, г. Нальчик)
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Механизм усиления нанокompозитов полиуретан/графен

Для теоретического анализа механизма усиления нанокompозитов полиуретан/графен использована перколяционная модель усиления. Эта модель позволяет выяснить влияние основных факторов (уровня межфазной адгезии, содержания нанонаполнителя, межфазных областей) на степень усиления или модуль упругости рассматриваемых нанокompозитов. Показано, что основным армирующим элементом для этих нанокompозитов служит собственно нанонаполнитель (графен). При достижении критического содержания нанонаполнителя (~9 % мас.) происходит резкое увеличение модуля упругости нанокompозита. Такой же эффект повышения уровня межфазной адгезии дает полимерная матрица-нанонаполнитель, характеризующаяся переходом от совершенной адгезии к наноадгезии. Еще одним фактором является тип структуры нанонаполнителя в полимерной матрице (эсфолированная или интеркалированная). Предложенная модель является универсальной для всех нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, перколяция, степень усиления, модуль упругости, межфазная адгезия, структура.

The percolation model of reinforcement was used for the theoretical analysis of reinforcement mechanism for nanocomposites polyurethane/graphene. This model allows to elucidate influence of main factors (level of interfacial adhesion, nanofiller content, interfacial regions) on the degree of reinforcement or modulus of elasticity of the considered nanocomposites. It has been shown that for these nanocomposites actually nanofiller (graphene) serves as main reinforcing element. The sharp increasing of modulus of elasticity of nanocomposite occurs at achievement of critical content of nanofiller (~9 % mas.). The same effect of increasing the level of interfacial adhesion is obtained by a polymer matrix-nanofiller, characterized by a transition from perfect adhesion to nanoadhesion. The structure type of nanofiller in polymer matrix (exfoliated or intercalated one) in one more factor. The proposed model is universal one for all nanocomposites polymer/2D-nanofiller.

Keywords: nanocomposite, graphene, percolation, reinforcement degree, modulus of elasticity, interfacial adhesion, structure.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям нового класса полимерных композитов, где в качестве наполнителя используется графен [1-4]. Графен представляет собой двумерный (2D) лист атомной толщины, состоящий из sp^2 атомов углерода, выстроенных в пористую структуру [3]. Высокие модуль упругости (~1000 ГПа) и прочность (~85 ГПа) вместе с очень высокой степенью анизотропии (величина аспектного отношения листов графена достигает нескольких сотен) позволяют рассматривать графен в качестве наиболее перспективного наполнителя для полимеров. Кроме того, разработанные в по-

следнее время методики получения эсфолированных в полимерной матрице листов графена являются дополнительным доводом в пользу его применения в качестве наполнителя [4].

Авторы [4] использовали эсфолированный в жидкой фазе графен для изготовления композитов полиуретан/графен и получили очень высокие механические характеристики для этих материалов. Например, модуль упругости композитов полиуретан/графен при содержании наполнителя 55 % мас. увеличивается от ~10 МПа для исходного полиуретана (ПУ) до ~1500 МПа для композита. **Цель работы** — аналитическое исследование усиления ПУ графеном в рамках перколяционной модели [5, 6].

Эксперимент

Листы (хлопья) графена производства фирмы Sigma Aldridge диспергировали в диметилформамиде (ДМФ) при начальной концентрации 3 мг/мл и обрабатывали ультразвуком в ванне Branson MT-1510 в течение 150 ч. Эту дисперсию делили на четыре части, которые подвергали центрифугированию при 500 мин^{-1} в течение 22,5 и 45 мин и при 750 и 1000 мин^{-1} в течение 45 мин. После центрифугирования отстоявшийся слой дисперсии собирали. Однако после такой процедуры можно было получить дисперсии графена в ДМФ только с низкой концентрацией — не выше ~ 1 мг/мл. Поэтому авторы [4] предложили новую методику для получения суспензий графена с высокими концентрациями. Для этого отстоявшийся слой суспензии графена в ДМФ фильтровали через нейлоновые мембраны с размером пор 0,45 мкм (Sterlitech). Эти мембраны погружали в суспензию и обрабатывали ультразвуком в ванне Branson MT-1510 в течение 60 мин. При такой обработке графен стремится пройти через мембрану, после чего он становится повторно диспергированным в ДМФ, но уже при гораздо более высоких концентрациях (до 20 мг/мл), что позволяет получить композиты с высоким содержанием графена [4].

В качестве матричного полимера использовали ПУ фирмы Hydrosize марки U2-01 со средним размером гранул ~ 3 мкм. Раствор полимера был получен сушкой дисперсии ПУ в воде при 333 К в течение 72 ч и последующим растворением ПУ в ДМФ для получения раствора с концентрацией 50 мг/мл [4].

Затем раствор ПУ и суспензию графена в ДМФ смешивали для получения 10 дисперсий с концентрацией графена 0...90 % мас., после чего их обрабатывали ультразвуком в течение 4 ч для гомогенизации. Пленки композитов ПУ/графен получали капельным поливом суспензий на гладкую поверхность плоских кювет Teflon, после чего их сушили в вакуумной печи при 333 К в течение 12 ч и затем при этой же температуре в обычной печи в течение 72 ч. Толщина полученных пленок варьировалась в интервале 35...40 мкм [4].

Испытания на растяжение выполняли на приборе Zwick Roell с ячейкой нагрузки 100 Н при скорости ползуна 50 мм/мин [4].

Результаты исследований и их обсуждение

Авторы [7] предложили следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^a, \quad (1)$$

где E_n и E_m — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно;

c — постоянный коэффициент, равный 1,95 для интеркалированной органоглины и 2,95 — для эсфолированной;

φ_n — объемное содержание наполнителя;

b_α — безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерной матрицы-наполнителя;

a — перколяционный индекс.

Рассмотрим методы определения параметров, входящих в уравнение (1). Для используемого исходного ПУ равна $E_m = 10$ МПа [4]. Поскольку графен хорошо диспергирован и эсфолирован в полимерной матрице, то $c = 2,95$ [7]. Значение φ_n определено согласно формуле [8]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n — массовое содержание наполнителя;

ρ_n — плотность наполнителя, $\rho_n = 1600 \text{ кг/м}^3$ для графена.

Параметр b_α определен согласно следующему уравнению [9]:

$$b_\alpha = 0,309\varphi_{\text{разд}}^3, \quad (3)$$

где $\varphi_{\text{разд}}$ — доля поверхностей раздела в композитном материале, которую можно определить следующим образом [10]:

$$\varphi_{\text{разд}} = \frac{3l_{\text{мф}}}{d_{\text{гр}}}, \quad (4)$$

где $l_{\text{мф}}$ — толщина межфазного слоя;

$d_{\text{гр}}$ — толщина листа графена, равная 1,2 нм [4].

В свою очередь, параметр $l_{\text{мф}}$ можно рассчитать с помощью следующей формулы [7]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \frac{l_{\text{мф}}\varphi_n}{d_{\text{гр}}}. \quad (5)$$

Здесь $\varphi_{\text{мф}}$ — относительная доля межфазных областей, оцениваемая следующим образом [7]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \varphi_n(d_n - 2), \quad (6)$$

где d_n — фрактальная размерность поверхности наполнителя.

Для двухмерного (2D) наполнителя органоглины значение d_n было измерено экспериментально и равно $\sim 2,85$ [11]. Поскольку лист графена по своим характеристикам, а именно по толщине, близок к пластине эсфолированной органоглины, то далее в качестве оценки было принято $d_n = 2,85$.

Изложенная выше методика предполагает, что $l_{\text{мф}} = 1,02$ нм для всех значений W_n ; следовательно, по формуле (4), $\varphi_{\text{разд}} = 2,55$. Согласно определению, приведенному в работе [10], это означает, что рассматриваемые композиты ПУ/графен относятся к категории наноматериалов, для ко-

торых должен выполняться критерий $\varphi_{\text{разд}} > 0,5$. Оценка, согласно уравнению (3), дает значение $b_\alpha = \text{const} \approx 6,0$.

Особо следует рассмотреть оценку перколяционного индекса a в формуле (1). Авторы [12] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и третьего подмножеств связаны с фрактальной размерностью этих кластеров d_f следующими уравнениями:

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \quad (7)$$

$$\nu = \frac{2}{d_f}; \quad (8)$$

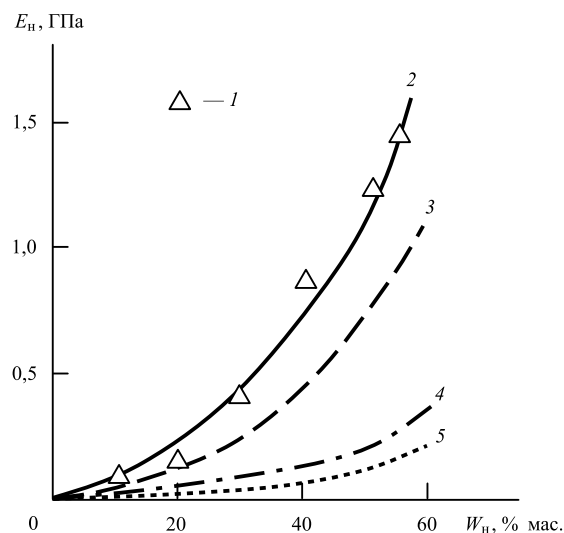
$$t = \frac{4}{d_f}. \quad (9)$$

Напомним, что и структура полимерной матрицы [13], и каркас наполнителя выше порога перколяции [14] являются перколяционными системами. Из уравнений (7) — (9) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с ее фрактальной размерностью [12].

Авторы [15] конкретизировали указанные выше подмножества применительно к структуре полимерных композитов следующим образом: первым подмножеством в полимерной матрице является совокупность межфазных областей; вторым ($n = 2$) — совокупность межфазных областей и наполнителя; третьим ($n = 4$) — каркас частиц наполнителя (нанонаполнителя). Следовательно, определение величины перколяционного индекса a позволяет идентифицировать тип армирующей компоненты исследуемых композитов.

На рисунке приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (1) с использованием цитируемых выше параметров зависимостей модуля упругости E_n композитов ПУ/графен от массового содержания наполнителя W_n при $a = t = 1,48$, где величина $a = t$ рассчитана из уравнения (9) при $d_f \approx 2,7$ [7] (кривая 2). Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента, что говорит об универсальности перколяционного соотношения (1) при описании влияния на механические свойства полимеров любого 2D-наполнителя. Это уравнение позволяет также провести количественный анализ влияния разного рода факторов на модуль упругости композитов полимер/2D-наполнитель.

Использование перколяционного индекса $a = t$ означает, что композиты ПУ/графен усиливаются только наполнителем, как отмечалось выше [5]. Реализация любого другого механизма усиления композитов, т.е. использование в уравнении (1) перколяционных индексов 0,37 или 0,74 (см. формулы (7) и (8)), иначе говоря, реализация в качестве армирующего элемента межфазных областей или межфазных областей плюс наполнитель, соответ-



Зависимости модуля упругости E_n от массового содержания наполнителя W_n для композитов ПУ/графен:

1 — экспериментально полученные точки; 2 — расчетная кривая; гипотетические: 3 — интеркалированная структура графена, $c = 1,95$; 4 — армирующая компонента — межфазные области, $a = \beta = 0,34$; 5 — совершенная межфазная адгезия по Кернеру, $b_\alpha = 1,0$

ственно, приведет к резкому снижению значения E_n . На рисунке приведена гипотетическая кривая $E_n(W_n)$ при условии $a = \beta = 0,37$ (кривая 4), которая демонстрирует этот эффект.

Описанная выше закономерность работает только при условии $(c\varphi_n b_\alpha) > 1$. При малых содержаниях φ_n (порядка 0,01), когда выполняется условие $(c\varphi_n b_\alpha) \leq 1$, влияние перколяционного индекса a прямо противоположно. То есть при переходе к ситуации, где армирующей компонентой являются межфазные области, наблюдается существенный рост E_n при прочих равных условиях (эффект ультрамалых концентраций нанонаполнителя [5, 6]). Оценка величины W_n , которая соответствует указанному переходу, можно выполнить согласно соотношению (1) при условии $(c\varphi_n b_\alpha) = 1,0$. Такая оценка дает значение $\varphi_n \approx 0,056$ или $W_n \approx 9\%$ мас. Кроме содержания наполнителя W_n (или φ_n), двумя другими важными факторами, определяющими E_n , являются структура наполнителя в полимерной матрице и уровень межфазной адгезии. Изменение структуры графена от эсфолированной к интеркалированной, т.е. агрегация листов графена, соответствует изменению значения коэффициента c в формуле (1) с 2,95 на 1,95, что определяет снижение E_n или условие $E_n = \text{const}$ по мере повышения W_n , что и наблюдалось в работе [4]. На рисунке приведена гипотетическая зависимость $E_n(W_n)$ при условии $c = 1,95$, т.е. для интеркалированного графена (кривая 3). Как следует из этого графика, изменение структуры графена от эсфолированной к интеркалированной

приводит к снижению E_n более чем в полтора раза при прочих равных условиях.

Безразмерный параметр b_α позволяет выполнить не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии в полимерных композитах. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1,0$ — совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_\alpha > 1,0$ определяет реализацию эффекта наноадгезии [7]. Эта градация полностью согласуется с оценками других аналитических моделей, разработанных для описания уровня межфазной адгезии в полимерных композитах [16]. Как следует из приведенных выше оценок, $b_\alpha \approx 6,0$ означает реализацию в композитах ПУ/графен эффекта наноадгезии. Кривая 5 на рисунке отражает гипотетическую зависимость $E_n(W_n)$, рассчитанную при $b_\alpha = 1,0$ (совершенная адгезия по Кернеру) и прочих равных условиях. Можно видеть, что снижение уровня межфазной адгезии от наноадгезии до совершенной адгезии уменьшает величину E_n почти на порядок.

Выводы

Анализ причин повышения модуля упругости композитов ПУ/графен по сравнению с исходным матричным полимером в рамках перколяционной модели показал, что основным армирующим элементом в рассматриваемых композитах является собственно наполнитель (графен).

Тремя остальными факторами, определяющими модуль упругости композитов ПУ/графен, являются:

— структура наполнителя в полимерной матрице; для 2D-наполнителей — эсфолированная или интеркалированная;

— содержание наполнителя — при массовой концентрации графена выше 9 % мас. начинается резкий рост модуля упругости по мере повышения содержания наполнителя;

— уровень межфазной адгезии наполнитель — полимерная матрица: при переходе от совершенной адгезии к наноадгезии происходит значительное увеличение модуля упругости.

Перколяционная модель является универсальной для любых композитов с 2D-наполнителями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Graphene-based** composite materials / S. Stankovich, et al. // *Nature*. 2006. Vol. 442. No. 7100. P. 282–286.
2. **Crumpled graphene** nanosheets as highly effective barrier property enhancers / O.C. Compton et al. // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. No. 42. P. 4759–4763.
3. **Kim X., Abdala A.A., Macosko C.W.** Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. No. 16. P. 6515–6530.
4. **Development** of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane / U. Khan et al. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. No. 14. P. 4035–4041.
5. **Микитаев А.К., Козлов Г.В.** Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 5. С. 961–964.
6. **Микитаев А.К., Козлов Г.В.** Перколяционная модель усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. № 2. С. 101–106.
7. **Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.** Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
8. **Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with layered structure** // Yu. Xu et al. *Carbon*. 2009. Vol. 47. No. 15. P. 3538–3543.
9. **Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В.** Структура и адгезионные явления в полимерных системах. М.: Изд-во "Перо", 2016. 254 с.
10. **Андреевский Р.А.** Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.
11. **Pernyeszi T., Dekany I.** Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments // *Colloid Polymer Sci.* 2003. Vol. 281. No. 1. P. 73–78.
12. **Синергетика композитных материалов** / А.Н. Бобрышев и др. Липецк: НПО ОРИУС. 1994. 154 с.
13. **Моделирование** структуры аморфных полимеров как перколяционного кластера / Г.В. Козлов и др. // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22. № 16. С. 31–38.
14. **Schaefer D.W., Justice R.S.** How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. No. 24. P. 8501–8517.
15. **Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E.** Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers. New York: Nova Science Publishers. Inc. 2011. 223 p.
16. **Микитаев А.К., Козлов Г.В.** Структурная модель усиления нанокompозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86. № 11. С. 99–103.

ООО "Издательство "Инновационное машиностроение", 107076, Москва, Колодезный пер., 2а, стр. 2.

Учредитель ООО "Издательство "Инновационное машиностроение".

Е-mail: utp@mashin.ru

Web-site: www.mashin.ru

Телефоны редакции журнала: (499) 268-47-19, 269-54-96.

Технический редактор Конова Е.В. Корректор Сажина Л.И.

Сдано в набор 10.03.2020 г. Подписано в печать 28.04.2021 г. Формат 60×88 1/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена.

Отпечатано в ООО "Канцлер", 150008, г. Ярославль, ул. Клубная, д. 4, кв. 49

Оригинал-макет: ООО "Авансед солюшнз". 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1

Сайт: www.aov.ru