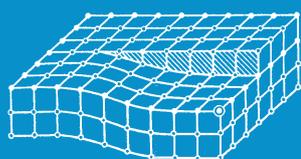


ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия
Проблемы материаловедения, сварки
и прочности в машиностроении

16+

№ 2 (297)
2025

Главный редактор научного журнала
«Известия Волгоградского государственного технического университета»
академик РАН, профессор, доктор химических наук
советник при ректорате Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ)
И. А. НОВАКОВ

Редакционная коллегия:

Байбурин В. Б., д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАЕН, засл. деятель науки РФ, Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Безъязычный В. Ф., д-р техн. наук, проф., Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)
Бодров В. Н., д-р, проф., Университет прикладных наук (г. Берлин, Германия)
Бребельс А., PhD, доцент факультета инженерных наук университета г. Левена (г. Левен, Бельгия)
Буренин А. А., чл.-корр. РАН, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН (г. Комсомольск-на-Амуре, Россия)
Голованчиков А. Б., д-р. техн. наук, проф. ВолгГТУ
Гуревич Л. М., д-р техн. наук, доц. ВолгГТУ
Добрушин Л. Д., д-р техн. наук, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина)
Злотин С. Г., д-р хим. наук, проф., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (г. Москва, Россия)
Иванов А. М., д-р техн. наук, проф., Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ, г. Москва, Россия)
Иващенко Н. А., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, МГТУ им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Королев А. В., д-р техн. наук, проф., Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Кузьмин С. В., чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Кураев А. А., д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь)
Лысак В. И., академик РАН, засл. деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Марков В. А., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Мертен Клеменс, д-р техн. наук, проф. Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik (г. Штутгарт, Германия)
Навроцкий А. В., д-р хим. наук, проф. ВолгГТУ
Нижегородцев Р. М., д-р экон. наук, Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН (г. Москва, Россия)
Пай В. В., д-р физ.-мат. наук, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск, Россия)
Пустовойт В. Н., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону, Россия)
Русинов В. Л., чл.-корр. РАН, Химико-технологический институт Уральского федерального университета (ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)
Рыбин В. В., чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет (г. Санкт-Петербург, Россия)
Трюэль Жан-Луи, д-р экон. наук, проф., Университет «Париж-12», Сорбонна, Франция, вице-президент Международного клуба экономистов «Круг Кондратьева»
Тхай Куанг Винь, д-р философии, Институт информационных технологий (г. Ханой, Вьетнам)
Федянов Е. А., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Фролов В. А., д-р техн. наук, проф., МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского (г. Москва, Россия)
Шаритов В. М., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МАМИ, г. Москва, Россия)
Шаховская Л. С., д-р экон. наук, проф. ВолгГТУ
Щербаков М. В., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ

Серия
«ПРОБЛЕМЫ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ,
СВАРКИ И ПРОЧНОСТИ
В МАШИНОСТРОЕНИИ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Журнал входит в перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Гуревич Л. М.

д.т.н., доц.

Лысак В. И., академик РАН, д.т.н.,
засл. деятель науки РФ, проф.

Буренин А. А., чл.-корр. РАН,
д.ф.-м.н. (Институт машиноведения
и металлургии ДВО РАН)

Пустовойт В. Н., д.т.н.,
засл. деятель науки РФ, проф.
(Донской ГТУ)

Батаев В. А., д.т.н., проф.
(Новосибирский государственный
технический университет)

Багмутов В. П., д.т.н., проф.

Зюбан Н. А., д.т.н., проф.

Захаров И. Н., д.т.н., доц.

Кидалов Н. А., д.т.н., проф.

Калита В. И., д.т.н. с. н. с.
(ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН)

Арисова В. Н., к.т.н., доц.
(ответственный секретарь)
тел.: 8-902-658-49-79

Международный индекс журнала
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.
Индекс журнала по каталогу
«Пресса России» – 80811
[https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/](https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

Тел. издательства ВолГТУ:

8-(8442) 24-84-05

8-(8442) 24-84-08

zavrio@vstu.ru

Научный журнал
Издается с января 2004 г.
Выходит двенадцать раз в год

№ 2 (297)

Февраль 2025

УЧРЕДИТЕЛЬ

ФГБОУ высшего образования

«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.

Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00

E-mail: ianovakov@vstu.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

*Авторское право на журнал в целом принадлежит Учредителю,
на отдельные статьи – сохраняется за автором*

*Перепечатка из журнала «Известия Волгоградского государственного технического
университета» категорически запрещена без оформления договора
в соответствии с действующим законодательством РФ*

*При перепечатке материалов ссылка на журнал «Известия Волгоградского
государственного технического университета» обязательна*

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

Novakov I. A. – Academician of RAS, Prof., Doctor of Chemistry Advisor in the Rector’s Office of VSTU

Editorial board:

Baiburin V. B., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Bezyazychny V. F., D. Sc. (Engineering), Prof., Rybinsk State Aviation Technical University named after P.A. Solovyov (Rybinsk, Russia)

Bodrov V. N., D. Sc., Prof., University of Applied Sciences (Berlin, Germany)

Brebels A., PhD, Associate Prof., Faculty of Engineering Science of University of Leuven (Leuven, Belgium)

Burenin A. A., Corresponding Member of RAS, Institute of Machinery and Metallurgy of the FEB RAS (Komsomolsk-on-Amur, Russia)

Golovanchikov A. B., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Gurevich L. M., D. Sc. (Engineering), Associate Prof. of VSTU

Dobrushin L. D., D. Sc. (Engineering), E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kiev, Ukraine)

Zlotin S. G., D. Sc. (Chemistry), Prof., N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Ivanov A. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow Automobile and Road Construction University (MADI) (Moscow, Russia)

Ivashchenko N. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Korolev A. V., D. Sc., Prof., State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Kuzmin S. V., Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Kurayev A. A., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR) (Minsk, Republic of Belarus)

Lysak V. I., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Markov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Merten K., D. Sc. (Engineering), Prof., Institute of Chemical Process Engineering (Stuttgart, Germany)

Navrotsky A. V., D. Sc. (Chemistry), Prof. of VSTU

Nizhegorodtsev R. M., D. Sc. (Economy), Chief research worker, Institute of Control Sciences V. A. Trapeznikov Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Pai V. V., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Pustovoit V. N., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russia)

Rusinov V. L., Corresponding Member of RAS, Institute of Chemical Technology of Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia)

Rybin V. V., Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., St. Petersburg Polytechnic University (St.Petersburg, Russia)

Thai Quang Vinh, D. Sc. (Philosophy), Institute of Information Technology (Hanoi, Vietnam)

Truel J.-L., D. Sc. (Economy), Prof., University Paris Est Créteil, Sorbonne, France, Vice-president of International economists club “Kondratiev Circle”

Fedyanov E. A., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Frolov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., “MATI Russian State Technological University named after K. E. Tsiolkovsky” (Moscow, Russia)

Sharipov V. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow State Technical University “MAMI” (Moscow, Russia)

Shakhovskaya L. S., D. Sc. (Economy), Prof. of VSTU

Shcherbakov M. V., D. Sc. (Engineering), Prof. VSTU

SERIES «PROBLEMS
OF MATERIALS
SCIENCE, WELDING
AND STRENGTH
IN MECHANICAL
ENGINEERING»

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

The Journal is included to the list of peer-reviewed scientific journals and publications of the Higher Attestation Commission (HAC) of the RF for publishing of results of candidates for scientific degrees.

Editorial board:

Chairman

Gurevich L. M.,

D. Sc. (Engineering), Associate Prof.

Lysak V. I., Academician of RAS,
Honored Scientist of the Russian Fed-
eration, D. Sc. (Engineering), Prof.

Burenin A. A., Corresponding Member
of RAS, Dr. Sc. (Physical and Mathe-
matical Sciences), (Institute of Ma-
chinery and Metallurgy of the FEB
RAS, Komsomolsk-on-Amur)

Pustovoit V. N., D. Sc. (Engineering),
Honored Scientist of the Russian Fed-
eration, Prof., (Don State Technical
University, Rostov-on-Don)

Bataev V. A., D. Sc. (Engineering)
Prof. (Novosibirsk State Technical
University)

Bagmutov V. P., D. Sc. (Engineering),
Prof.

Zyuban N. A., D. Sc. (Engineering),
Prof.

Kidalov N. A., D. Sc. (Engineering),
Prof.

Zakharov I. N., D. Sc. (Engineering),
Associate Prof.

Kalita V. I., D. Sc. (Engineering),
Prof. Chief research worker
(RAS Institute of Metallurgy and Mate-
rial Science named after A. A. Baykov)
Arisova V. N., Cand. Sc. (Engineering),
Associate Prof. (executive secretary)
tel.: 8-902-658-49-79

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by sub-
scription.
Index of the magazine according to
the united catalog
«Press of Russia» – 80811.
[https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/](https://www.pressa-rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

Tel. Of VSTU editorial office:

8-(8442) 24-84-05

8-(8442) 24-84-08

zavrio@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 2 (297)
February
2025

FOUNDER

FSBEI of Higher Education
«Volgograd State Technical University»

Editorial office address:

Volgograd, Lenin avenue, 28.

Tel.: Head Editor – (+7 8442) 24-80-00

E-mail: ianovakov@vstu.ru

The journal is registered at the Federal Service on Control in the Sphere of Communication,
IT and Mass Communications (Roscomnadzor)

Registration certificate ПИ № ФС77–61113 of March 19, 2015

Is printed according to the decision of editorial-review board of
Volgograd State Technical University

*The copyright for the journal in general belongs to the Founder,
for separate articles – to authors.*

*Reprint from the journal «Izvestia VSTU» is strongly forbidden without conclusion of an
agreement in accordance with the legislation of the RF
When reprinting the materials, the citation to the journal «Izvestia VSTU» is obligatory*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдуллин И. Ш. 49
Агафонова Г. В. 39
Адаменко Н. А. 39
Арисова В. Н. 6
Афонина О. В. 17
Богатырев Р. Н. 6
Богданов А. И. 6, 17, 21, 35
Вакулин Е. А. 17
Галаган В. В. 64
Голубева Е. И. 35
Гордеев М. С. 64
Губаревич А. П. 68, 75
Губаревич Г. П. 68, 75
Гуревич Л. М. 6, 12, 57
Гурулев Д. Н. 12
Дробот Л. Ю. 39
Зерщиков К. Ю. 42
Зюбан Н. А. 64
Кириличев М. В. 64
Кириченко А. Н. 35
Кулевич В. П. 17, 21, 35
Луц А. Р. 28
Машков А. В. 42
Наход М. А. 21
Некрасов И. К. 49
Палагин Н. А. 39
Проничев Д. В. 21
Рзаев Р. А. 57
Рогачев С. А. 12
Руцкий Д. В. 64
Савченко А. В. 68, 75
Сагитова Ф. Р. 49
Светлицкий М. Г. 21
Седов Д. Э. 35
Слаутин О. В. 21
Смоленцев В. Д. 17
Соколенко И. А. 35
Фомичев В. Т. 68, 75
Харламов В. О. 6, 21
Шаров А. А. 17
Шморгун В. Г. 17, 21, 35

СОДЕРЖАНИЕ

I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Арисова В. Н., Гуревич Л. М., Богатырев Р. Н., Харламов В. О.</i> Структурообразование зоны соединения биметалла никель НП1 + сталь 09Г2С после сварки взрывом и термообработки.....	6
<i>Гуревич Л. М., Рогачев С. А., Гурулев Д. Н.</i> Предельно допустимая деформация при прокатке слоистого материала АМг2-ВГ1, полученного при различных энергиях сварки взрывом.....	12
<i>Кулевич В. П., Богданов А. И., Шморгун В. Г., Смоленцев В. Д., Афонина О. В., Вакулин Е. А., Шаров А. А.</i> Кинетика формирования покрытий при жидкостном алитировании сплавов на основе железа и никеля.....	17
<i>Слаутин О. В., Шморгун В. Г., Проничев Д. В., Харламов В. О., Наход М. А., Богданов А. И., Кулевич В. П., Светлицкий М. Г.</i> Оценка налипаемости разогретого сырья на металлической поверхности с покрытием из алюминидов железа в анодном производстве.....	21
<i>Луц А. Р.</i> Микроструктура и фазовый состав композиционных материалов Al-10%TiC, легированных медью.....	28
<i>Кулевич В. П., Богданов А. И., Шморгун В. Г., Седов Д. Э., Соколенко И. А., Голубева Е. И., Кириченко А. Н.</i> Оценка адгезионных свойств покрытий на основе алюминидов титана, армированных алюмооксидным наполнителем.....	35

II. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

<i>Адаменко Н. А., Агафонова Г. В., Дробот Л. Ю., Палагин Н. А.</i> Исследование влияния взрывной обработки на термические характеристики вторичных фторопластов.....	39
<i>Машков А. В., Зерицков К. Ю.</i> Разработка альтернативных вариантов материалов металлополимерных подшипников и исследование их физико-механических характеристик.....	42
<i>Некрасов И. К., Абдуллин И. Ш., Сагитова Ф. Р.</i> Исследование влияния плазменного воздействия ВЧЕ разряда пониженного давления на аппретированные СВМПЭ-волокна.....	49

III. ВОПРОСЫ СВАРКИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

<i>Рзаев Р. А., Гуревич Л. М.</i> Особенности образования интерметаллидных фаз в соединениях алюминия и меди, полученных сваркой трением с перемешиванием.....	57
<i>Зюбан Н. А., Галаган В. В., Кириличев М. В., Руцкий Д. В., Гордеев М. С.</i> Влияние электромагнитного перемешивания на распределение неметаллических включений в непрерывнолитой заготовке из стали 26ХГМФ.....	64
<i>Фомичев В. Т., Губаревич А. П., Губаревич Г. П., Савченко А. В.</i> Изучение процессов электроосаждения коррозионноустойчивых гальванических кадмиевых покрытий из борфтористоводородных электролитов с органическими добавками.....	68
<i>Фомичев В. Т., Губаревич А. П., Губаревич Г. П., Савченко А. В.</i> Анодные процессы, протекающие при электроосаждении сплава медь–цинк–никель, и коррозионные испытания сплава.....	75
К сведению авторов.....	84

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.18:620.17

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-6-12

В. Н. Арисова, Л. М. Гуревич, Р. Н. Богатырев, В. О. Харламов

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЯ БИМЕТАЛЛА НИКЕЛЬ НП1 + СТАЛЬ 09Г2С ПОСЛЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: arisova1954@mail.ru

Приведены результаты исследований структуры в зоне соединения биметалла никель НП1 со сталью 09Г2С после сварки взрывом и последующего отжига при температуре 680 °С и времени выдержки 1 час. Показано формирование оплавок различной конфигурации, изучено распределение химических элементов и микротвердости по сечению биметалла.

Ключевые слова: никеле-стальной биметалл, сварка взрывом, оплавы, отжиг, микроструктура, микротвердость, рентгеноспектральный анализ

V. N. Arisova, L. M. Gurevich, R. N. Bogatyrev, V. O. Kharlamov

STRUCTURE FORMATION OF THE JOINT ZONE OF NICKEL NP1 BIMETAL + 09Mn2Si STEEL AFTER EXPLOSION WELDING AND HEAT TREATMEN

Volgograd State Technical University

The results of studies of the structure in the zone of connection of bimetal nickel NP1 with steel 09Mn2Si after explosion welding and subsequent annealing at a temperature of 680 °C and a holding time of 1 hour are presented. The formation of melts of various configuration, the distribution of chemical elements and microhardness over the cross section of the bimetal was studied.

Keywords: nickel-steel bimetal, explosion welding, melts, annealing, microstructure, microhardness, X-ray spectral analysis

Выбор материалов для изготовления оборудования, используемого при производстве едкого натра и его хранения, – ответственный вопрос из-за высокой агрессивности щелочи. Стойкостью к коррозии при воздействии агрессивных сред обладают многочисленные сплавы цветных и черных металлов [1–3]. Технически чистый никель находит широкое применение в качестве защитных покрытий от коррозии в различных химических средах. При хранении концентрированной (до 99 %) NaOH используется никель и его сплавы с дополнительной катодной защитой сварных соединений [4].

Для экономии дорогостоящего никеля используются биметаллы из стали и никеля (или его сплавов), для получения которых целесо-

образно использовать технологию сварки взрывом (СВ) [5–8]. Свойства сваренного взрывом композита в первую очередь определяются строением околошовной зоны. Достоинством никель-стального композита является наличие при высоких температурах только пластичных неограниченных твердых растворов на диаграмме состояния сплавов системы никель-железо. В богатых никелем сплавах Fe-Ni при комнатной температуре существует три химических соединения: Fe₃Ni, FeNi и FeNi₃, которые образуются в результате упорядочения твердого раствора. В сплавах, содержащих от ~50 до 85 % никеля, при медленном охлаждении формируется сверхструктура FeNi₃ [9].

Целью данной работы являлось исследование зоны соединения сваренного взрывом биметалла никель НП1+сталь 09Г2С после сварки взрывом и последующего отжига.

Материалы и методика проведения исследований

В качестве основы биметалла использовалась конструкционная сталь 09Г2С толщиной 12 мм, на которую с использованием энергии взрыва приваривалась пластина из никеля марки НП1 толщиной 6 мм. Размеры сваренного биметалла в плане 2000×5000 мм. Вид емкости для хранения едкого натра, изготовленной из сваренного взрывом никель-стального биметалла, приведен на рис. 1.



Рис. 1. Емкость для хранения щелочи NaOH из никель-стального биметалла

Для исследований использовались образцы размерами 18×20×12 мм, вырезанные из сваренного взрывом биметалла. Отжиг образцов проводился в печи СНОЛ-1.6,2.5,1/11-ИЗ при температуре 680 °С и времени выдержки 1 час.

Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3М. Металлографические исследования выполняли с помощью оптического металлографического микроскопа «Olympus VX61» с фиксацией микроструктур компонентов КМ с помощью цифровой камеры микроскопа DP12 при увеличениях ×50–500. При травлении микрошлифов для выявления микроструктуры использовался раствор хлорного железа.

Исследование распределения химических элементов в околошовной зоне композиционного материала проводили на растровом двухлучевом электронно-ионном микроскопе системы Versa3D DualBeam, который снабжен энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max (Oxford Instruments).

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 2 приведена микроструктура зоны соединения исследуемого сваренного взрывом биметалла. Дефекты типа непровары, усадочная пористость или кристаллизационные трещины при металлографическом исследовании не обнаружены.

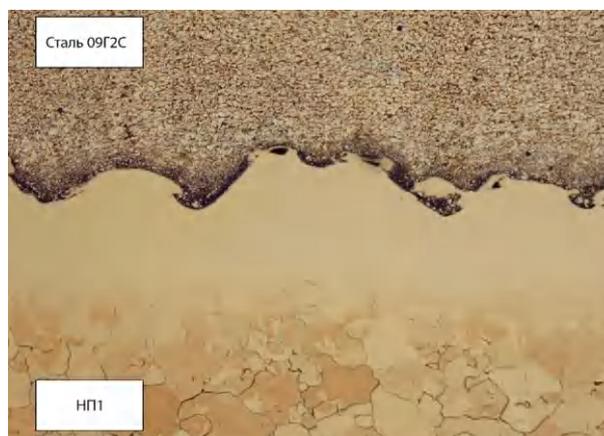


Рис. 2. Микроструктуры зоны соединения сваренного взрывом композита никель НП-1+сталь 09Г2С (×50)

Микроструктура зоны соединения никеля со сталью имеет традиционный для сварки взрывом волновой характер. На гребнях и впадинах волн, рассматриваемых относительно стальной основы, во многих местах образуется химическая неоднородность – участки с литой структурой. Образование расплавленного металла в зоне контакта свариваемых металлов связано с выделением значительного количества теплоты вследствие пластической деформации приграничных слоев и адиабатичности процесса [6]. Перемешивание металлов в жидкой фазе приводит к образованию локальных участков нового сплава, отличного от обоих свариваемых металлов по структуре и химическому составу. В некоторых случаях интенсивная пластическая деформация приводит к отрыву стальных фрагментов разного размера и перемещению их в зону никеля (рис. 2).

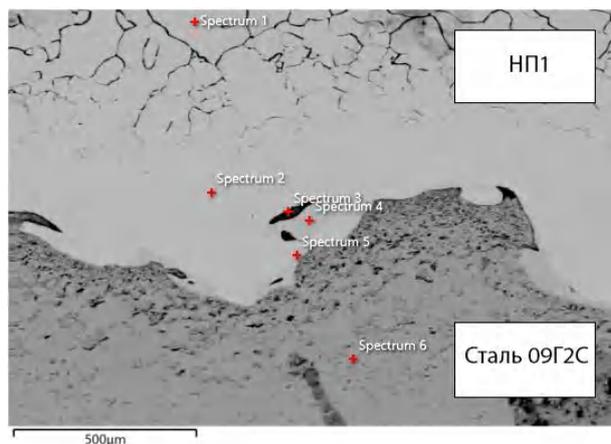


Рис. 3. Микроструктура зоны соединения никель НП1-сталь 09Г2С после СВ (съемка с использованием детектора обратно отраженных электронов BSE) с указанием точек, в которых определялся химический состав: точка Spectrum 3 – стальной фрагменте в никеле, точки Spectrum 4, 5 – локальные участки при взаимодействии компонентов никеля и стали

В таблице 1 представлены данные энергодисперсионного анализа химического состава в отдельных точках, показанных на рис. 3.

Анализ химического состава в точках микроструктуры (рис. 3) показал наличие в никеле отделившегося от стали фрагмента – точка Spectrum 3 и образование локальных участков новых сплавов при взаимодействии компонентов никеля и стали – точки Spectrum 4, 5.

На рисунке 4 приведено распределение химических элементов по сечению биметалла по зонам без диффузионного взаимодействия (а) и при их наличии (б).

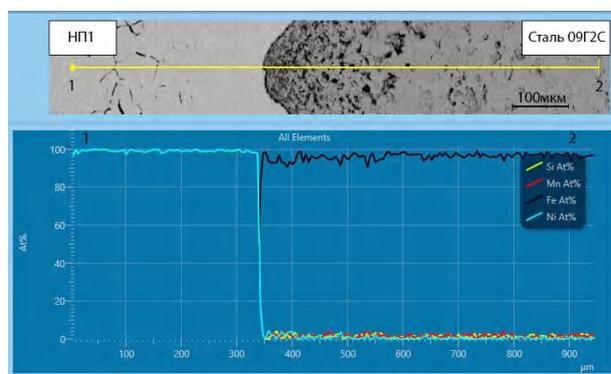
При металлографическом исследовании и при анализе спектрограммы распределения химических элементов между слоями никеля и стали (рис. 4, а) наблюдается четкая граница без видимого взаимодействия компонентов биметалла. При наличии фрагментов стали в никеле и зоны оплавок на ширине около 100 мкм имеет место переменная концентрация никеля и стали.

Распределение микротвердости в биметалле после СВ приведено на рис. 5.

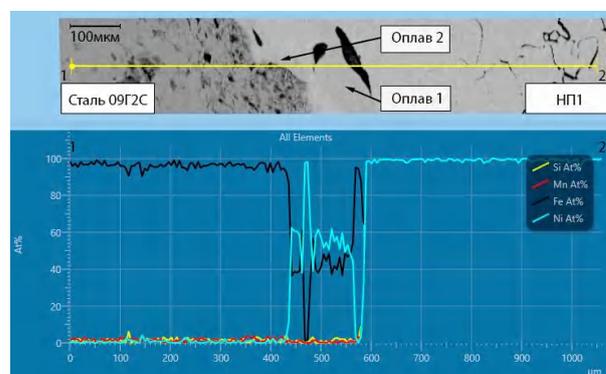
Таблица 1

Химический состав в отдельных точках микроструктуры, показанных на рис. 3

Точка	Содержание элемента, ат. %			
	Ni	Fe	Mn	Si
Spectrum 1	100	–	–	–
Spectrum 2	100	–	–	–
Spectrum 3	2,46	93,84	2,43	1,27
Spectrum 4	53,23	45,29	0,82	0,66
Spectrum 5	60,82	37,78	0,70	0,71
Spectrum 6	–	97,26	1,76	0,99



а



б

Рис. 4. Распределение химических элементов вблизи волнообразной границы соединения: без локального взаимодействия (а) и при наличии фрагментов стали в никеле и зоны диффузионного взаимодействия (б)

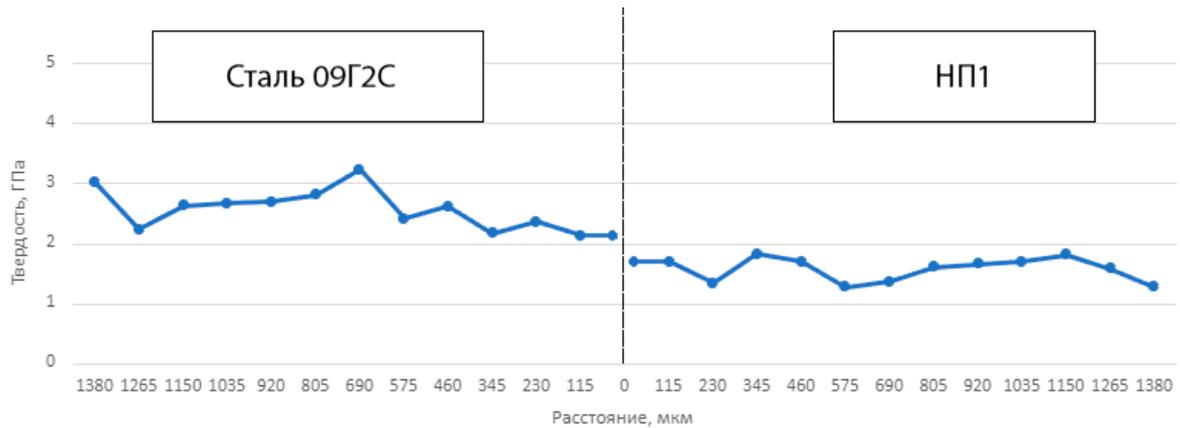


Рис. 5. Распределение микротвердости в зоне соединения КМ никель НП1-сталь 09Г2С после сварки взрывом

Микротвердость никеля составляет около 1,5 ГПа и находится практически на одном уровне по всей длине слоя. В стали 09Г2С микротвердость несколько варьируется от 2,3 до 3,0 ГПа.

После отжига при температуре 680 °С с вы-

держкой 1 ч (рис. 6) микротвердость стали уменьшилась до 1,5–2,2 ГПа, а никеля осталась на уровне 1,5 ГПа. Следует отметить несколько меньшие значения микротвердости возле зоны соединения, связанные с возможными диффузионными процессами.

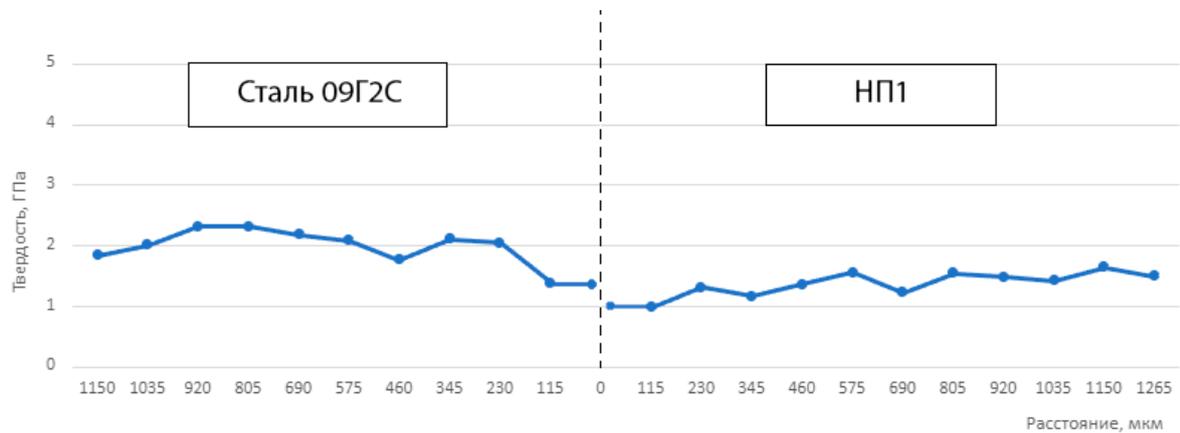


Рис. 6. Микротвердость в зоне соединения биметалла после отжига

Энергодисперсионный анализ материала в зоне соединения без вихревых участков не обнаружил участков взаимодействия компонентов после отжига (также как и после сварки).

Распределение химических элементов в ком-

позите после отжига по линии, на которой присутствуют отделившиеся от основы фрагменты стали и оплавки, приведено на рис. 7, а и только оплавки – на рис. 7, б. Результаты определения состава в характерных точках показано на рис. 8 и в табл. 2.

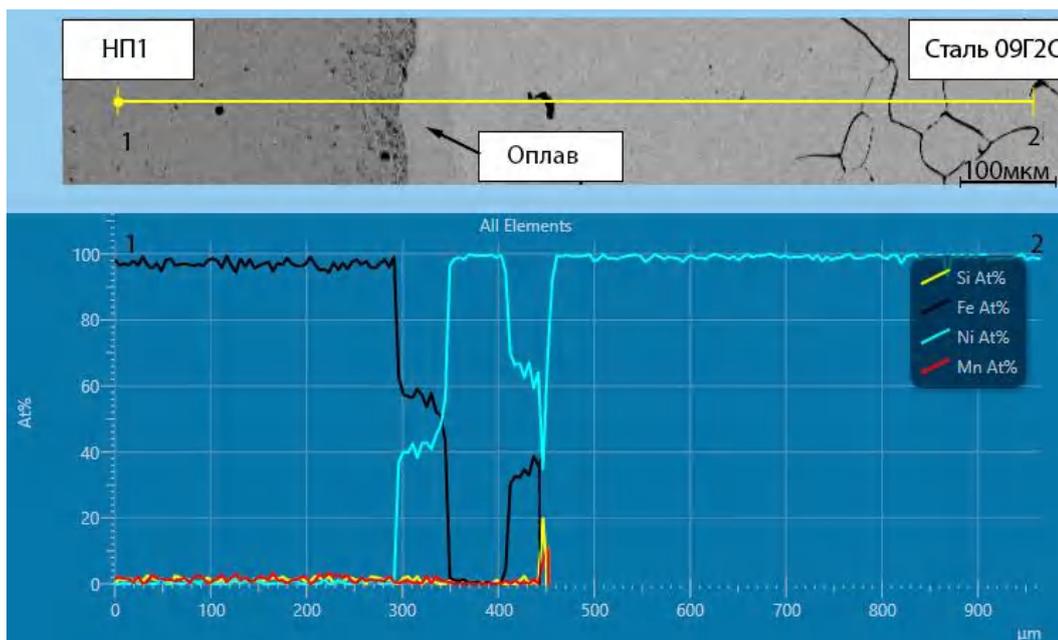
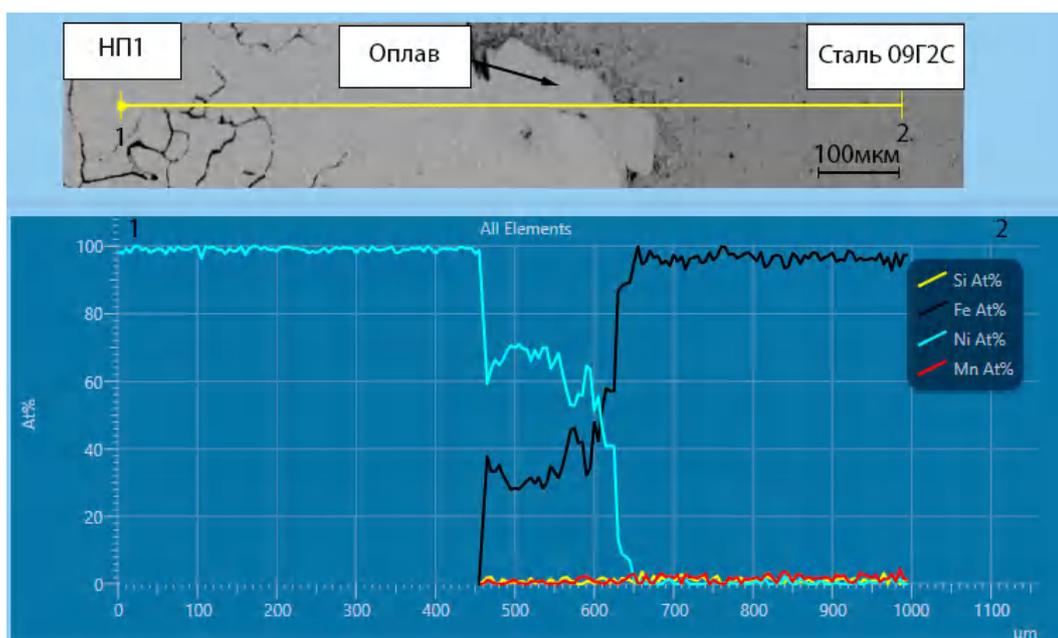
*a**б*

Рис. 7. Изменение распределения химических элементов в околошовной зоне после отжига:
a – в сечении находятся фрагменты стали в никеле и оплав; *б* – в сечении только оплав

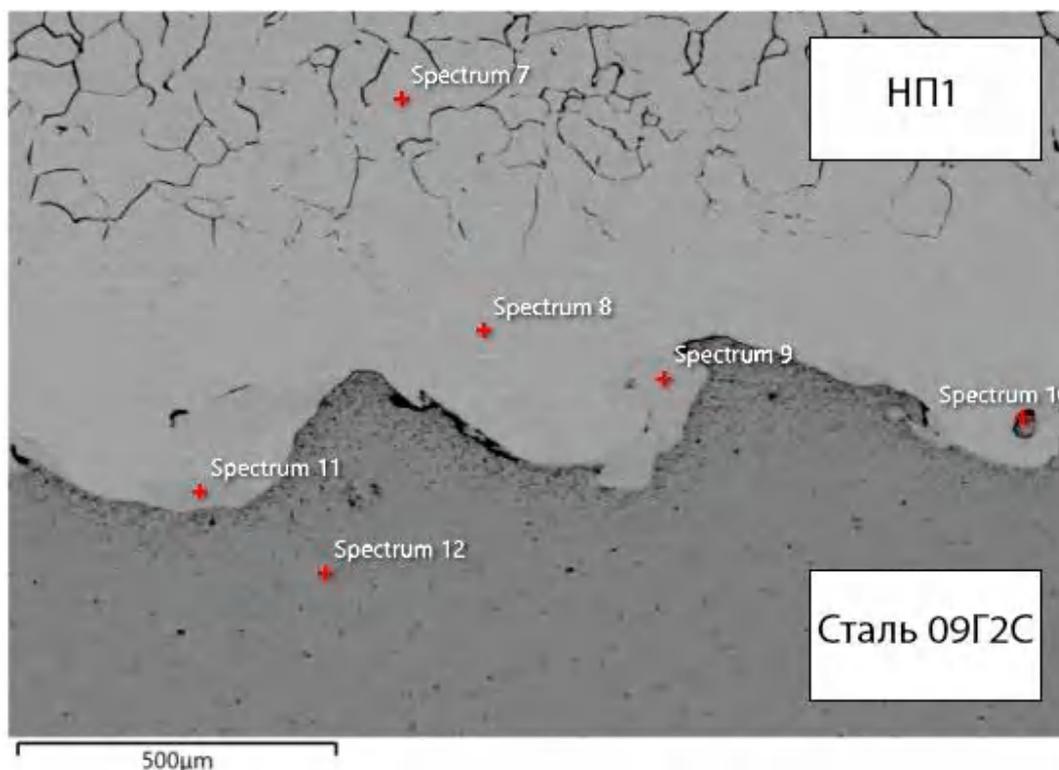


Рис. 8. Микроструктура зоны соединения никель HP1-сталь 09Г2С после СВ и последующего отжига при температуре 680 °С (съемка с использованием детектора BSE) с указанием точек, в которых определялся химический состав. Точка Spectrum 10 – стальной фрагменте в никеле, точки Spectrum 9, 11 – локальные участки взаимодействия компонентов никеля и стали

Таблица 2

Химический состав в отдельных точках микроструктуры (рис. 8)

Точка	Содержание элемента, ат.%			
	Ni	Fe	Mn	Si
Spectrum 7	100	–	–	–
Spectrum 8	100	–	–	–
Spectrum 9	68,38	30,60	0,47	0,55
Spectrum 10	0,50	96,58	1,69	1,23
Spectrum 11	40,19	57,93	1,05	0,83
Spectrum 12	–	97,38	1,57	1,05

Точка Spectrum 10 соответствует фрагменту стали в никеле, ее химическому составу. Химический состав в точках Spectrum 9, 11 показывает одновременное существование в оплавах компонентов никеля и стали. Различия в химических составах оплавов связана с варьированием степени пластической деформации и различной вовлеченностью в оплав участков никеля и стали, имеющие близкие температуры плавления (1455 °С у никеля и 1539 °С у железа).

Интенсивного взаимодействия между никелем и сталью после отжига при температуре 680 °С не наблюдается. Однако присутствуют

участки с отделившимися от основы фрагментами стали, которые образовались в процессе сварки взрывом.

Выводы

1. Сварка взрывом биметалла никель HP1-сталь 09Г2С позволяет формировать надежное соединение с характерным для сварки взрывом волновым профилем и образованием на гребнях волн вихревых зон. Дефектов кристаллизационного происхождения (усадочная пористость, кристаллизационные трещины) не обнаружено.

2. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что в зонах соединения с оплавами

и фрагментами стали в никеле, как после сварки взрывом, так и после отжига, имеет место неоднородное распределение химических элементов. При отсутствии оплавов видимого взаимодействия между никелем и сталью с образованием твердых растворов не наблюдается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пустов, Ю. А. Перспективные коррозионно-стойкие материалы и технологии защиты металлов от коррозии / Ю. А. Пустов. – М. : МИСиС, 2010. – 69 с.
2. Жарский, И. М. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования / И. М. Жарский, Н. П. Иванова, Д. В. Кунс, И. А. Свидунович. – Минск : Высшая школа, 2012. – 303 с.
3. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии / Г. Н. Мальцева. – Пенза : Издательство Пензенского государственного университета, 2015. – 88 с.
4. Буторин, П. Б. Выбор коррозионно-стойких конструкционных материалов для оборудования получения каустической соды / П. Б. Буторин, Ю. Б. Данилов, В. С. Бобрин // Южно-сибирский научный вестник. – 2021. – № 2 (36). – С. 23–29.
5. Лысак, В. И. Сварка взрывом / В. И. Лысак, С. В. Кузьмин. – М. : Машиностроение-1, 2005. – 544 с.
6. Трыков, Ю. П. Диффузия в слоистых композитах : монография / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, В. Н. Арисова ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – 403 с.
7. Рябов, В. Р. Сварка разнородных металлов и сплавов / В. Р. Рябов, Д. М. Рабкин, Р. С. Курочко, Л. Г. Стрижевская. – М. : Машиностроение, 1984. – 239 с. ; ил.
8. Гуревич, Л. М. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия : монография / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, А. И. Богданов. – Москва : Металлургиздат, 2016. – 346 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – Т. 2. – 1997. – 1024 с.

УДК: 669.13.62

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-12-16

Л. М. Гуревич, С. А. Рогачев, Д. Н. Гурулев

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ПРОКАТКЕ СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА АМГ2 – ВТ1, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЭНЕРГИЯХ СВАРКИ ВЗРЫВОМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: rct2005@yandex.ru

Изучено поведение слоистого композиционного материала АМГ2-ВТ1, полученного сваркой взрывом при различных режимах. Установлены предельно-допустимые уровни деформации (обжатия) при прокатке таких материалов. Рекомендованы безопасные степени обжатия, не приводящие к разрушению КМ, полученных сваркой взрывом с различными значениями энергии W_2 . Рекомендовано рациональное значение W_2 , затраченной на пластическую деформацию металла при сварке взрывом композиционного материала, обеспечивающей возможность дальнейшей пластической холодной деформации.

Ключевые слова: прокатка, сварка взрывом, титано-алюминиевый композиционный материал, деформационная способность композита, энергия пластической деформации, разрушение слоистого композита

L. M. Gurevich, S. A. Rogachev, D. N. Gurulev

MAXIMUM PERMISSIBLE DEFORMATION DURING ROLLING OF LAMINED MATERIAL AMG2 – VT1, OBTAINED AT VARIOUS EXPLOSION WELDING ENERGIES

Volgograd State Technical University

The behavior of the layered composite material AMG2-VT1 obtained by explosion welding under different conditions has been studied. The maximum permissible levels of deformation (compression) during rolling of such materials have been established. Safe degrees of compression that do not lead to destruction of CM obtained by explosion welding for different values of energy W_2 have been recommended. A rational value of W_2 spent on plastic deformation of metal during explosion welding of composite material has been recommended, ensuring the possibility of further plastic cold deformation.

Keywords: rolling, explosion welding, titanium-aluminum composite material, deformation ability of composite, explosion energy, destruction of layered composite

Введение

В современных условиях необходимости импортозамещения материалов различных уз-

лов агрегатов, приборов, деталей машин неизбежно появляются проблемы, связанные с необходимостью получения более высокого уров-

ня механических и эксплуатационных свойств этих изделий. Существующие методы и технологии, такие как, легирование и термическая обработка, не всегда позволяют достичь нужных эксплуатационных свойств в поставленной задаче, а порой повышение одного показателя приводит к снижению значения другого. Одним из направлений развития современного машиностроения, приборостроения и других сфер является использование новых слоистых композиционных материалов (СКМ), которые при соединении традиционных сплавов позволяют синергетически получить комплекс новых уникальных свойств, превосходящих традиционно используемые материалы [1].

Сварка взрывом является одним из эффективных путей создания высококачественных КМ различных видов и назначения. Теоретические основы соединения слоев в титано-алюминиевом композите достаточно подробно изучены в работах [2, 3]. Однако для получения деталей композиционный материал, как правило, подвергается обработке давлением, что приводит к изменению механических характеристик слоев композита [4, 5].

Цель данной работы – изучить влияние энергии пластического деформирования металла при сварке взрывом W_2 слоистого композиционного материала АМг2-ВТ1 на его предельно-допустимую деформацию при холодной прокатке.

Методика исследований

В работе исследовались образцы двуслойного композиционного материала АМг2-ВТ1, полученные сваркой взрывом на различных режимах: образец № 1 $W_2 = 0,5$ МДж/м²; образец № 2 $W_2 = 0,8$ МДж/м²; образец № 3 – 1,2 МДж/м². Микроскопический анализ показал отсутствие дефектов по границам соединения слоев и в околошовных зонах.

Из полученных на вышеприведенных режимах сварки взрывом пластин (рис. 1, а) были вырезаны по одному образцу размером 70×19×8 мм для прокатки и дальнейших исследований (рис. 1, б). Образцы подвергали прокатке на лабораторном стане дуо с диаметром валков 120 мм. Первоначально каждый образец был прокатан с высотным обжатием $\epsilon=10$ %, что позволило сократить количество последующих проходов до разрушения по границе соединения. В дальнейшем образцы прокатывали поочередно с одинаковой степенью обжатия ϵ от 5 до 2 % и измеряли толщины образцов после каждого прохода. Одновременно визуально контролировалось состояние границ соединения и околошовных зон для фиксации начала разрушения композиционного материала. За начало разрушения СКМ было принято торцевое продольное расслоение, длина которого превышала 10 % длины всего образца. Дальнейшее развитие расслоения считалось разрушением.

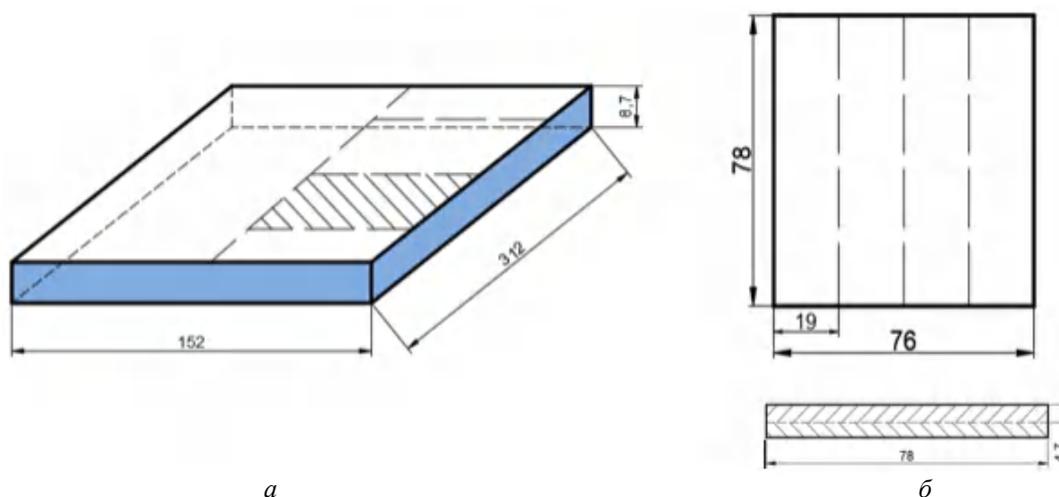


Рис. 1. Схема вырезки образца из сваренного взрывом СКМ (а) и подготовка образцов для прокатки (б)

Результаты исследований

Результаты измерения толщины композиционного материала и обжатий приведены в табл. 1.

На рисунке 2 представлен внешний вид образцов с разных сторон после прокатки в четырех проходах.

Таблица 1

Толщина СКМ АМг2-ВТ1 после прокатки

Энергия W_2 , МДж/м ²	Толщина КМ, мм											Суммарное обжатие до разрушения ϵ , %
	№ прохода											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0,5	8,8	7,95	7,45	7,05	6,75	–	–	–	–	–	–	23,3
0,8	8,8	8,05	7,5	7,15	6,85	6,75	6,45	6,35	6,2	6,1	5,95	32,4
1,2	8,8	7,95	7,45	7,1	6,8	6,65	6,5	6,35	–	–	–	27,8

Таблица 2

Обжатие СКМ АМг2-ВТ1 по проходам при прокатке

Энергия W_2 , МДж/м ²	Обжатие КМ, %										
	№ прохода										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0,5	9,7	15,3	19,9	23,3	–	–	–	–	–	–	–
0,8	8,5	14,8	18,8	22,2	23,3	26,7	27,8	29,5	30,7	32,4	
1,2	9,7	15,3	19,3	22,7	24,4	26,1	27,8	–	–	–	

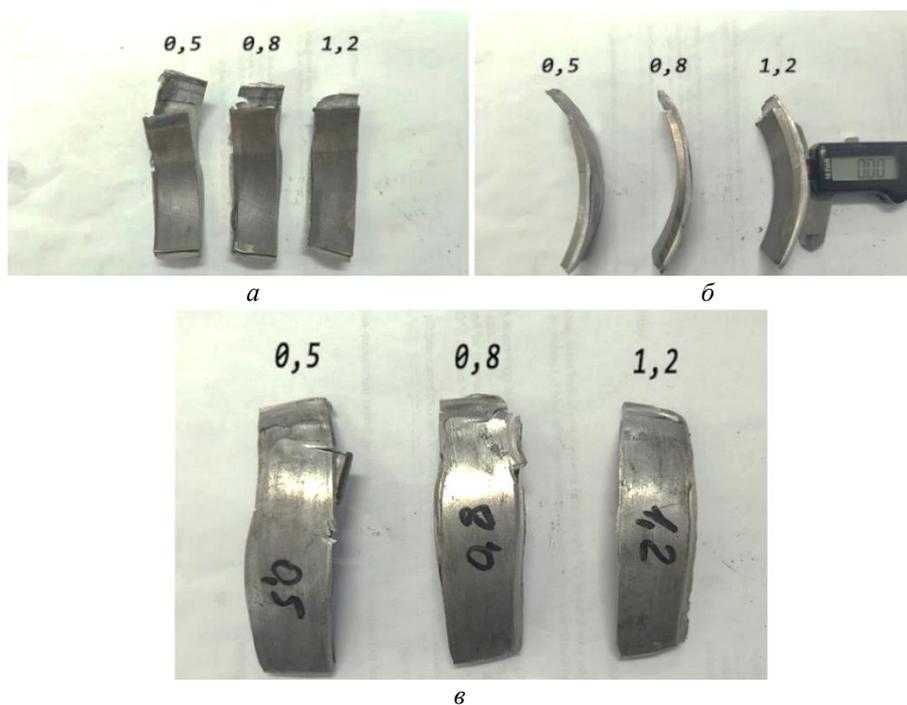


Рис. 2. Вид образцов после четырех проходов (обжатие 22,2–23,3 %):
а – слой ВТ1 сверху; *б* – слой ВТ1 слева; *в* – слой ВТ1 снизу

Образец № 1 ($W_2 = 0,5$ МДж/м²) смог выдержать холодную пластическую деформацию в 20 % без значительных расслоений, а его разрушение наблюдалось при обжатии в 23 %. Следует отметить, что после определения предельно допустимой деформации образца № 1 было принято решение уменьшить степень обжатия в каждом последующем проходе для более точной

фиксации момента начала разрушения СКМ.

Анализируя характер разрушения образца № 1, можно сказать, что разрушение композиционного материала происходило непосредственно по поверхности сварного соединения АМг2 с ВТ1, что подтверждается отсутствием следов алюминия на поверхности разрушения в ВТ1, а, следовательно, использование дефор-

мации более 20 % для этого образца недопустимо. Следует отметить, что продольная деформация алюминиевого сплава в прокатанных образцах зависит от энергии W_2 при сварке взрывом: чем больше значение энергии, тем

меньшее удлинение получал слой АМг2 при одинаковых величинах обжатия образцов.

На рисунке 3 приведен график безопасных обжатий при различных энергиях сварки взрывом.

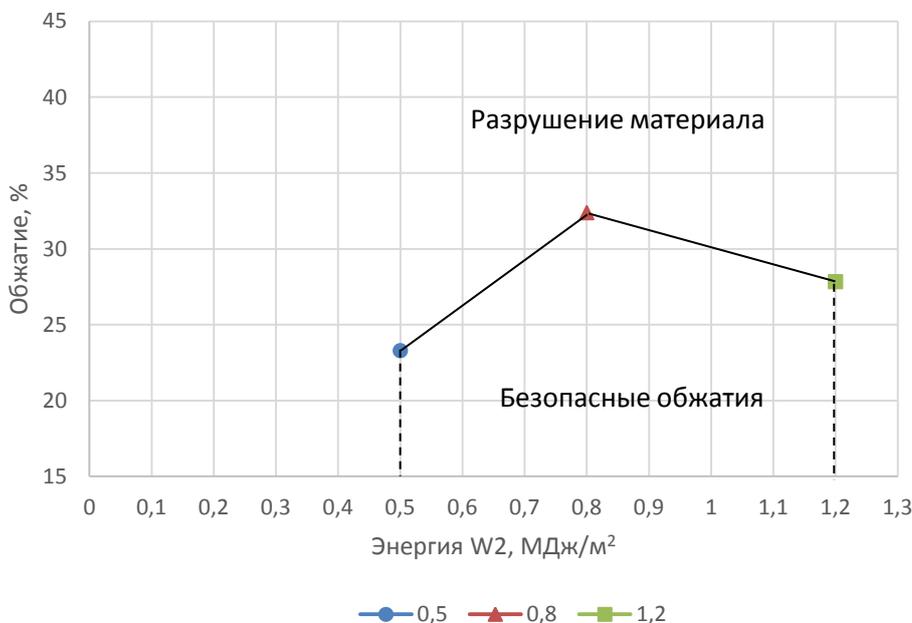


Рис. 3. Допустимые величины обжатия образцов СКМ в зависимости от W_2 при сварке взрывом

Примечательно, что образец № 3, полученный с более высокой энергией W_2 при сварке взрывом, смог выдержать меньшую степень обжатия. Трещины при разрушении второго и третьего образца проходили внутри слоя АМг2, оставляя на поверхности расслоения в ВТ1 «серебристый след». Это хорошо коррелирует с результатами исследования в статье [6], в которой установлено, что хрупкое разрушение соединений титана ВТ1-0 с более легированными и хрупкими сплавами АМг5 и АМг6, чем использованный сплав АМг2, может происходить как в процессе сварки, так и при приложении внешней нагрузки по приграничной зоне алюминиевого сплава. В статье было показано, что в процессе сварки взрывом на повышенных режимах формируется на границе соединения тонкая прослойка высокодеформированного алюминиевого сплава с измельченной структу-

рой, состоящей из равноосных зерен размером менее 1 мкм, а разрушение связано с наличием концентратора напряжений на границе сплава с измельченной структурой и основным металлом.

По результатам исследований можно сделать вывод, что энергия W_2 , превышающая 0,6 МДж/м² при сварке взрывом [7], достаточна для получения прочного соединения слоев АМг2 с ВТ1. Характер разрушения образцов № 2 и № 3 приведен на рис. 4.

В образце, полученном сваркой взрывом с энергией $W_2 = 1,2$ МДж/м², при обжатии более 24 % формировалось большое количество дефектов в алюминиевом сплаве, и он разрушился при обжатии 27,8 %, в отличие от образца, полученного сваркой взрывом с энергией $W_2 = 0,8$ МДж/м², который разрушился при обжатии 32,4 %.

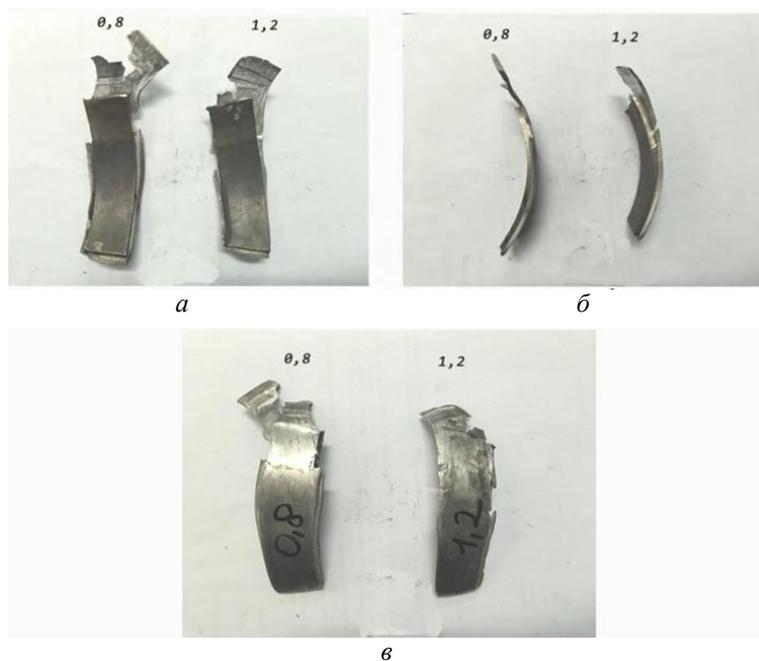


Рис. 4. Образцы № 2 и № 3 после обжатия 27,8 и 32,4 % соответственно:
а – слой ВТ1 сверху; б – слой ВТ1 слева; в – слой ВТ1 снизу

Можно предположить, что такой характер разрушения связан с тем, что деформация, а, следовательно, и наклеп в околошовной зоне после сварки взрывом намного больше у образца № 3, чем у образца № 2. Как известно, с повышением прочности при наклепе снижается величина деформационной способности, которая важна при пластической деформации в холодном состоянии и, во многом, определяют предельную деформационную способность КМ при прокатке.

Заключение

1. Установлено, что наибольшей деформационной способностью при холодной прокатке слоистого композиционного материала обладает образец, полученный сваркой взрывом с энергией $W_2 = 0,8$ МДж/м², который выдерживал деформацию до 32,4 %, в отличие от образцов, полученных с энергиями $W_2 = 0,5$ и $1,2$ МДж/м², разрушение которых произошло при обжатиях 23,3 и 27,8 % соответственно.

2. Продольная деформация алюминиевого сплава АМг2 в прокатанных образцах зависит от энергии сварки взрывом W_2 : чем больше значение энергии, тем меньше удлинение слоя АМг2 при одинаковых величинах обжатия образцов.

3. Рекомендованная степень деформации (обжатие) для образца, полученного с энергией взрыва $W_2 = 0,5$ МДж/м² ≈ 15 %, а, для образца с $W_2 = 1,2$ МДж/м², ≈ 20 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трыков, Ю. П. Свойства и работоспособность слоистых композитов / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун. – Волгоград : РПК Политехник, 1999. – 190 с.
2. Трыков, Ю. П. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун. – М. : Металлургия, 2004. – 230 с.
3. Лысак, В. И. Сварка взрывом / В. И. Лысак, С. В. Кузьмин. – М. : Машиностроение-1, 2005. – 544 с.
4. Трыков, Ю. П. Деформация слоистых композитов : монография / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун, Л. М. Гуревич ; ВолГТУ. – Волгоград : РПК «Политехник», 2001. – 241 с.
5. Веретенникова, И. А. Влияние поэтапной пластической деформации на механические свойства и характер разрушения биметалла, полученного сваркой взрывом / И. А. Веретенникова, Д. А. Коновалов, С. В. Смирнов, [и др.] // Металлы. – 2019. – № 3. – С. 82–92.
6. Королев, М. П. Структура и свойства соединений титана с алюминиево-магниевыми сплавами, полученных сваркой взрывом / М. П. Королев, Е. В. Кузьмин, В. И. Лысак, С. В. Кузьмин, В. О. Харламов // Деформация и разрушение материалов. – 2024. – № 4. – С. 2–9.
7. Влияние пластической деформации на распределение микротвердости в слоистом композиционном материале АМг2-ВТ1 / Л. М. Гуревич, С. А. Рогачев, Д. Н. Гурулев, А. А. Кандалов // Известия ВолГТУ : научный журнал № 10 (293) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 31–35. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-10-293-31-35.
8. Гурулев, Д. Н. Поведение титано-алюминиевого композиционного материала при холодной прокатке / Д. Н. Гурулев, С. А. Рогачев // Известия ВолГТУ : научный журнал № 2 (285) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 20–24. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-2-285-20-24.
9. Миронов, А. Г. Особенности формирования микроструктуры в зоне сварного шва при сварке взрывом разнородных материалов [Электронный ресурс] / А. Г. Миронов, Л. В. Крутов // Физика металлов и материаловедение. – Доступ: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 15.12.2024).

УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-17-21

*В. П. Кулевич, А. И. Богданов, В. Г. Шморгуи, В. Д. Смоленцев
О. В. Афонина, Е. А. Вакулин, А. А. Шаров*

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЖИДКОСТНОМ АЛИТИРОВАНИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: kulevich.vp@gmail.com

Проведено жидкостное алитирование сплавов на основе железа и никеля (10X11H23T3MP, ХН32Т, ХН45МВТЮБР, ХН50МВТЮБ, ХН65МВ). Построены графические зависимости влияния температурно-временных параметров процесса алитирования на толщину получаемых покрытий. Показано, что увеличение времени выдержки в расплаве алюминия способствует увеличению толщины алюминиевого покрытия до определенного предела, определяемого температурой расплава и химическим составом алитируемого сплава. Увеличение содержания Ni и уменьшение Fe в составе сплавов, а также увеличение количества легирующих элементов способствует увеличению толщины покрытия. Использование ультразвукового воздействия на алитируемый сплав способствует улучшению смачиваемости поверхности и снижению толщины получаемого покрытия.

Ключевые слова: никель, железо, сплавы, алитирование, покрытия

*V. P. Kulevich, A. I. Bogdanov, V. G. Shmorgun, V. D. Smolentsev
O. V. Afonina, E. A. Vakulin, A. A. Sharov*

KINETICS OF COATING FORMATION DURING LIQUID ALUMINIZING OF IRON AND NICKEL BASED ALLOYS

Volgograd State Technical University

Liquid aluminizing of iron- and nickel-based alloys (10Cr11Ni23Ti3MoB, CrNi32Ti, CrNi45MoWTiAlB, CrNi50WMoTiAlB, CrNi65MoW) was carried out. Graphic dependences of the influence of temperature-time parameters of the aluminizing process on the thickness of the resulting coatings were constructed. It was shown that an increase in the holding time in the aluminum melt contributes to an increase in the thickness of the aluminum coating to a certain limit determined by the melt temperature and the chemical composition of the aluminized alloy. Increasing the Ni content and decreasing the Fe content in the alloys, as well as increasing the amount of alloying elements, contributes to increasing the coating thickness. The use of ultrasonic action on the aluminized alloy contributes to improving the wettability of the surface and reducing the thickness of the resulting coating.

Keywords: nickel, iron, alloys, aluminizing, coatings

Введение

Алитирование сплавов является одним из наиболее часто применяемых способов повышения жаростойких характеристик материала. Алюминидные покрытия обеспечивают формирование стабильной оксидной пленки Al_2O_3 на поверхности изделия, которая эффективно сопротивляется высокотемпературному окислению.

Существуют различные подходы к нанесению алюминидных покрытий, включая диффузионное насыщение [1–3], холодное газодинамическое напыление [4–5], алитирование погружением в расплав [6–8] и многие другие [9–10]. Использование метода жидкостного алитирования является одним из наиболее распространенных и простых в реализации, гаранти-

рующих формирование сплошного алюминиевого покрытия по всей поверхности изделия за короткий промежуток времени.

В настоящее время есть множество исследований, которые посвящены алитированию сплавов на основе железа и никеля, как в мировой литературе [11–13], так и проведенных работниками кафедры Материаловедение и композиционные материалы Волгоградского государственного технического университета [14–16].

Несмотря на вышесказанное, практически нет работ, посвященных сравнительному анализу особенностей алитирования сложнолегированных сплавов различного химического состава.

© Кулевич В. П., Богданов А. И., Шморгуи В. Г., Смоленцев В. Д., Афонина О. В., Вакулин Е. А., Шаров А. А., 2025.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01245, <https://rscf.ru/project/23-79-01245/>.

Целью настоящей работы является сравнение алюминидных покрытий на сплавах с различным соотношением Fe, Ni и легирующих элементов, полученных методом жидкостного алитирования.

Материалы и методы исследования

Для проведения алитирования были взяты сплавы на основе железа и никеля различного химического состава (10X11H23T3MP, ХН32Т,

ХН45МВТЮБР, ХН50ВМТЮБ, ХН65МВ). Состав сплавов представлен в табл. 1.

Сплавы подбирались из представленных в открытой продаже таким образом, чтобы охватить диапазон возможных соотношений концентраций Ni и Fe. Кроме того, делался акцент на содержании Cr, Mo, W, Ti, Nb, как элементов, которые могут способствовать повышению эксплуатационных характеристик материала.

Таблица 1

Химический состав сплавов (мас. %)

Сплав	Ni	Fe	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	C	Si	Mn	S	P	B
10X11H23T3MP (ЭП33) ГОСТ 5632-72	21-25	56-63	10-12,5	1-1,6	-	<0,8	2,6-3,2	-	<0,1	<0,6	<0,6	<0,01	<0,025	<0,02
ХН32Т (ЭП670) ГОСТ 5632-72	30-34	41-51	19-22	-	-	<0,5	0,25-0,6	-	<0,05	<0,7	<0,7	<0,02	<0,03	-
ХН45МВТЮБР (ЭП718) ТУ 14-1-3905-85	43-47	25-33	14-16	4-5,2	2,5-3,5	0,9-1,4	1,9-2,4	0,8-1,5	<0,1	<0,3	<0,6	<0,01	<0,015	<0,008
ХН50ВМТЮБ ЭП648 ТУ 14-1-3046-80	53-60	<4	32-35	2,3-3,3	4,3-5,3	0,5-1,1	0,5-1,1	0,5-1,1	<0,1	<0,4	<0,5	<0,01	<0,015	<0,008
ХН65МВ ЭП567 ГОСТ 5632-72	59-67	<1	14,5-16,5	15-17	3-4,5	-	-	-	<0,03	<0,15	<1	<0,012	<0,015	-

Для проведения алитирования из подготовленных сплавов вырезали образцы размером 10×20 мм и просверливали в них отверстие для подвешивания на проволоке. Образцы предварительно были отшлифованы на наждачной бумаге зернистостью 320 и обезжирены. В ке-

рамических тиглях расплав алюминия АД1 (табл. 2) нагревали в печи SNOL 8,2/1100 до температуры 700–760 °С. Образцы погружали в расплав, выдерживали 1–10 мин, а затем извлекали с охлаждением на воздухе.

Таблица 2

Химический состав сплава АД1 (вес.%) ГОСТ 4784-2019

Al	Si	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Ti
Ост.	<0,3	<0,05	<0,3	<0,025	<0,1	<0,05	<0,15

Алитирование погружением в расплав под воздействием ультразвука проводилось с применением ультразвуковой установки. Схема установки включала генератор ультразвука УЗГИ-2, к которому был подключен пьезоэлектрический преобразователь в составе составного ступенчато-конического концентратора ультразвуковых колебаний с присоединенным к нему металлическим волноводом из нержавеющей стали.

Входная мощность генератора, замеренная в процессе его работы, составила ~ 18 Вт. Частота колебаний, подаваемая генератором на пьезоэлектрический преобразователь и замеренная с помощью частотомера ЧЗ-34А, составила 20 кГц, а амплитуда – 5–7 мкм.

Металлографические исследования с измерением толщин покрытий выполняли на оптическом микроскопе Olympus BX61 с программным обеспечением AnalySIS Pro 3.2.

Результаты и их обсуждение

Изменение температурно-временных параметров процесса алитирования показало следующее (рис. 1). Изменение температуры процесса сопровождается изменением толщины получаемого покрытия, объемной доли интер-

металлических фаз и соотношения толщин слоев, из которых состоит покрытие. Фазовый состав покрытия при этом остается неизменным. Увеличение температуры облегчает процесс алитирования и гарантирует более стабильных результат при алитировании партии образцов.

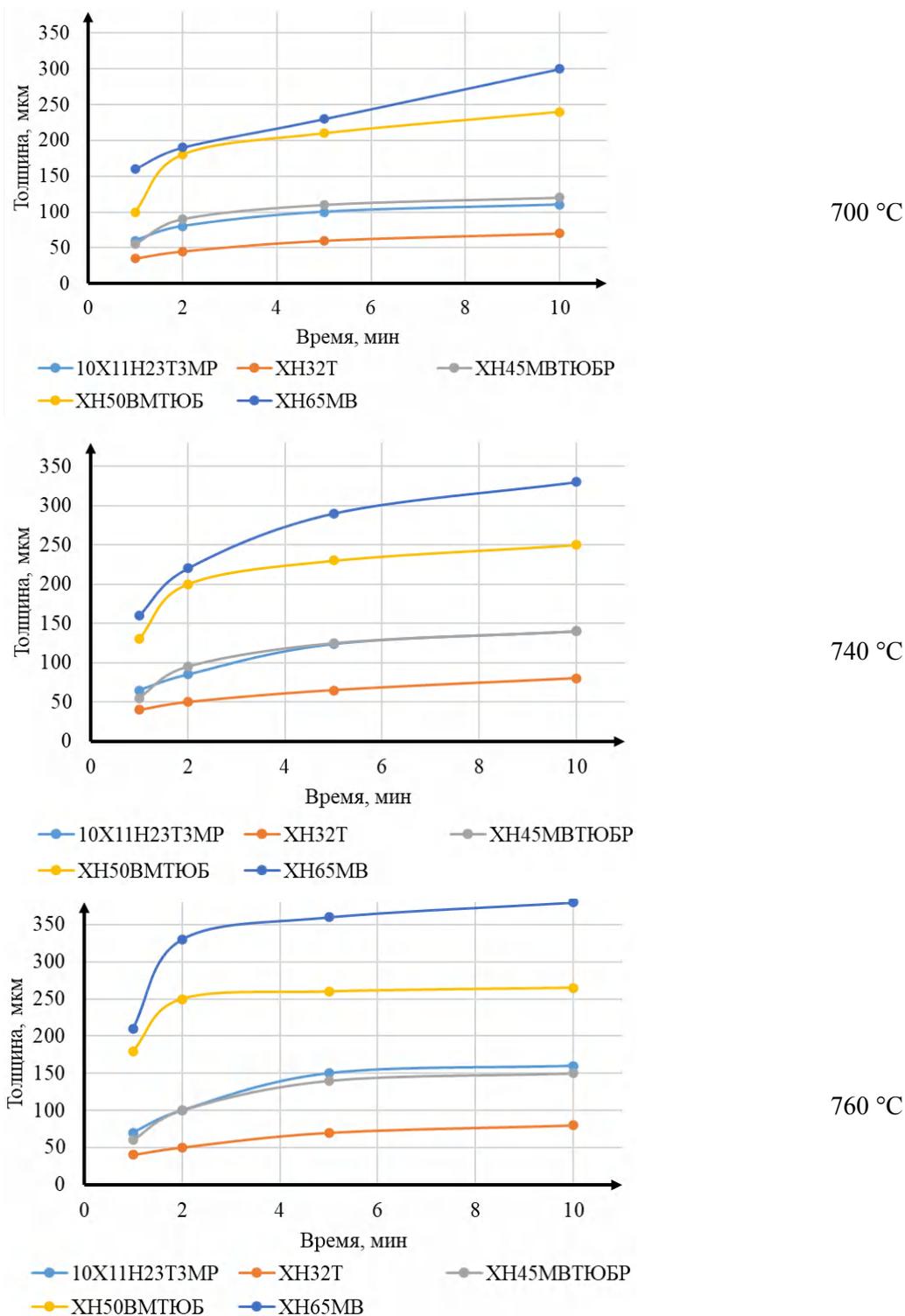


Рис. 1. Температурно-временные зависимости толщины покрытий при алитировании исследуемых сплавов

Изменение времени алитирования сказывается на сплошности получаемого покрытия и на степени растворения материала подложки в расплаве. Так малое время выдержки (<1 мин) может оказаться недостаточным для равномерного смачивания поверхности подложки расплавом и, как следствие, приводит к формированию несплошного дефектного покрытия. Значительное увеличение времени выдержки сопровождается активным растворением материала подложки в расплаве, при этом толщина итогового покрытия практически не изменяется.

Воздействие ультразвука способствовало улучшению качества и сплошности покрытия на малых временах выдержки (до 1 мин). Кроме того, ультразвуковые колебания в процессе

алитирования и извлечения образца из ванны с расплавом способствуют получению более тонкого покрытия. Увеличение времени выдержки более 2 мин приводит к активному растворению образца и крепежа на волноводе, в результате чего образец отделялся и оставался в ванне с расплавом.

Для сплавов 10X11H23T3MP, ХН32Т, ХН45МВТЮБР, на которых изначально формировалось покрытие сравнительно небольшой толщины, ультразвук привел к снижению толщины покрытия менее чем на 10 % (рис. 2). Для сплавов ХН65МВ, ХН50ВМТЮБ, на которых изначально получалось достаточно толстое покрытие, ультразвук позволил снизить толщину покрытия примерно на 30 %.

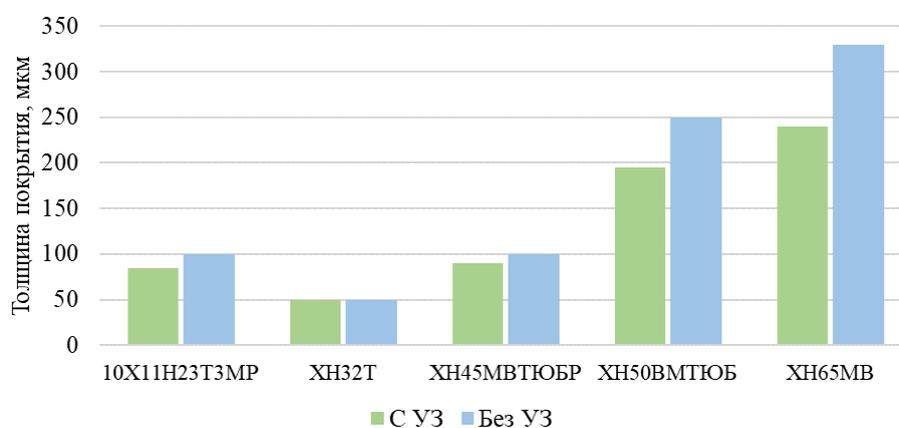


Рис. 2. Влияние ультразвука на толщину покрытий при алитировании погружением в расплав (760 °С, 2 мин)

При алитировании сплавов отмечена тенденция по увеличению толщины формируемого покрытия с увеличением содержания никеля в сплаве. Другие химические элементы в составе сплавов также влияют на толщину алюминиевого покрытия. В частности, минимальное количество дополнительных легирующих элементов способствует снижению толщины покрытия (сплав ХН32Т). Большое содержание Мо наоборот приводит к увеличению толщины покрытия (ХН65МВ).

Выводы

Увеличение времени выдержки в расплаве способствует увеличению толщины алюминиевого покрытия до определенного предела, определяемого температурой расплава и химическим составом алитируемого сплава. Дальнейшее увеличение времени алитирования сопровождается растворением подложки в расплаве алюминия без значительного изменения толщины покрытия.

Увеличение содержания Ni и уменьшение Fe в составе сплавов способствует увеличению толщины покрытия. Минимальная толщина алюминиевого покрытия формируется на сплаве с минимальным содержанием легирующих элементов ХН32Т, а максимальная толщина покрытия получена на сплаве с высоким содержанием Мо – ХН65МВ.

Использование ультразвукового воздействия на алитируемый сплав способствует улучшению смачиваемости поверхности и снижению толщины получаемого покрытия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pauletti E., d'Oliveira A. S. C. M. Study on the mechanisms of formation of aluminized diffusion coatings on a Ni-base superalloy using different pack aluminization procedures // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2018. – Т. 36. – №. 4.
2. Cojocar M. O., Branzei M., Druga L. N. Aluminide diffusion coatings on IN 718 by pack cementation // Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 15. – С. 5453.

3. *Dejthammarong P. et al.* Modelling of nickel aluminide layer growth on IN 738 and Haynes 214 in pack aluminizing //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2020. – Т. 2279. – №. 1.
4. *Cinca N. et al.* Mechanically induced grain refinement, recovery and recrystallization of cold-sprayed iron aluminide coatings //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Т. 380. – С. 125069.
5. *Luo J. et al.* Robust corrosion performance of cold sprayed aluminide coating in ternary molten carbonate salt for concentrated solar power plants //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2022. – Т. 237. – С. 111573.
6. *Dey P. P. et al.* A review on metallurgical features of hot-dip aluminized steel //Engineering Research Express. – 2023. – Т. 5. – №. 1. – С. 012002.
7. *Dey P. P. et al.* A Study on the Phase Formation and Physical Characteristics of Hot-Dip Aluminized Coating at 750° C //Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2021. – Т. 10. – С. 823-838.
8. *Abro M. A., Hahn J., Lee D. B.* High temperature oxidation of hot-dip aluminized T92 steels //Metals and Materials International. – 2018. – Т. 24. – С. 507-515.
9. *Sarraf S. H., Soltanieh M., Rastegari S.* Reactive air aluminizing of a nickel-based superalloy (IN738LC): Coating formation mechanism //Surface and Coatings Technology. – 2023. – Т. 456. – С. 129229.
10. *Mahmoudi H., Hadavi S. M. M., Palizdar Y.* Characterization, growth kinetics and formation mechanism of aluminide coating by plasma paste aluminizing on IN738 // Vacuum. – 2021. – Т. 184. – С. 109968.
11. *Dey P. P. et al.* A review on metallurgical features of hot-dip aluminized steel //Engineering Research Express. – 2023. – Т. 5. – №. 1. – С. 012002.
12. *Yu L. et al.* Effects of aluminizing on the microstructure and wear resistance of AISI 321 steel //Surface and Coatings Technology. – 2024. – Т. 483. – С. 130753.
13. *Корес М.* Recent Advances in the Deposition of Aluminide Coatings on Nickel-Based Superalloys: A Synthetic Review (2019–2023) //Coatings. – 2024. – Т. 14. – №. 5. – С. 630.
14. *Шморгун, В. Г.* Особенности диффузионного взаимодействия в сталеалюминиевом композите после сварки взрывом и алитирования погружением в расплав / В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич // Металлург. – 2019. – № 7. – С. 84–89.
15. *Shmorgun V. G. et al.* Kinetics of Phase Transformations in FeAl (Cr, Si)/Fe3Al (Cr, Si)/Fe (Al, Cr, Si) Laminated Coating on the Cr15Al5 Alloy //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2020. – Т. 992. – С. 493-497.
16. *Kulevich V. P., Bogdanov A. I., Shmorgun V. G.* Aluminizing of the EP33 alloy by hot-dipping // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2024. – Т. 2697. – №. 1. – С. 012058.

УДК 669.716:621.785

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-21-27

***О. В. Слаутин, В. Г. Шморгун, Д. В. Проничев, В. О. Харламов
М. А. Наход, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, М. Г. Светлицкий***

**ОЦЕНКА НАЛИПАЕМОСТИ РАЗОГРЕТОГО СЫРЬЯ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОКРЫТИЕМ
ИЗ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА В АНОДНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: slautin@vstu.ru

В работе экспериментально доказано, что формирование покрытия из интерметаллидов системы Fe-Al на поверхности воронки бункера смесителя анодной массы уменьшает ее налипаемость на стенки воронки, а последнее, с высокой вероятностью, обусловлено сохранением высокой температуры анодной массы за счет низкой теплопроводности контактирующего с ней покрытия.

Ключевые слова: алюминиды железа, анодная масса, налипаемость, теплопроводность, интерметаллиды, покрытие

***O. V. Slautin, V. G. Shmorgun, D. V. Pronichev, V. O. Kharlamov
M. A. Nakhod, A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, M. G. Svetlitsky***

**ASSESSMENT OF THE ADHESION OF HEATED RAW MATERIALS ON A METAL
SURFACE COATED WITH IRON ALUMINIDES IN ANODIC PRODUCTION**

Volgograd State Technical University

It has been experimentally proven that attaching a coating of the Fe-Al system intermetallic compounds on the surface of the funnel of the anode mass mixer hopper reduces sticking to the funnel surface, and the latter, with a high probability, is due to the preservation of the high temperature of the anode mass due to the low thermal conductivity of the coating in contact with it.

Keywords: iron aluminides, anode mass, adhesion, thermal conductivity, intermetallics, coating

© Слаутин О. В., Шморгун В. Г., Проничев Д. В., Харламов В. О., Наход М. А., Богданов А. И., Кулевич В. П., Светлицкий М. Г., 2025.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>.

Введение

Для потребности электролизного производства в современной технологии металлургии алюминия необходимо применение обожженных или инертных анодов [1, 2]. В технологии их изготовления используется разнообразное транспортирующее, прессовое, смешивающее, накопительное и т.п. технологическое оборудование [2]. Условия работы такого оборудования сопряжено с непосредственным контактом металлических поверхностей с разогретым сырьем, например, с анодной массой (АМ) [1, 2]. Особенность технологии изготовления анодов является нахождение АМ в разогретом (не менее 250 °С) состоянии для сохранения вязкости, что и является закономерной причиной повышения склонности ее к налипанию на стенки оборудования на всех этапах переработки (смешивание, формование, прессование и т. д.) [3, 4]. Анализ условий работы такого оборудования показал, что периодическая механическая чистка контактирующих с АМ металлических поверхностей гарантированно приводит к их ускоренному износу, а операция напыления специальной эмульсии для предупреждения налипания АМ предусмотрена по технологическим соображениям только на стенки виброформы и формовочной плиты пуансона при формовании анодов [3].

Разработанная нами технологическая схема [5] получения на поверхности контактирующих с АМ стенках воронки бункера смесителя из углеродистых или низколегированных сталей покрытий (рис. 1) на основе алюминидов железа $FeAl$ и Fe_3Al [6] обеспечивает, как было показано в работе [7], необходимые показатели твердости и износостойкости.

Внутренние поверхности таких изделий (рис. 1) помимо высокой адгезионной прочности и стойкости к абразивному износу, как отмечено в [5, 9, 10], обладают и пониженными значениями теплопроводности. Выявленный факт, должен привести и к понижению склонности к налипанию АМ к стенкам воронки [5], поскольку менее интенсивное их охлаждение за счет теплоотвода сопряжено со снижением вязкости контактирующих с ними фрагментов.

Эксплуатация воронки бункера с алюминидным покрытием внутренних поверхностей в условиях производства показала, что налипание АМ на стенки снижается многократно, а сами поверхности стенок в значительно меньшей степени подвержены износу, как по причине большей твердости алюминидных покрытий (по сравнению со Ст3), так и с отсутствием необходимости периодического удаления АМ механическими способами.



Рис. 1. Воронки накопительных бункеров смесителей анодной массы, используемые на анодной фабрике ОК «РУСАЛ»

Однако в открытой технической литературе практически отсутствуют данные, по оценке налипаемости АМ или подобного ей сырья

к металлическим поверхностям, в частности к покрытиям на основе алюминидов железа, полученных методом сварки взрывом (СВ) с по-

следующей термообработкой (ТО), что и определило постановку настоящего исследования.

Материалы и методы исследования

Процесс получения покрытий системы Fe-Al на поверхности стали Ст3 осуществлялся в соответствии с технологической схемой, представленной в [9].

Технология изготовления воронок бункеров с алюминидным покрытием (рис. 2, а) предусматривает:

- СВ пластин сталь Ст3 + алюминий АД1 по режимам [5], определенным расчетно-экспериментальным методом (табл. 1);
- правку биметаллических листов размером 900 × 850 мм;
- вырезку до требуемой трапециевидальной формы (рис. 2, б);
- ТО, позволяющую сформировать плотное и равнопрочное со стальной основой покрытие на основе алюминидов железа;
- последующую сборку с применением аргоно-дуговой сварки, как показано на рис. 2, б.

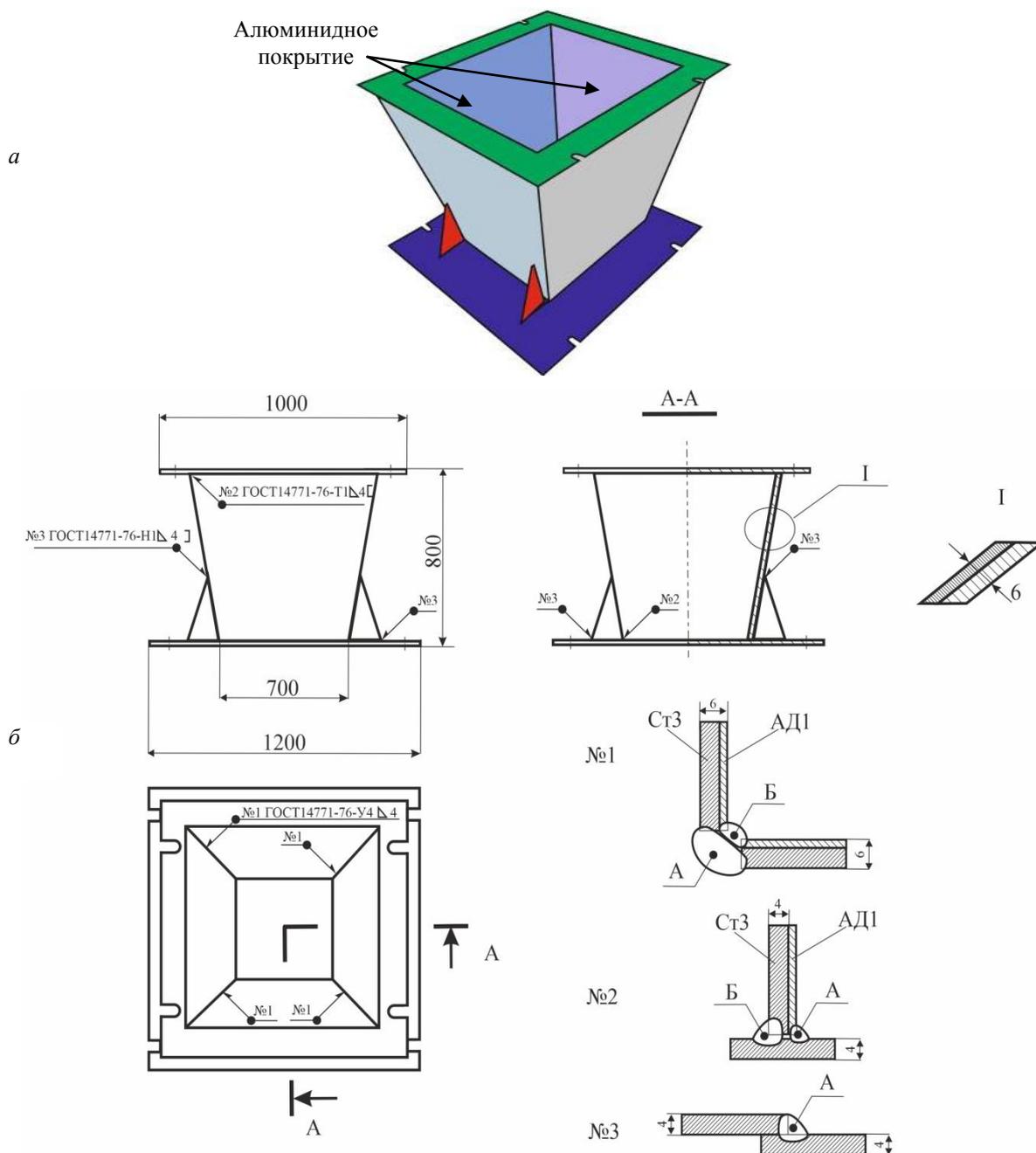


Рис. 2. Участки внутренних поверхностей с нанесенным алюминидным покрытием (а) воронки накопительного бункера смесителя анодной массы (схема); сборочный чертеж воронки (б)

Таблица 1

Технологические параметры СВ для получения 2-слойного стале-алюминиевого биметалла

Свариваемые слои	Толщина слоев, $\delta_{сл}$ (мм)	Взрывчатое вещество	Высота заряда ВВ, Н (мм)	Зазор, h (мм)
АД1	2,0	Аммонит БЖВ (67 %) + кварцевый песок (33 %)	16	2,0
Ст3	3,0			

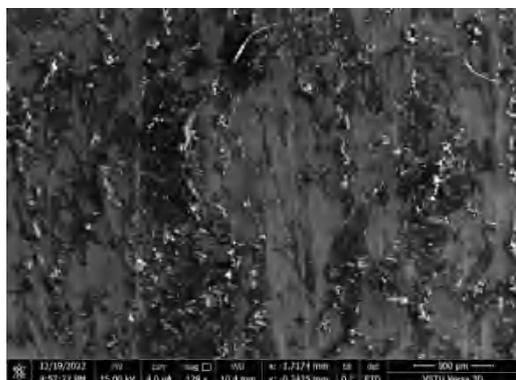
Аргонно-дуговую сварку элементов из стали Ст3 на постоянном токе прямой полярности 100–120 А проводили с использованием присадочной проволоки Св-08Г2С. Сварку слоев из алюминиевой плакировки выполняли на переменном токе 80–100 А частотой ≈ 100 Гц с использованием присадочной проволоки Св-АМГ5. Заполнение разделки проводили обратно (ступенчатым) способом участками по 200 мм.

Металлографические исследования проводилось с помощью оптической микроскопии (Olympus VX61), электроннооптические исследования проводили на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Химический анализ поверхности воронок бункера смесителя осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8000 и рентгеноструктурного дифрактометра Bruker D8 Advance.

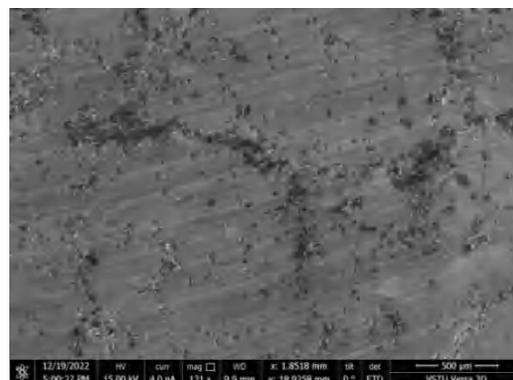
Результаты и их обсуждение

Выявленный факт снижения налипаемости АМ к стенкам воронок подтверждается, помимо визуального осмотра внутренних поверхностей бункеров, результатами анализа вырезанных образцов из пластин воронок (с алюминиевым покрытием и без) с фрагментами прилипшей АМ.

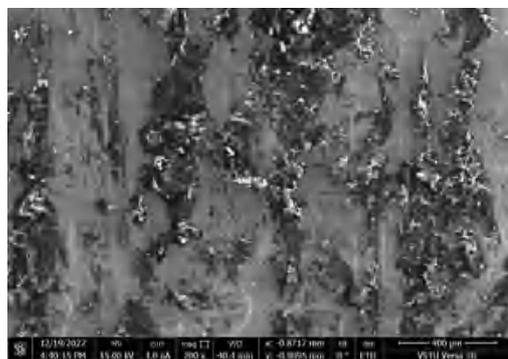
Так, анализ СЭМ-изображений (рис. 3) показал, что на поверхности образцов из Ст3 наблюдается достаточно обширная область фрагментов прилипшей АМ, суммарная доля которой по площади составляет до 40–50 % (рис. 3, а, в, д, ж). Процесс налипания наиболее активно происходит в царапинах (микробороздках), которые являются следствием предшествующих чисток механическим путем самих внутренних поверхностей воронок.



а



б



в



з

Рис. 3. СЭМ-изображение внутренней поверхности воронки бункера, подвергнутой воздействию АМ в процессе загрузки: а, в, д, ж – без покрытия (Ст3); б, з, е, з – с алюминиевым покрытием. Области определения элементного состава – ж, з (данные по химическому составу – в табл. 2). $\times 130$ (а, б); $\times 200$ (в, з); $\times 400$ (ж); $\times 2000$ (д, е, з). См. также с. 25

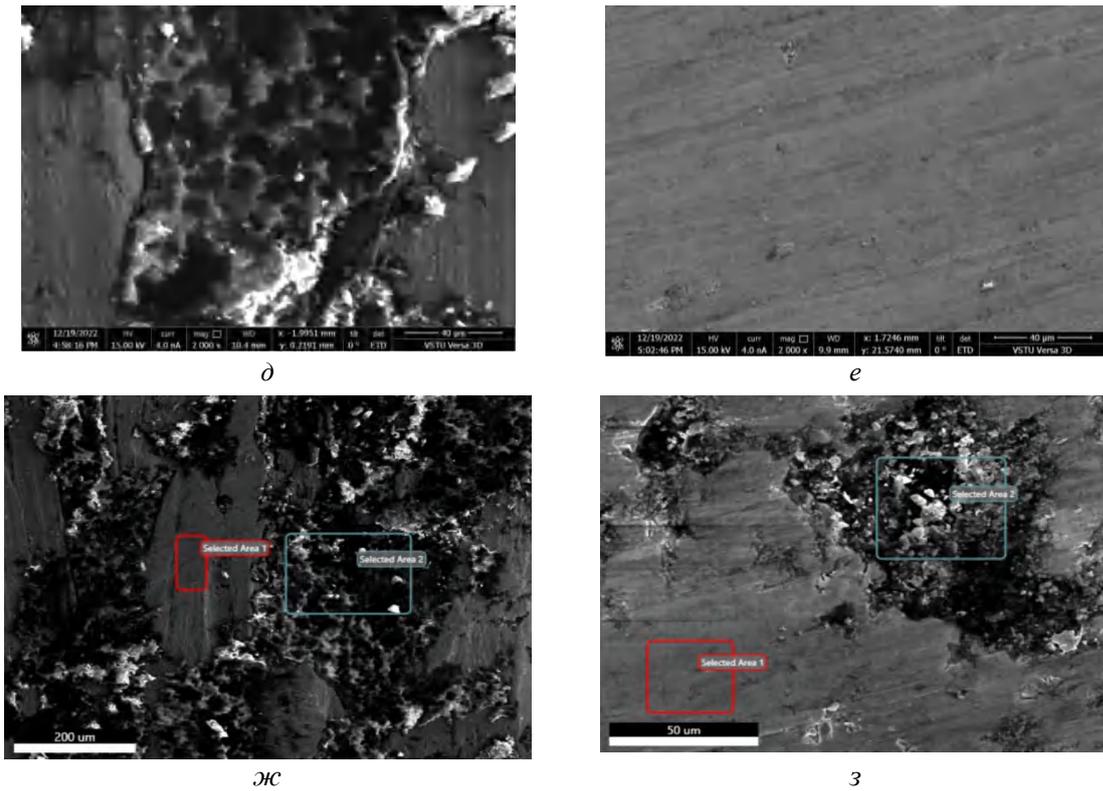


Рис. 3. Окончание

Однако достаточно гладкая поверхность, без царапин и шероховатостей, также не исключает прилипания АМ за счет высокой адгезии последней (рис. 3, д), особенно при повышенных

температурах. Анализ химического состава в выбранных областях (рис. 3, ж) подтверждает существенное снижение доли участков с прилипшей АМ на образцах с покрытием (табл. 2).

Таблица 2

Результаты энергодисперсионного анализа выбранной области сканирования (рис. 3)

Поверхность воронки бункера	Элемент	Вес. %		Ат. %		Ошибка %	
		№ области сканирования					
		1	2	1	2	1	2
Ст3 (без покрытия)	Fe	98,79	32,79	97,13	20,75	1,7	7,4
	C	0,29	35,33	0,89	37,4	8,75	9,3
	Mn	0,55	–	1,05	–	9,31	–
	Si	0,37	3,2	0,93	4,1	7,59	28,6
	S	–	9,9	–	11,5	–	14,1
	H	–	8,79	–	8,9	–	12,4
	Na	–	4,0	–	8,4	–	38,8
	N	–	0,8	–	1,7	–	61,2
	O	–	4,3	–	6,1	–	27,9
	Al	–	0,89	–	1,15	–	32,1
Алюминидное покрытие	Fe	32,6	50,7	25,5	53,4	7,1	4,1
	C	0,3	1,3	3,8	6,2	23,5	33,1
	Si	0,2	0,4	1,8	2,6	17,3	17,6
	O	0,5	0,8	1,7	3,1	18,5	12,4
	Al	66,4	46,8	67,2	34,7	3,2	7,9

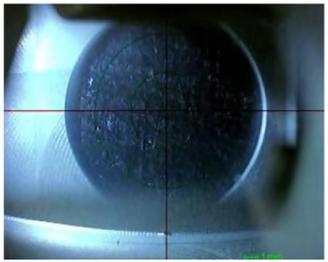
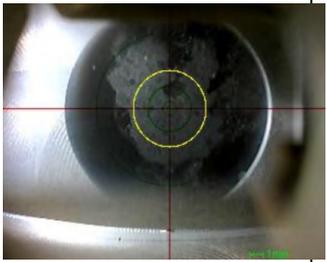
Снижение налипания АМ, если пренебречь фактором разности в значениях адгезии самой АМ к поверхности (с покрытием и без, т. е. Ст3), по нашему мнению, является следствием низких значений теплопроводности покрытия на основе алюминидов железа. Последнее препятствует интенсивной теплопередаче через стенки воронки и в значительной мере уменьшает потерю температуры АМ, контактирующей с ними. Это, в свою очередь, не приводит к повышению вязкости АМ и снижает ее способность к налипанию. В результате потребность в механической очистке стенок воронки сокращается многократно.

Косвенным подтверждением выявленных особенностей исследованных поверхностей воронок с алюминидным покрытием и без такового в идентичных областях сканирования являются результаты энергодисперсионного анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shumadzu EDX-8000 (табл. 3) и рентгеноструктурного анализа (рис. 4).

Так доля АМ, имеющая сложный органический состав, регистрируется как «Plastic» (табл. 3), а соотношение остальных элементов имеет сопоставимый характер, выявленный с помощью микроскопа Versa 3D и указанный в табл. 2.

Таблица 3

Химический состав поверхности воронки бункера для перемешивания АМ, выявленный после ее эксплуатации (по данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shumadzu EDX-8000)

Поверхность сканирования образцов			
Микроструктура области сканирования	Ст3 (без покрытия) с характерными участками		Алюминидное покрытие
	без налипания АМ	с фрагментами АМ	
			
Элемент, %			
Fe	97,444	0,204	37,969
Al	0,019	0,014	60,524
Mn	0,456	0,001	0,244
Si	0,198	0,003	0,424
Ca	0,106	0,012	0,154
S	0,601	1,217	0,458
Cu	0,025	0,005	0,065
Cr	0,032	0,006	0,025
Plastic (AM)	1,119	98,538	0,136

Анализ дифрактограмм, полученных при РСА исследуемой поверхности воронки бункера (рис. 4), позволил установить следующее. На дифрактограмме, полученной от образца без покрытия (Ст3), наблюдаются рефлексы (рис. 4, а), соответствующие стальной основе воронки, и рефлексы графита. На дифрактограмме от образца с покрытием (рис. 4, б), помимо рефлексов графита, присутствует набор

рефлексов, соответствующий алюминиду Al_3Fe_2 . При этом рефлексы от Fe отсутствуют ввиду достаточной толщины покрытия. При прочих равных условиях более интенсивные рефлексы графита, наблюдаемые на дифрактограмме образца без покрытия, могут свидетельствовать о более высоком содержании последнего на поверхности исходной воронки бункера после рабочих испытаний.

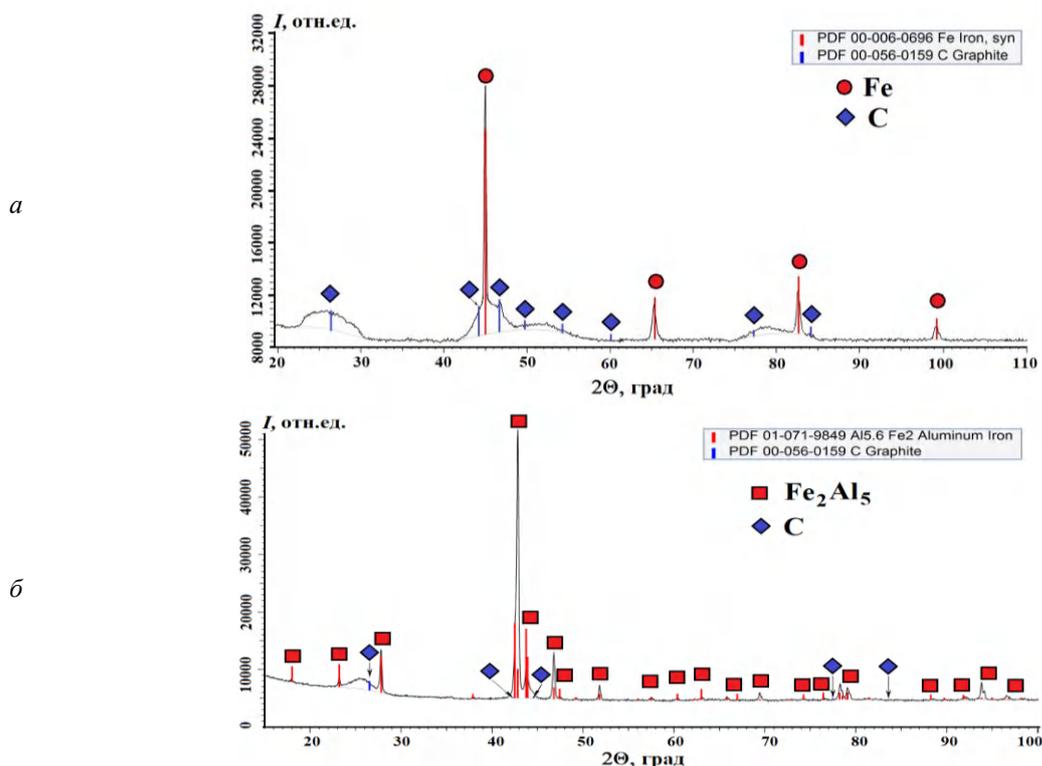


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные с внутренней поверхности воронки бункера смесителя после воздействия анодной массы (а – без покрытия, Ст3; б – алюминидное покрытие)

Вывод

Проведенные исследования показали, что формирование износостойких алюминидных покрытий на воронках бункеров смесителей анодной массы позволяет повысить их ресурс и увеличить срок их эксплуатации за счет минимизации налипания анодной массы, что обусловлено снижением теплопроводности стенки бункера, приводящей к уменьшению потери температуры и вязкости контактирующей с ней анодной массы, а следовательно, выявленный эффект приводит и к сокращению периодичности очистки внутренних поверхностей воронки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минцис, М. Я. Электрометаллургия алюминия / М. Я. Минцис, П. В. Поляков, Г. А. Сиразутдинов. – Новосибирск : Наука, 2001. – 368 с.
2. Троицкий, И. А. Metallurgy of aluminum / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. – Москва : Metallurgy. – 1977. – 392 с.
3. Янко, Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э. А. Янко. – М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 674 с.
4. S. A. Ageel, A. M. Saleem, B. B. Farhad M. Abdul Mujeebu and, J. M. Alalkawi Cold Extrusion of Carbon Electrodes Using Dies of CRHS Concept and Performance Analysis, Modern Applied Science (Journal of Canadian Center of Science and Education), 2009, Vol. 3, No. 3, pp. 44-54.
5. Слаутин, О. В. Оценка теплопроводности покрытий на основе алюминидов железа / О. В. Слаутин // Из-

вестия ВолГГУ : научный журнал № 10 (293) / ВолГГУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 6–10. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-10-293-6-10.

6. Shmorgun V. G., Slautin O. V., Kulevich V. P. Features of diffusion interaction in steel-aluminum composite after explosive welding and aluminizing by melt immersion // Metallurgist. – 2019. – Т. 63. – С. 766-774.

7. Шморгу́н, В. Г. Оценка износостойкости слоистых FeAl/Fe₃Al/Fe(Al) покрытий / В. Г. Шморгу́н, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич, Д. В. Проничев, С. А. Кузнецов // Metallurg. – 2024. – № 1. – С. 74–78. – DOI: 10.52351/00260827_2024_1_74.

8. Оценка теплопроводности полученных сваркой взрывом биметаллов состава сталь Ст3 + алюминий АД1 после их термообработки с использованием ультразвукового воздействия / Д. В. Проничев, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич, С. А. Кузнецов, И. А. Соколенко // Известия ВолГГУ : научный журнал № 2 (273) / ВолГГУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 15–19. – DOI: 10.35211/1990-5297-2023-2-273-15-19.

9. Износостойкие слоистые покрытия из алюминидов железа на углеродистой стали / О. В. Слаутин, В. Г. Шморгу́н, Д. В. Проничев, С. А. Кузнецов // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (ф. т. Сириус, 7–12 октября 2024 г.) : сб. тез. докл. В 7 т. Т. 2 / РХО им. Д. И. Менделеева [и др.]. – Москва, 2024. – С. 99.

10. Шморгу́н, В. Г. Исследование износостойкости покрытий на основе алюминидов железа, сформированных на стальных поверхностях / В. Г. Шморгу́н, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич, С. А. Кузнецов, М. Д. Романенко // Известия ВолГГУ : научный журнал № 6 (289) / ВолГГУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 24–29. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-6-289-24-29.

УДК 621.74 + 669.018

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-28-34

*А. Р. Луц***МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-10%TiC, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ****Самарский государственный технический университет**

e-mail: alya_luts@mail.ru

Приведены результаты исследования влияния легирующей добавки меди в количестве 2,5–5,0 масс.% на структуру и фазовый состав композиционных материалов Al-10%TiC, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве. Показано, что в присутствии меди дисперсность армирующей фазы TiC не снижается, при этом наблюдается выделение из твердого раствора интерметаллической фазы CuAl₂, что в совокупности обеспечивает существенное повышение механических характеристик композиционного материала.

Ключевые слова: алюминий, медь, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

*A. R. Luts***MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF Al-10%TiC
COMPOSITE MATERIALS DOPED WITH COPPER****Samara State Technical University**

The results of a study of the influence of a copper alloying additive in an amount of 2.5-5.0 wt.% on the structure and phase composition of Al-10%TiC composite materials obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis in the melt are presented. It has been shown that in the presence of copper, the dispersity of the TiC reinforcing phase does not decrease, while separation of the intermetallic CuAl₂ phase from the solid solution is observed, which together provides a significant increase in the mechanical characteristics of the composite material.

Keywords: aluminum, copper, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis

Введение

Алюминиевые сплавы относятся к числу конструкционных материалов с малым удельным весом, хорошей технологичностью, коррозионной стойкостью и при этом ценовой доступностью, что делает их востребованными во многих отраслях промышленности. Однако их прочностные характеристики, особенно при повышенных температурах эксплуатации, недостаточны, в связи с чем ученые не прекращают поиск решений этого вопроса. Одним из направлений исследований является создание на основе алюминия композиционных материалов путем внедрения в его состав дополнительных высокопрочных частиц второй фазы, в качестве которой используются, преимущественно, тугоплавкие керамические соединения. Но из обширного ряда наполнителей наиболее перспективным является карбид титана, который имеет самые близкие к алюминию размерные параметры кристаллической решетки, что способствует хорошей адгезии, а также обладает высокими показателями твердости, модуля упругости, температуры плавления и химической стойкости [1].

Определяющим фактором, влияющим на микроструктуру и механические свойства подобных композиционных материалов, является метод их изготовления, всю совокупность которых классифицируют по фазовому состоянию матричной основы и на этом основании выделяют методы твердо- и жидкофазные [2]. К твердофазным следует отнести прессование, экструзию, прокатку, уплотнение взрывом, диффузионную сварку и т.д. Но твердофазные методы получения композитов требуют сложного аппаратного оформления, не всегда позволяют контролировать качество связи между армирующим наполнителем и матрицей, а также могут сопровождаться ростом зерна матрицы при горячей обработке. В свою очередь, жидкофазные методы, к которым относят механическое замешивание наполнителя, пропитку и литье под давлением, считаются более перспективными, поскольку позволяют получать изделия сложной формы с равномерным распределением армирующего наполнителя по объему матрицы и практически не требуют последующей механической обработки, но их недостатком может являться плохая смачивае-

мость керамической фазы расплавом и трудности с вводом наполнителя высокой дисперсности [3]. В связи с этим, особую актуальность приобретает принципиально новый подход, активно развивающийся в последнее время и заключающийся в синтезе армирующей фазы из исходных элементных компонентов непосредственно в расплаве алюминия. Данная технология, основанная на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], предложенная в 2006 г. на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, характеризуется минимальными энергозатратами и реализуется в обычной плавильной печи. Первым результатом проведенного экзотермического взаимодействия компонентов шихты из порошков титана и углерода в расплаве алюминия стало получение композиционного материала Al-10%TiC с размерами частиц карбидной фазы на уровне 2–4 мкм [5]. Однако общеизвестно, что повышение дисперсности армирующей фазы, вследствие задействования механизмов Орована, Холла-Петча, несовпадения коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя и т.п., приводит к большему упрочнению материалов. В связи с этим, далее был проведен дополнительный комплекс исследований, который позволил установить, что применение таких приемов как использование флюса MX3 в количестве 0,1 % от массы плавки, применение крупнодисперсного порошка титана марки ТПП-7 или добавление порошка алюминия марки ПА-4 в порошковую шихту позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых частиц карбидной фазы: с 2–4 мкм до 0,17–0,35 мкм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в составе образца Al-10%TiC; а добавка титаносодержащей соли Na_2TiF_6 в количестве 5 % от массы шихты в ее состав дает возможность синтезировать частицы карбида титана размером от 100 нм, т.е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы. Сравнение механических показателей показало, что армирование ультрадисперсными и наноразмерными частицами карбида титана повышает прочностные характеристики композита Al-10%TiC в 2,5–2,9 раза по сравнению с чистым алюминием, в то время как армирование микронными частицами карбида титана (2–4 мкм) СВС-композита Al-10%TiC – всего лишь в 1,5–1,7 раза по сравнению с чистым алюминием, а, кроме

того, меньший размер армирующих частиц обеспечивает и трехкратное повышение ударной вязкости [6].

Однако, помимо увеличения дисперсности карбидной фазы, дальнейшее повышение механических характеристик композиционных материалов может быть достигнуто в результате легирования матричной основы путем реализации хорошо изученных механизмов твердорастворного или дисперсионного упрочнения. Наиболее распространенным легирующим элементом для алюминиевой основы является медь, наличие которой позволяет достичь удовлетворительного уровня прочности и жаропрочности, а также делает сплавы системы Al-Cu термически упрочняемыми. При высоких температурах медь растворяется в решетке алюминия в количестве до 5,7 %, а с понижением температуры растворимость меди уменьшается, достигая 0,1 % при 20 °С, при этом из твердого раствора выделяется упрочняющая θ -фаза состава CuAl_2 , имеющая сравнительно высокую твердость (530 HV) [7].

В ряде опубликованных исследований зарубежных авторов показана возможность получения подобных материалов. К примеру, в работе [8] были получены композиционные материалы на основе Al-4%Cu двумя методами: порошковой металлургией и механическим замешиванием в расплав. В первом случае с порошковой основой спекали 10 масс.% TiC двух разных средних размеров (1,5 и 2,5 мкм), во втором – в расплав вводили 5, 10, 15 и 20 об.% TiC с размером частиц 2,9 мкм. Хотя во всех образцах отмечается равномерное распределение карбидной фазы, в литом посредством РФА были выявлены только матричные фазы α -Al и CuAl_2 , а в спеченном присутствовали также интерметаллиды $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Показатели твердости и износостойкости были улучшены во всех случаях, однако литой образец с 20 об.% TiC показал максимальные характеристики. В другой работе [9], в качестве матрицы был использован алюминиевый сплав серии 2024, включающий 4,5%Cu, в состав которого вводилась приготовленная методом СВС лигатура Al-10%TiC. Сообщается, что процентное увеличение предела текучести и предела прочности при растяжении составило около 15 и 24 % соответственно, а твердость по Виккерсу увеличилась примерно на 35 %, хотя в составе образца, помимо фазы CuAl_2 , были идентифицированы также фазы Al_3Ti и Al_3C_4 различной морфологии.

Не менее важным является вопрос метода легирования. В традиционных технологиях основным способом ввода меди в расплав является, конечно, лигатурный метод, который нашел применение и при производстве композиционных материалов [10, 11]. Но практикуется также введение легирующих элементов в жидкий алюминий в виде порошков, и осуществляться оно может тремя способами: введение брикетированных порошков, зачастую с добавлением флюсов; введение кусков плавленной массы из флюса и введенного в него порошка металла; вдувание порошков легирующего металла с помощью инертного газа. Сообщается, что с увеличением дисперсности частиц легирующих элементов повышается и скорость их растворения в расплаве и, например, с уменьшением диаметра частиц марганца с 40 до 5 мкм, скорость их растворения в расплаве увеличивается в 8 раз [12]. Таким образом, введение меди в виде порошка может быть эффективным приемом, однако, применительно к композиционным материалам, сообщается лишь о примере ввода в состав шихты порошкового соединения CuO , присутствие которого обеспечивает протекание экзотермической реакции $6\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$, повышающей температуру расплава, что позволяет проводить СВС карбида титана при его начальных температурах 750–920 °С, однако при этом всегда присутствует побочный продукт в виде фазы Al_3Ti [13].

В целом, положительное влияние легирующей добавки меди на свойства композитов не вызывает сомнения, однако ее оптимальное количество, возможность ввода в виде порошка и влияние на дисперсность армирующей фазы карбида титана в составе СВС-композитов до сих пор не установлены, в связи с чем исследование данных вопросов было поставлено целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовались следующие компоненты: алюминий технический А7 (чистота 99,7 %), порошок меди ПМС-1 (чистота 99,5 %), порошок титана ТПП-7 (чистота 97,9 %), углерод технический П-701 (чистота 99,7 %), галоидная соль Na_2TiF_6 (массовая доля основного вещества не менее 99,0 %).

Для формирования матричного расплава в расплав алюминия при температуре 800 °С вводили порошковую медь в виде 3–4 навесок насыпной плотности, завернутых в алюминиевую фольгу, из расчета формирования образцов

композиционного материала с содержанием 2,5; 3,5 и 5 %Cu. Далее следовал подогрев расплава до температуры 900 °С, выдержка и поочередный ввод навесок из алюминиевой фольги, содержащих 10 масс.% СВС-шихты из взятых в стехиометрическом соотношении порошков титана и углерода технического с добавкой 5% Na_2TiF_6 .

Изготовление металлографических шлифов проводили на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме. Микроскопический анализ образцов проводился с применением растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6390A. Элементный химический состав осуществлялся методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на растровом микроскопе с применением приставки энергодисперсионных спектров Jeol JED-2200, концентрация компонентов определялась как среднее значение из 4–5 локальных измерений на разных участках. Оценка степени равномерности распределения армирующих частиц по объему производилась с использованием программной разработки для анализа структур литых металломатричных композиционных материалов на основе платформы ImageJ [14], согласно которой бинаризованное изображение разбивается на равные квадратные области, в каждой из которых вычисляется общее количество частиц и рассчитывается их среднее арифметическое количество на единицу площади поверхности, а затем вычисляется стандартное отклонение среднего числа частиц на единицу площади поверхности шлифа. Степень равномерности распределения частиц автоматически определяется как отношение стандартного отклонения к среднему арифметическому их числа. Полученное числовое значение может варьироваться от 0 до 1, где нулевое значение означает совершенно однородное распределение, а значение 1 соответствует крайне неравномерному (агломерированному) распределению. Исследование фазового состава осуществлялась с применением рентгенофазового анализа (РФА) посредством автоматизированного дифрактометра марки ARL X'trA (Thermo Scientific) при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин Си-излучения. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 по ГОСТ 1497–84, твердость образцов – на твердомере ЗИП ТК-2М методом Бригелля по ГОСТ 9012–59.

Результаты и обсуждение

В ходе всех экспериментальных плавок сразу наблюдалась интенсивная СВС-реакция, сопровождающаяся активным искро- и газовыделением, а полученные микроструктуры синтезированных образцов, представленные на рис. 1, включают многочисленные мелкие частицы блочной формы с размерами 100–200 нм, приблизительно одинаковой и достаточно высокой степенью равномерности распределения –

0,39; 0,41 и 0,42 соответственно. Проведенный далее МРСА показал, что частицы состоят из титана и углерода, а в составе матрицы во всех образцах присутствует медь (рис. 2). Данные РФА свидетельствуют о том, что при содержании меди в количестве 2,5 %, она остается преимущественно в составе твердого раствора, а образцы с 3,5 и 5%Cu содержат уже достаточное количество фазы CuAl_2 , фиксируемое на их дифрактограммах (рис. 3).

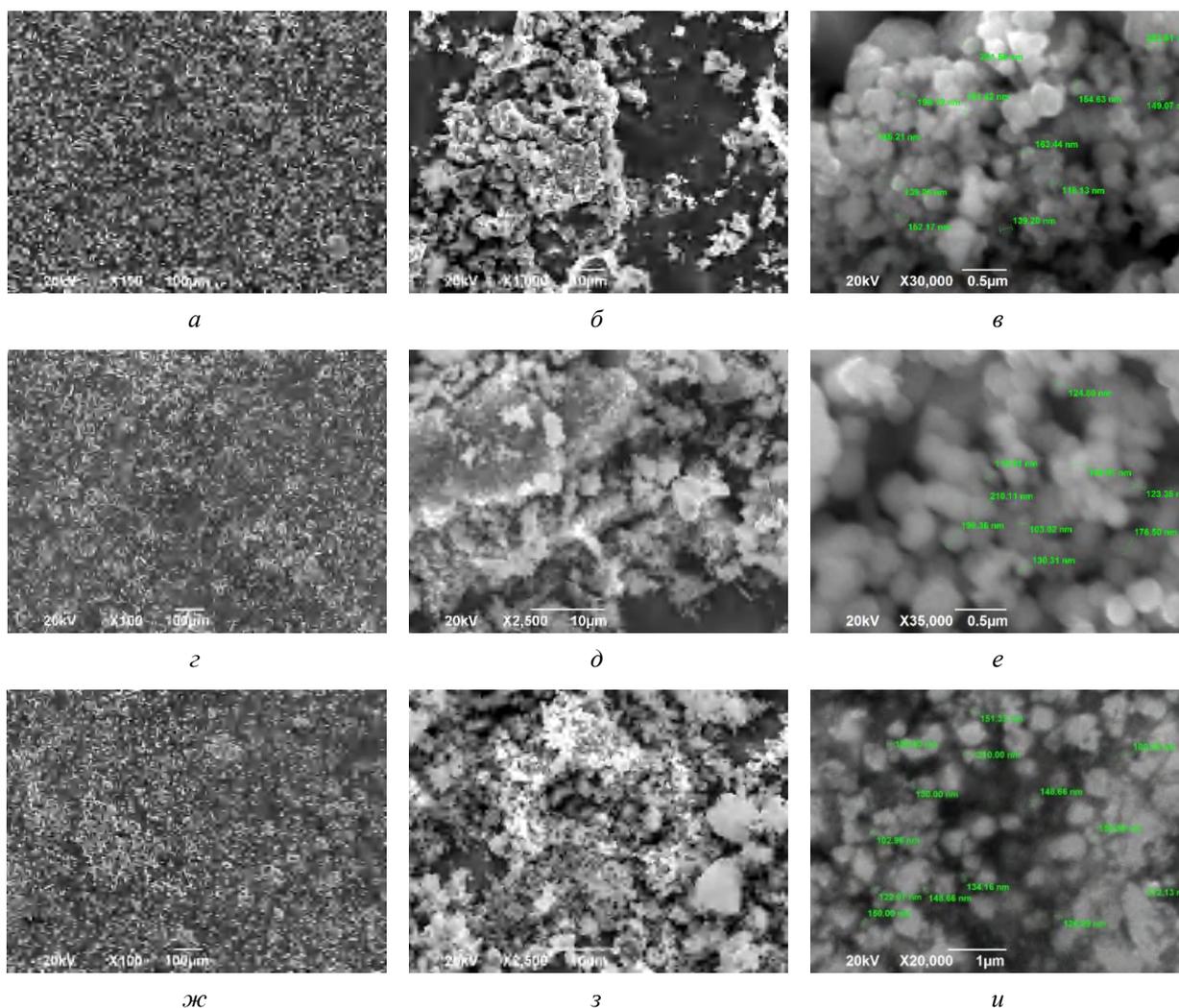
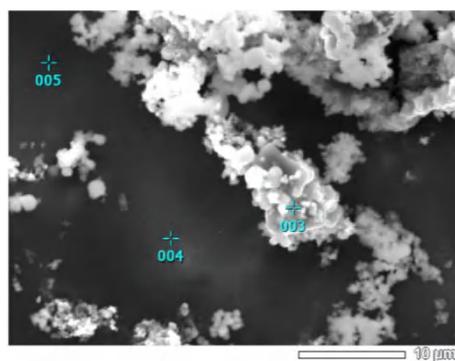


Рис. 1. Микроструктура образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а, б, в – 2,5%Cu; *г, д, е* – 3,5%Cu; *ж, з, и* – 5%Cu

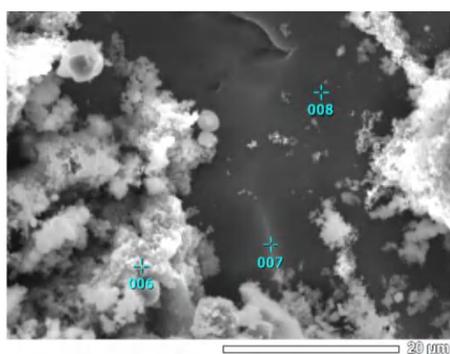
Предполагается, что наличие многочисленных высокодисперсных частиц карбидной фазы вызывает искажения кристаллической решетки матричного алюминия и тем самым способствует дополнительному выделению меди из твердого раствора в составе θ -фазы, наличие которой,

в свою очередь, снижает температуру расплава в зоне реакции и таким образом препятствует росту в размерах частиц карбидной фазы и образованию ими агломератов, о чем свидетельствует сохранившийся уровень дисперсности частиц карбида титана на уровне 100–200 нм.



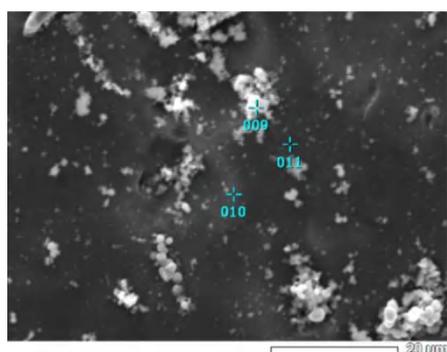
Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
003	2,13	67,78	30,09	–
004	91,11	7,39	–	1,5
005	90,93	9,07	–	–

а



Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
006	4,63	66,74	28,63	–
007	95,76	4,24	–	–
008	98,55	–	–	9,24

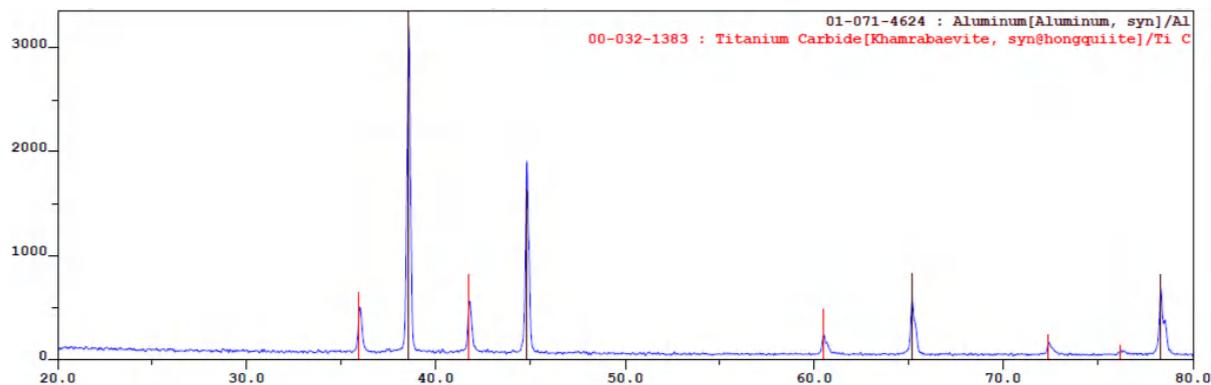
б



Номер маркера	Содержание элемента, масс.%			
	Al	Ti	C	Cu
009	22,73	39,68	37,17	0,42
010	95,86	2,97	–	1,14
011	97,46	–	–	2,54

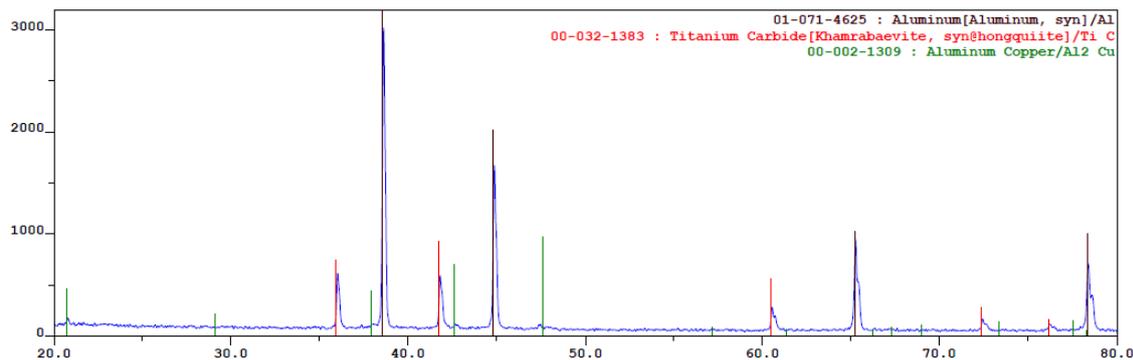
в

Рис. 2. МРСА образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а – 2,5%Cu; б – 3,5%Cu; в – 5%Cu

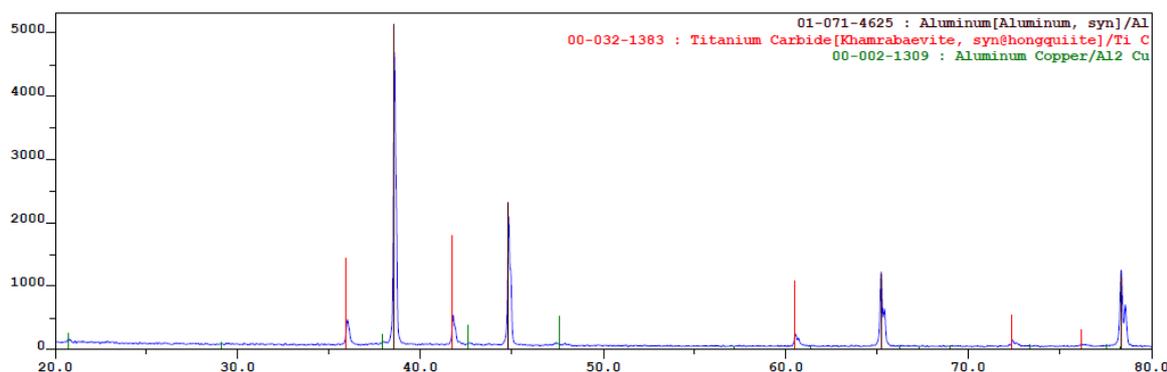


а

Рис. 3. Дифрактограммы образцов Al-10%TiC с легирующей добавкой меди:
а – 2,5%Cu; б – 3,5%Cu; в – 5%Cu (См. также с. 33)



б



в

Рис. 3. Окончание

Несмотря на то, что присутствие фазы CuAl_2 установлено инструментально (рис. 3), по результатам электронной микроскопии на рис. 1 эта фаза не визуализируется, что может быть связано с ее малыми размерами. В работе [11] показано, что с увеличением в составе композиционного материала на основе Al-4,5\%Cu массовой доли наночастиц TiC с размером 190,9 нм до 2 %, повышается плотность дислокаций, а размер матричного зерна снижается с 490 до 43 мкм, в результате чего возникает более высокая плотность границ зерен и затрудняется диффузия атомов меди, что ускоряет процессы зарождения θ -фазы и приводит к уменьшению ее размеров со 150 до 37 нм. Эту же тенденцию отмечают и в работе [15], где наночастицы карбида титана были сначала получены методом СВС из порошка титана и углеродных нанотрубок, а затем введены в расплав Al-5\%Cu в количестве до 1 масс.%, и приводятся данные, что в матричном сплаве выделения полукоргерентной θ' -фазы единичны и имеют размеры в ширину 10–15 нм, в длину 180 нм, тогда как в образцах композита их количество и равномерность распределения существенно увеличиваются, при этом размеры, наоборот, уменьшаются и состав-

ляют не более 2–5 нм в ширину и до 80 нм в длину. Повышение дисперсности соединения CuAl_2 является очень благоприятным фактором, поскольку известно, что одним из приемов для повышения прочности алюминиево-медных сплавов является добавка, например, кадмия, который повышает эффект старения именно за счет диспергирования упрочняющей θ -фазы [16]. В связи с этим логично предположение, что и в присутствии 10 масс.% ультра- и нанодисперсных частиц карбида титана, происходит выделение устойчивой против коагуляции высокодисперсной θ -фазы, что должно ограничивать проход дислокаций и приводить к повышению прочности, причем в тем большей степени, чем больше содержание меди.

Проведенный в заключение сравнительный анализ механических характеристик матричных основ и образцов композиционных материалов подтвердил, что совместное армирование 10% TiC и легирование 5% Cu позволяет повысить временное сопротивление на 44 % и твердость на 33 % при достаточном запасе пластичности и получить уровень свойств, сопоставимый с характеристиками промышленного сплава AM5 (таблица).

Механические свойства основ и композиционных материалов [17]

Образцы	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	σ_b [МПа]	δ [%]	Ψ [%]	НВ
Матричные основы					
Al (A7)	67	81	9,4	20,0	20,0
Al-5%Cu	65	136	11,7	24,2	48,0
Сплав AM5	–	188	7	8	61,7
Композиционные материалы					
Al-10%TiC	82	110	11,6	23,0	35,0
Al-5%Cu - 10%TiC	–	196	8	11	64,0

На основании полученных результатов можно заключить, что легирование медью композиционного материала Al-10%TiC позволяет сохранить высокий уровень дисперсности карбидной фазы, а к использованию следует рекомендовать добавку меди в количестве 5 масс.%, как обеспечивающую выделение наибольшего количества θ -фазы и, за счет этого, максимальное повышение механических характеристик получаемого композиционного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) / Ю. Л. Крутский, Т. С. Гудыма, И. Д. Кучумова, Р. Р. Хабиров, К. А. Антропова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 5. – С. 305–322. – DOI: 10.17073/0368-0797-2022-5-305-322.
2. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учеб. пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2015. – 141 с. – ISBN 978-5-7038-4082-5.
3. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители : учеб. пособие / Л. А. Мальцева, В. А. Шарапова : М-во образования и науки Российской Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 120 с. – ISBN 978-5-7996-1033-3.
4. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учеб. пособ. / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов : под науч. ред. В. Н. Анциферова. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
5. Луц, А. Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов : монография / А. Р. Луц, А. Г. Макаренко. – Самара : Издательство Самарского ГТУ, 2008. – 175 с.
6. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана : обзор / А. П. Амосов, А. Р. Луц, Е. И. Латухин, А. А. Ермошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 1. – С. 39–49.
7. Шеметев, Г. Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение : учеб. пособ. по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Часть 1 / Г. Ф. Шеметев. – Санкт-Петербург : СПбГПУ [электрон. ресурс]. – 2012. – 155 с.
8. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particulates // Kaftelen H., Necip U., Gultekin G., M. Lutfi O, Hani H. // Composites: Part A. - 2011. – p. 812-824. DOI:10.1016/j.compositesa.2011.03.016
9. Fabrication and Characterizations of Mechanical Properties of Al-4.5%Cu/10TiC Composite by In-Situ Method / Kumar A., Manas M. M., Pradeep K.J. // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. - 2012. – 11. p. 1075-1080.
10. Microstructure and Tensile Properties of In Situ TiCp/Al-4.5 wt.% Cu Composites Obtained by Direct Reaction Synthesis / Y.F. Liang, J.E. Zhou, and S.Q. Dong // Materials Science and Engineering A. - 2010. - 527. – p. 7955–7960. DOI:10.1016/j.msea.2010.08.098.
11. Remarkable improvement in strength and ductility of Al-Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles / G. Yi, H. Li, C. Zang, W. Xiao, C. Ma // Materials Science and Engineering. - 2022. - A 855. – 143903. DOI:10.1016/j.msea.2022.143903.
12. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов / В. И. Напалков, С. В. Махов, Б. Л. Бобрышев, В. С. Моисеев. – М. : Теплотехник. – 2011. – 496 с. – ISBN: 978-5-98457-097-8.
13. Composites Fabricated by a Thermally Activated Reaction Process in an Al Melt Using Al-Ti-C-CuO Powder Mixtures. Part I: Microstructural Evolution and Reaction Mechanism / Y. H. Cho, J. M. Lee, S. H. Kim // Metallurgical and Materials Transactions. – 2014. – Vol. 45 A. – p.5667-5678. DOI: 10.1007/s11661-014-2476-x.
14. Разработка программного обеспечения для специальных задач металлографического анализа / И. В. Шабалдин, Е. С. Прусов, В. Б. Деев // Литейное производство. – 2024. – № 5. – С. 27–30.
15. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility / D. Zhou, F. Qian, Q. Jiang // Materials Science and Engineering. - 2015. - A 622. – p. 189–193. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.006.
16. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. Н. Елагин, В. А. Ливанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСиС. – 1999. – 416 с.
17. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al-2%Mn)-10%TiC и (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC при легировании порошковым марганцем / А. Р. Луц, А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. Д. Рыбаков, В. А. Новиков, С. И. Шипилов // Известия вузов. ПМ и ФП, 2018. – № 3. – С. 30–40. – DOI:10.17073/1997-308X-2018-3-30-40

УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-35-38

*В. П. Кулевич, А. И. Богданов, В. Г. Шморгун, Д. Э. Седов
И. А. Соколенко, Е. И. Голубева, А. Н. Кириченко*

**ОЦЕНКА АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА,
АРМИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: kulevich.vp@gmail.com

Методом царапания оценена когезионная и адгезионная прочность алюминидных покрытий, сформированных на поверхности технически чистого титана в расплаве алюминия после термической обработки при 850 °С. Показано, что покрытие, внешний слой которого имеет каркасную структуру, состоящую из частиц $TiAl_3$, окруженных сеткой $Al_2O_3 + TiO_2$, а внутренний сплошной слой, прилегающий к титану, состоит из слоев интерметаллидов $TiAl_2$, $TiAl$ и Ti_3Al , не имеет адгезионных и когезионных трещин вплоть до нагрузки в 3 Н.

Ключевые слова: титан, алитирование, термообработка, покрытия, адгезия, когезия

*V. P. Kulevich, A. I. Bogdanov, V. G. Shmorgun, D. E. Sedov
I. A. Sokolenko, E. I. Golubeva, A. N. Kirichenko*

**EVALUATION OF ADHESION PROPERTIES OF TITANIUM ALUMINIDE
COATINGS REINFORCED WITH ALUMINUM OXIDE FILLER**

Volgograd State Technical University

The cohesive and adhesive strength of aluminide coatings formed on the surface of commercially pure titanium in molten aluminum after heat treatment at 850°C was estimated by the scratching method. It is shown that the coating, the outer layer of which has a framework structure consisting of $TiAl_3$ particles surrounded by an $Al_2O_3 + TiO_2$ net, and the inner continuous layer adjacent to titanium consists of $TiAl_2$, $TiAl$ and Ti_3Al intermetallic compounds layers, does not have adhesive and cohesive cracks up to a load of 3 N.

Keywords: titanium, aluminizing, heat treatment, coatings, adhesion, cohesion

Введение

Использование покрытий на основе алюминидов титана, армированных алюмооксидным наполнителем целесообразно для увеличения их высокотемпературных показателей. Работы в направлении создания подобных материалов, включающих тугоплавкие соединения, ведутся уже давно как в нашей стране, так и за рубежом. Однако основной проблемой таких материалов является недостаточная связь на границе раздела «матрица–армирующий компонент» и технологическая сложность по обеспечению равномерного распределения упрочнителя в материале матрицы [1].

Известно, что при использовании метода горячего алитирования с последующей термообработкой при температуре выше температуры плавления алюминия происходит формирование алюминидного покрытия на основе $TiAl_3$ с высоким уровнем оксидной фазы, распределенной по объему покрытия [2, 3].

Целью настоящей работы являлось исследование адгезионных и когезионных показателей покрытий, полученных на поверхности титана ВТ1-0 после его алитирования погружением в расплав и последующей термообработки.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах из технически чистого титана ВТ1-0 с покрытием, сформированным после горячего алитирования и термической обработки.

Алитирование образцов из технического титана ВТ1-0 размером $10 \times 10 \times 2$ мм осуществляли при их погружении в расплав алюминия. Для получения расплава навеску АД1 нагревали в печи SNOL 8.2/1100 до температуры 740 °С в графитовом тигле. Титановые образцы предварительно зачищали на наждачной бумаге зернистостью до 800 и обезжировали. Подготовленные образцы погружали в ванну с расплавом на 2 мин, а затем извлекали из тигля

© Кулевич В. П., Богданов А. И., Шморгун В. Г., Седов Д. Э., Соколенко И. А., Голубева Е. И., Кириченко. А. Н., 2025.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>

и охлаждали на воздухе. Таким образом все титановые образцы были покрыты однородным слоем алюминия толщиной около 40 мкм.

Термическую обработку алитированных образцов проводили в печи SNOL 8.2/1100 по режиму 850 °С, 5 ч.

Изучение процессов адгезионного/когезионного разрушения покрытий, а также определение их твердости царапанием производили на базе микротвердомера ПМТ-3М. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса с углом при вершине 136°. Горизонтальная движущая сила прикладывалась через микровинт к вращающейся платформе микротвердомера. Нанесение

царапин длиной 500 мкм проводили в плоскости металлографического шлифа из подложки через покрытие с выходом за его пределы. Скорость равномерного перемещения столика составляла 20 мкм/с. Вертикальная нагрузка на индентор варьировалась в пределах 0,1–5 Н. Определение геометрических параметров царапины (рис. 1) проводилось с помощью оптической микроскопии (Olympus BX61).

В качестве параметра, характеризующего когезионное разрушение покрытия, использовали критическое расстояние (L_k) – расстояние от начала конического уширения царапины, формирующегося при выходе индентора из покрытия, до поверхности покрытия (рис. 1).

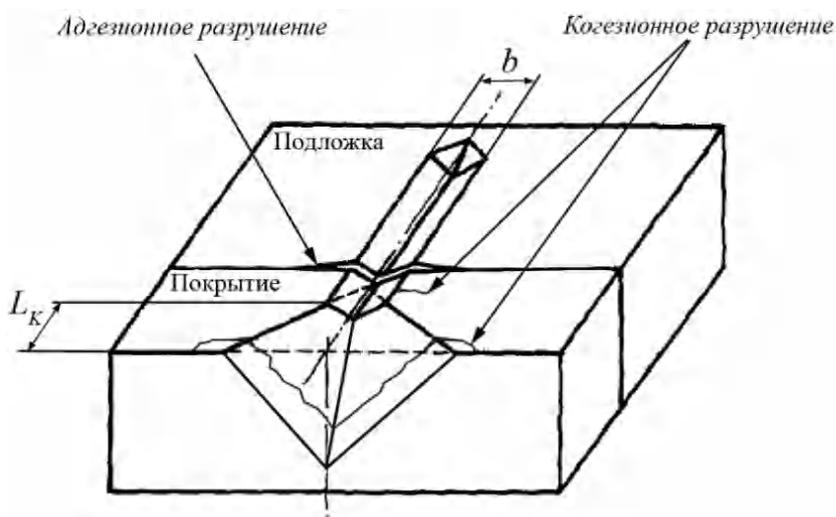


Рис. 1. Схематическое изображение определения ширины царапины и критического расстояния

Значение твердости (МПа) при царапании, характеризующее истинное сопротивление разрушению, определяли по формуле:

$$H = (0,3782 \cdot F) / b^2,$$

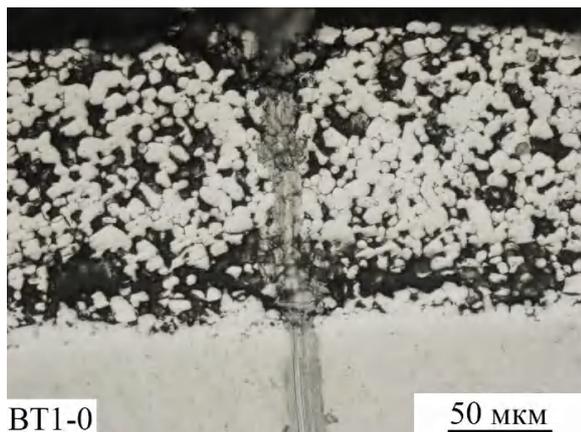
где F – сила вдавливания, Н; b – ширина царапины, мм.

Результаты и их обсуждение

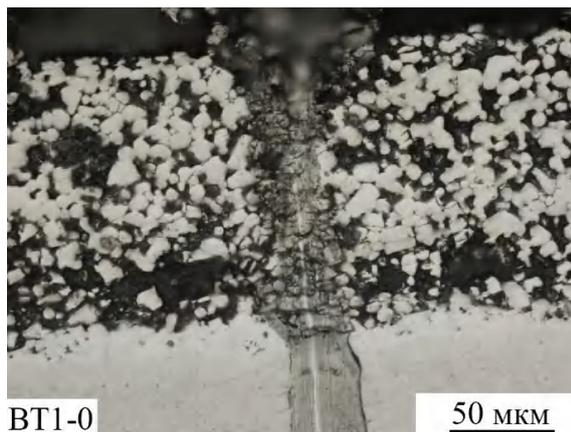
После алитирования в расплаве и термообработки при 850 °С было получено покрытие, по своему химическому и фазовому составу соответствующее полученному в работе [3]. Внешний слой покрытия имел каркасную

структуру, состоящую из частиц $TiAl_3$, окруженных сеткой Al_2O_3 , а внутренний сплошной слой, прилегающий к титану, состоял из слоев интерметаллидов $TiAl_2$, $TiAl$ и Ti_3Al .

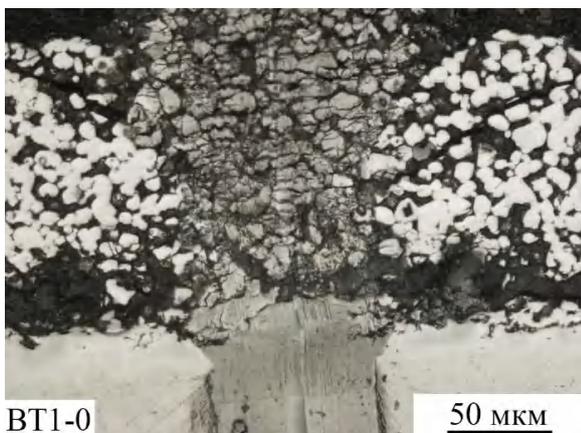
Прохождение индентора по покрытию сопровождалось выкрашиванием отдельных включений интерметаллида и оксидов и последующим их удалением из царапины. При переходе от титановой подложки к покрытию, несмотря на высокую твердость алюминидов и оксидов, ширина царапины практически не изменялась. Адгезионные и когезионные трещины в покрытии не наблюдались до нагрузки 3 Н (рис. 2).



a



б

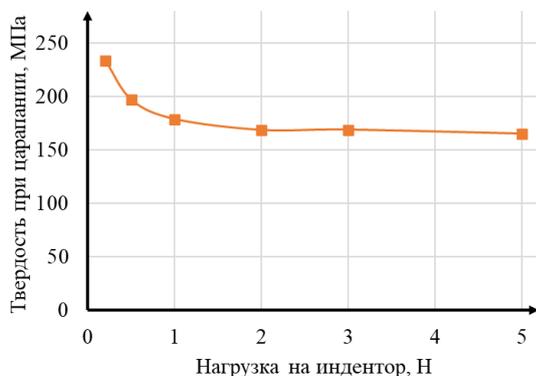


в

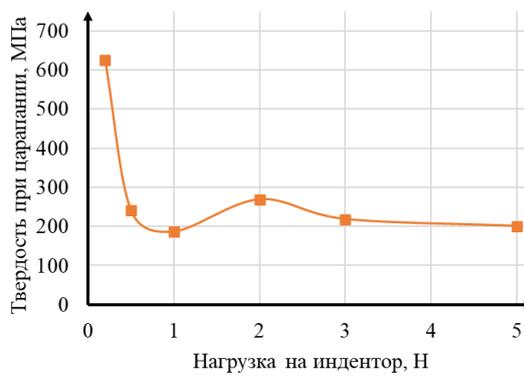
Рис. 2. Структура покрытий после ТО 850 °С, 5 ч, с микроцарапинами, нанесенными под нагрузкой 0,2 (*a*), 0,5 (*б*) и 3 Н (*в*)

Анализ полученных графических зависимостей позволил установить влияние прикладываемой нагрузки на твердость при царапании (рис. 3) и критическое расстояние L_c (рис. 4). При малых значениях нагрузки до 0,5–1 Н наблюдаются отклонения значений твердости царапания от установившихся значений, что в случае подложки может быть связано с погрешностью измерений, а в покрытых образцах – недоста-

точностью такой нагрузки для разрушения межфазных связей оксид–интерметаллид. С ростом нагрузки межфазные связи разрываются, твердость снижается до ~200 МПа и далее уже не зависит от прикладываемой нагрузки. Критическое расстояние и максимальное уширение царапины у поверхности покрытия плавно увеличиваются с ростом нагрузки на индентор.



a



б

Рис. 3. Твердость при царапании подложки BT1-0 (*a*) и покрытия (*б*)

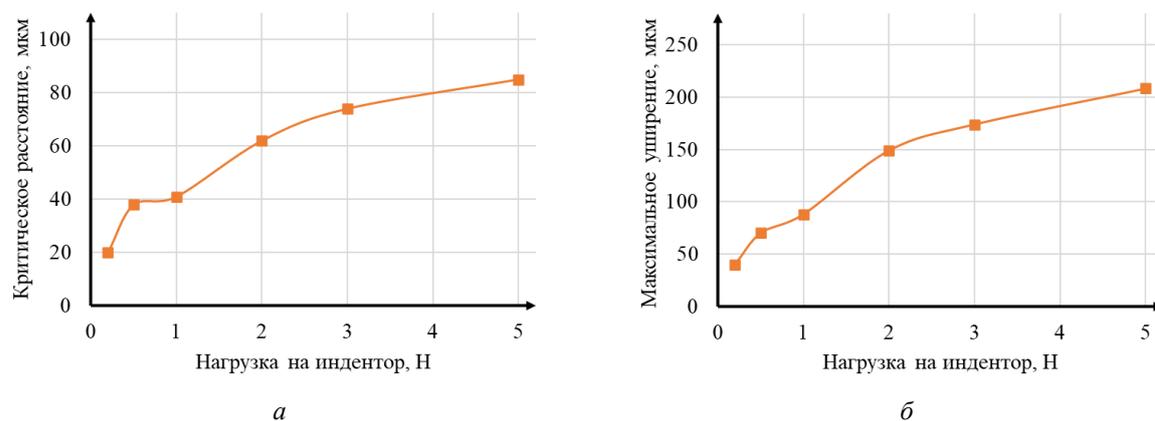


Рис. 4. Критическое расстояние, характеризующее когезионное разрушение покрытия (а) и максимальное уширение царапины на поверхности покрытия (б) (см. рис. 1)

Вывод

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в покрытии на титане ВТ1-0, внешний слой которых имеет каркасную структуру, состоящую из частиц $TiAl_3$, окруженных сеткой Al_2O_3 , а внутренний сплошной слой, прилегающий к титану, состоит из слоев интерметаллидов $TiAl_2$, $TiAl$ и Ti_3Al , реализуется механизм так называемого вязкого разрушения, при котором отслоение и скалывание покрытий может происходить только при очень больших нагрузках, либо в случае слабой адгезии. Основным для такого покрытия является механизм когезионного разрушения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Surface Modification of TiAl Intermetallics by Liquid Aluminizing/ I.C.Hsu, S.K.Wu, R.Y.Lin // *Materials Chemistry and Physics*, Vol.49, p. 184-190, The Netherland. (SCI) (CS83-0210-D002-003)
2. Deqing W., Ziyuan S., Yingli T. Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature // *Applied Surface Science*. – 2005. – Т. 250. – №. 1-4. – С. 238-246.
3. Исследование влияния посттермообработки на структуру алитированного слоя на титане ВТ1-0 / А. И. Богданов, В. П. Кулевич, В. Г. Шморгун, М. А. Разуваев, И. А. Соколенко // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 10 (293) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 10–14. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-10-293-10-14.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-39-42

Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот, Н. А. Палагин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТОРИЧНЫХ ФТОРОПЛАСТОВ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

В данном исследовании проведен анализ воздействия взрывного прессования на термические характеристики вторичного фторопласта-4 и композита на его основе, содержащего 20 % порошка кокса. В ходе работы были применены методы дифференциально-термического и микроструктурного анализов, что позволило получить сведения, позволяющие оптимизировать процесс переработки полимерных отходов.

Ключевые слова: взрывное прессование, вторичный фторопласт, дифференциально-термический и микроструктурный анализы

N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, L. Yu. Drobot, N. A. Palagin

STUDY OF THE INFLUENCE OF BLAST TREATMENT ON THERMAL CHARACTERISTICS OF SECONDARY FLUOROPLASTS

Volgograd State Technical University

This study analyzes the impact of explosive pressing on the thermal characteristics of secondary fluoroplastic-4 and a composite based on it containing 20% coke powder. During the work, differential thermal and microstructural analysis methods were used, which made it possible to obtain information that allows optimizing the polymer waste recycling process.

Keywords: explosive pressing, secondary fluoroplastic, differential thermal and microstructural analysis

Введение

Применение изделий из фторопласта-4 (Ф-4) и композитов на его основе всегда эффективно, так как их использование повышает надежность, увеличивает срок службы конструкций и механизмов, облегчает ремонт и эксплуатацию, чем обусловлен быстрый рост фторполимерной промышленности [1]. Однако при производстве изделий и заготовок из Ф-4 и композитов на его основе до пятидесяти процентов материала уходит в стружку [2]. Высокие темпы потребления фторопластов, их высокие химическая, термическая и климатическая стойкость привели к накоплению значительного количества промышленных отходов. До сих пор проблема утилизации отходов фторопластов остается нерешенной из-за высокой вязкости расплава этого полимера и низкой рентабельности производства вторичных изделий [3–5].

Перспективным методом переработки промышленных полимерных отходов является взрывное прессование (ВП) – метод воздействия на материалы, который позволяет создавать высокие давления, скорости нагружения и температуры одновременно [6–8]. Ранее проведенные исследования показали, что взрывное прессование порошковых полимерных материалов активизирует поверхность за счет трения, пластической деформации, нагрева и ионизации воздуха в порах. Это влияет на процесс спекания заготовок и свойства получаемых материалов [7–8].

Целью данной работы является изучение термических свойств вторичных фторопласта-4 и композита на его основе, содержащего 20 % порошка кокса (Ф4К20), полученных взрывным прессованием промышленных отходов.

Материалы и методы исследования

Образцы были изготовлены взрывным прессованием в цилиндрической стальной ампуле фторопластовой стружки. Давление прессования обеспечивалось применением взрывчатого вещества и составляло 0,5–0,6 ГПа. Для сравнительного анализа термических свойств образцы были получены из порошка Ф-4 и промышленной стружки марок Ф-4 и Ф-4К20.

После взрывного прессования полученные полимерные заготовки спекались при температуре 380 °С, время выдержки составляло 10 минут на миллиметр толщины образца.

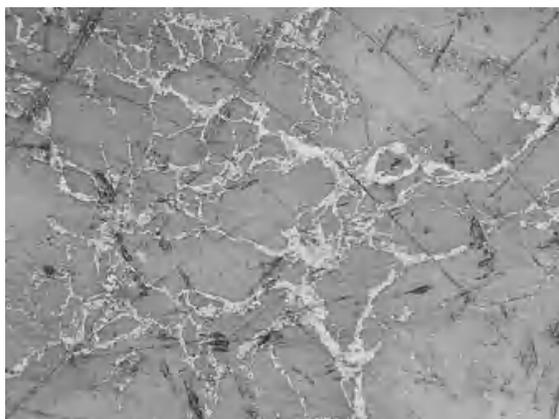
Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Olympus BX-61» в отраженном свете. Дифференциально-термический (ДТА) анализ проводили на дериватографе системы PAULIK-PAULIK-ERDEL при скорости нагрева 10 С/мин.

Результаты исследований

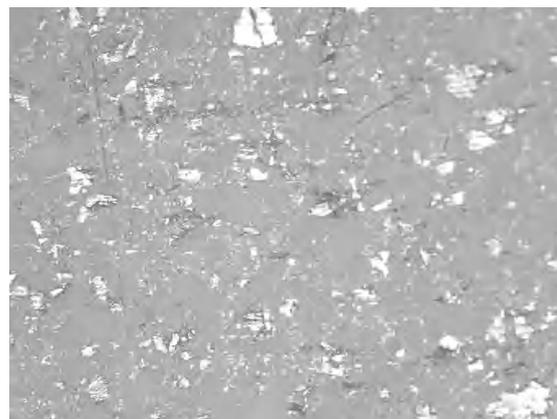
Полученные образцы фторопластов оценивались визуально и с помощью микроструктур-

ного анализа. Цилиндрические образцы высотой 200 мм и диаметром 20 мм визуально представляли монолитный материал без трещин и расслоений. Изучение микроструктуры спрессованных взрывом образцов выявило у вторичного Ф-4 наличие развитых границ межчастичного взаимодействия (рис. 1, а). Образование зон между отдельными частицами полимера, несомненно, связано с высокоскоростным нагружением и соответствующими условиями взаимодействия на границах контакта.

Обработка взрывом отходов наполненного 20 % кокса Ф-4 (Ф-4К20) дает аналогичный результат (рис. 1, б), но при этом в процесс формирования граничных зон включается наполнитель, привнося свое влияние. При исследовании микроструктур вторичного Ф-4К20 видно, что после взрывного прессования наполнитель равномерно распределен по объему, нет отдельных крупных включений, как в исходном материале [8], что свидетельствует о его дроблении при высокоскоростной деформации стружки.



а



б

Рис. 1. Микроструктура вторичных Ф-4 (а) и Ф-4К20 (б) после ВП (x200)

В результате исследований термических свойств методом ДТА стружки Ф-4 и Ф-4К20 исходной и после ВП показало, что значительных различий в ходе кривых ДТА не обнаруживается, что характеризует устойчивость химической структуры полимера к взрывному воздействию (рис. 2, 3). Однако выявлены определенные количественные и качественные различия в ходе кривых исследованных материалов.

На кривой ДТА исходной стружки Ф-4 (рис. 2, кривая 1) наблюдается заметное снижение эндо- и экзо- эффектов, связанных с плавлением кристаллической фазы, термоокислени-

ем и деструкцией макромолекул по сравнению с исходным Ф-4 (рис. 4, кривая 1). Снижение теплоты плавления обусловлено снижением степени кристалличности, а снижение экзоэффекта в совокупности с увеличением максимума температуры с 490 °С (рис. 4, кривая 1) до 500 °С (рис. 2, кривая 1), характеризует большую устойчивость макромолекулы к последующему термоокислению.

У вторичного материала из стружки Ф-4 после ВП установлено снижение температуры плавления кристаллической фазы до 313 °С и температуры начала разложения макромолекул до 430 °С (рис. 2, кривая 2), что на 14 °С

и 12 °С, соответственно, ниже по сравнению с исходной стружкой Ф-4 (рис. 2, кривая 1). У материала, полученного взрывным прессованием порошка, также наблюдается снижение температуры начала термодеструкции на 6 °С (рис. 4, кривая 2) по сравнению с исходным полимером. Полученные данные свидетельствуют о понижении термической устойчивости кристаллитов, а также макромолекул вторичного Ф-4 после ВП к последующему термоокислению, что подтверждается расчетными значениями энергии активации процесса термодеструкции (таблица).

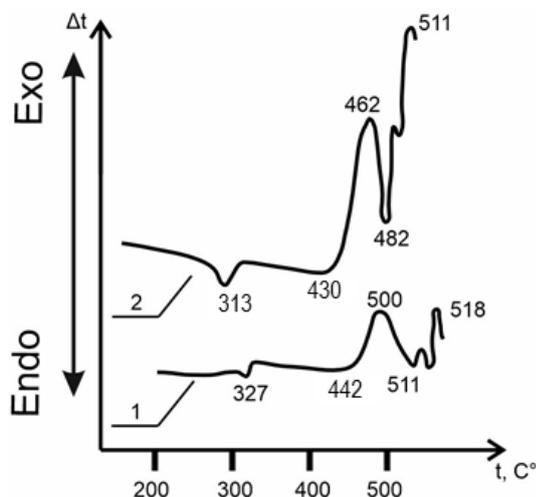


Рис. 2. Кривые ДТА стружки Ф-4 до (1) и после (2) ВП

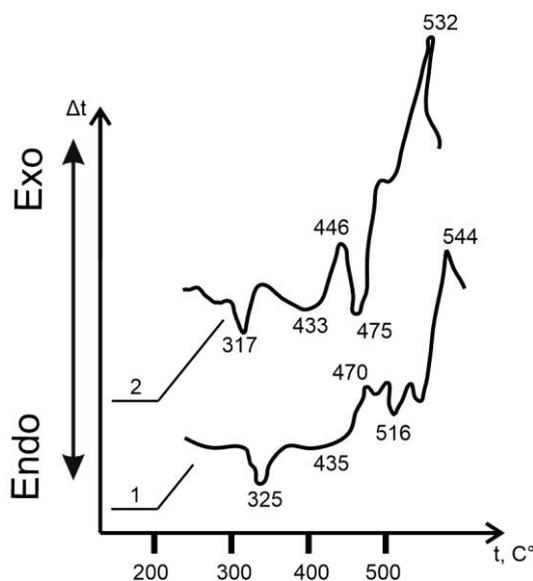


Рис. 3. Кривые ДТА стружки Ф-4К20 до (1) и после (2) ВП

Проведенные расчеты показали, что изменения структуры полимеров под воздействием взрывного прессования оказывают значительное влияние не только на их характерные температуры, но и на энергетические параметры тепловых процессов.

Установлено снижение энергии активации процесса термодеструкции после ВП у исходного Ф-4 в 1,8 раз, а после обработки стружки в 2,5 раза (таблица).

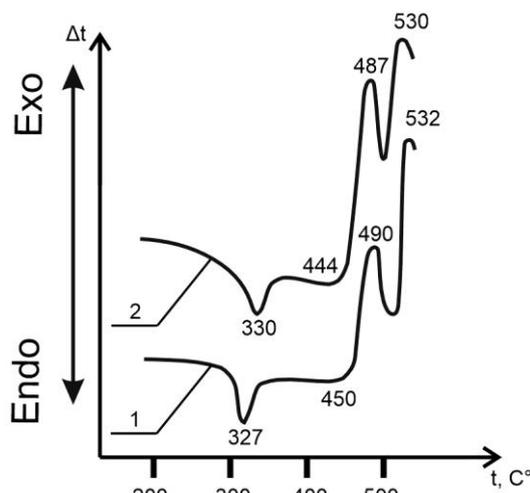


Рис. 4. Кривые ДТА Ф-4 до (1) и после (2) ВП порошка

Исследования вторичного материала композиции Ф4К20 методом ДТА показали, что в области эндоэффекта после ВП изменения такие же, как и у стружки Ф-4 после аналогичной обработки.

Температура плавления кристаллитов составляет 317 °С, что на 10 °С ниже, чем у исходного Ф-4 и вероятно вызвано дроблением и повышением дефектности кристаллической структуры в результате роста напряжений при высокоэнергетическом воздействии. Отмечено снижение начала процесса термоокисления стружки Ф4К20 как до, так и после ВП до 433–435 °С (рис. 3), что на 11–15 °С ниже, чем у аналогичных образцов из порошка Ф-4. Необходимо отметить, что расчетные значения энергии активации термодеструкции как стружки, так и вторичного композита существенно (в ~ 4 раза) ниже, чем у исходного Ф-4 (таблица). Таким образом в процесс деструкции Ф-4 включается наполнитель, привнося свое влияние в его интенсификацию.

Термические характеристики исследованных материалов на основе Ф-4

Материал	Вид материала	Температура плавления, °С	Температура деструкции, °С	Энергия активации термодеструкции E, кДж/моль
Порошок Ф-4	исходный	327	450	223,8
	после ВП	330	444	122,4
Стружка Ф-4	исходная	327	442	212,8
	после ВП	313	430	82,5
Стружка Ф-4К20	исходная	325	435	62,6
	после ВП	317	433	52,5

Выводы

Установлено, что ВП обеспечивает получение монолитных заготовок без следов расслоений и трещин из стружки Ф-4 и Ф-4К20.

Дифференциально-термическим анализом выявлено не существенное снижение термостойкости вторичных Ф-4 и Ф4К20, что подтверждается понижением температуры плавления с 327 °С до 313–317 °С и температуры начала термоокисления с 450 °С до 430–433 °С.

Снижение термической устойчивости вторичных фторопластов после ВП может быть использовано в альтернативных газофазных методах их вторичной переработки.

Выполненное исследование подтверждает, что взрывное прессование может быть эффективным методом переработки фторопластов с сохранением его эксплуатационных характеристик при высоких температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бузник, В. М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе / В. М. Бузник. – М. :

Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2009. – 31 с.

2. Головкин, Г. С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г. С. Головкин, В. П. Дмитренко. – М. : РУСАКИ. – 2005. – 472 с.

3. Цветников, А. К. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена / А. К. Цветников // Вестник Дальневосточного отделения российской академии наук. – 2021. – № 5. – С. 79–94.

4. Каплан, А. М. Теоретические основы российской энергосберегающей технологии утилизации полимеров / А. М. Каплан, В. Г. Никольский, Н. И. Чекунаев // Пластические массы. – 2007. – № 1. – С. 51–55.

5. Recycling of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Scrap Materials/ A.Lakshmanan, S. Chakraborty [Электронный ресурс]// <https://www.intechopen.com>, 2015. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/47771>

6. Адаменко, Н. А. Взрывная обработка термостойких полимеров : монография / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 240 с.

7. Адаменко, Н. А. Формирование структуры и свойств политетрафторэтилена при ударно-волновой обработке / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот // Материаловедение. – 2023. – № 7. – С. 8–16.

8. Adamenko, N. A. Explosive Pressing of Fluoroplastic Industrial Waste / N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, A. E. Gerasimuk // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – Vol. 50, No. 11-12. – P. 819-824.

УДК 621.822.18

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-42-48

А. В. Машков, К. Ю. Зерщиков

**РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВАРИАНТОВ МАТЕРИАЛОВ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОДШИПНИКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

ООО «Константа 2» (г. Волгоград)

e-mail: man2898@mail.ru

Проведено сравнение двух типов подшипников (МФЛ и МФП). Для оценки работоспособности подшипников использовано компьютерное моделирование в программном обеспечении SIMULIA/Abaqus. Проведены экспериментальные испытания подшипников в условиях сухого трения, в ходе которых измерялись износ, температура и коэффициент трения. Результаты показали, что подшипники из МФЛ демонстрируют меньший износ, но более высокий коэффициент трения и рабочую температуру, что делает их предпочтительными для малоподвижных соединений. В то же время подшипники из армированного стекловолокном фторопласта обеспечивают более низкий коэффициент трения и температуру, что делает их более подходящими для подвижных соединений.

Ключевые слова: металл-полимерный подшипник скольжения, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние

A. V. Mashkov, K. Yu. Zershchikov

DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE VARIANTS
OF METAL-POLYMER BEARING MATERIALS AND STUDY
OF THEIR PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS

ООО "Konstanta 2" (Volgograd)

A comparison of two types of bearings (MFL and MFP) was conducted. To evaluate the performance of the bearings, computer modeling was performed using the SIMULIA/Abaqus software. Experimental tests of the bearings were carried out under dry friction conditions, during which wear, temperature, and the coefficient of friction were measured. The results showed that bearings made of MFL exhibit less wear but a higher coefficient of friction and operating temperature, making them preferable for low-mobility connections. At the same time, bearings made of fiberglass-reinforced fluoroplastic provide a lower coefficient of friction and temperature, making them more suitable for movable connections.

Keywords: metal-polymer sliding bearing, finite element method, stress-strain state

В отличие от традиционных подшипников скольжения, требующих для нормальной эксплуатации наличия смазки, металлополимерные подшипники (МПП) скольжения сухого трения не нуждаются в обязательном наличии смазки в системе. Данная конструкция значительно облегчает обслуживание и повышает надежность работающей системы, а также снижает массу всей конструкции. В данной работе рассмотрены несколько вариантов исполнения полимерных подшипников сухого трения скольжения, изучены их эксплуатационные характеристики и проведено сравнение в условиях длительной работы.

Существует несколько типов лент для подшипников на основе полимерных композитов, которые впоследствии сворачиваются в разрезную втулку для использования в узлах трения, где недопустимо или крайне нежелательно применение смазки. Рассмотрим несколько вариантов, присутствующих на рынке:

металлофторопластовая лента (МФЛ), представляющая «сендвич», состоящий из металлической основы, на которую тонким слоем последовательно нанесены медь, бронза, и антифрикционный материал из суспензии фторопласта 4ДВ [3]. МФЛ выпускают ряд предприятий, в том числе ООО «Композит»;

композиционный материал для металлополимерных подшипников скольжения, выпускаемый ООО «Константа 2», включающий стальную основу, на которую нанесен адгезионный слой из композиции Ф4МБ и антифрикционный слой из армированного стекловолокном фторопласта 4 [4].

Металлическая подложка служит элементом, препятствующим потере устойчивости эластичного антифрикционного слоя при нагру-

жении. Действительно, каркас из различных композиций фторопласта имеет высокие прочностные характеристики на сжатие и мог бы служить самостоятельным элементом, воспринимающим нагрузку. Однако прочность фторопласта на изгиб низка, и, следовательно, необходим поддерживающий элемент, которым и является стальная подложка, соединенная с армирующим элементом с помощью адгезионного слоя. Кроме стали этот элемент можно изготавливать из любого другого материала, образующего жесткую подложку для антифрикционного слоя и прочно соединенного с ним, но стальная полоса является наиболее дешевым и технологичным элементом.

Часто подшипники работают в статическом или близком к нему режиме. Авторы [11] провели ресурсные испытания подшипников из двух разных материалов:

первый подшипник из нержавеющей стали с нанесенным на нее армированным стекловолокном фторопластом (далее МФП);

второй подшипник, представляющий свернутую в разрезную втулку металлофторопластовую ленту (далее МФЛ).

Известны основные критерии, определяющие работоспособность подшипников скольжения. Это, в первую очередь, допустимое давление в сопряжении p , температура T эксплуатации подшипника, скорость взаимного перемещения v и pv -фактор (произведение давления, действующего в подшипниковом узле, на скорость взаимного перемещения сопрягаемых поверхностей).

В таблице 1 представлены сравнительные характеристики двух основных типов металлофторопластовых подшипников, предлагаемых на российском рынке.

Таблица 1

Сравнительные характеристики подшипников МФП и МФЛ [1]

Параметр	Условия испытания на трение	Вид подшипника	
		МФП	МФЛ
Максимально допустимая нагрузка, МПа	статическая	400	250
	динамическая	180	150
	переменная	50	70
Максимальная скорость скольжения, м/с	сухое трение	0,5	2
	трение со смазкой	2	3
Максимальное значение pv-фактора, МПа · м/с	режим сухого трения	0,8	2
Коэффициент трения	минимальный	< 0,03	0,1
Рабочая температура, °С	максимальная	+ 260	
	минимальная	- 250	
Рабочие среды эксплуатации	Природный газ, нефть, нефтепродукты, органические растворители, растворы кислот и щелочей и др. агрессивные среды		

Для оценки работоспособности подшипника при квазистатическом нагружении нами были просчитаны эквивалентные напряжения и деформация антифрикционного слоя в момент нагружения подшипника с помощью программного обеспечения SIMULIA/Abaqus. Необходимость использования компьютерного моделирования объясняется наличием в конструкции подшипников элементов со значительно различающимися механическими свойствами.

МФП и МФЛ состоят из металлических и полимерных материалов. Свойства, требуемые

для расчета, указаны в табл. 2. Принято допущение, что все материалы идеально пластичны, т.е. нет упрочнения, и напряжения соответствуют пределу текучести. Деформации ограничены максимальным значением при разрыве.

Для оценки прочности были использованы два условия: условие предела текучести (отношение предельных напряжений к действующим) и условие по предельным деформациям.

$$\frac{\sigma_{\text{текучести}}}{\sigma_{\text{действующее}}} > 1.$$

Таблица 2

Свойства материалов МПП

Свойства	Сталь	Антифрикционный слой
Предел текучести при растяжении, МПа (МФП/МФЛ)	200/200	50/40
Относительное удлинение при разрыве, % (МФП/МФЛ)	20/20	5/5
Модуль упругости, ГПа (МФП/МФЛ)	200/200	2/2,5
Коэффициент Пуассона (МФП/МФЛ)	0,3/0,3	0,35/0,4
Коэффициент сухого трения скольжения фторопласта по стали	0,05	

Согласно формуле, предельная деформация подшипника под нагрузкой не должна превышать 0,1 мм. Общий вид модели представлен на рис. 1. Через элементы распределения усилий передана вертикальная нагрузка на верхнюю поверхность корпуса. К валу приложен момент.

Торцы вала закреплены от перемещений линейных, но допускается его вращение. Расчет выбран нелинейный.

На рисунках 2 и 3 показаны напряжения по Мизесу в антифрикционном слое моделируемых подшипников в МПа.

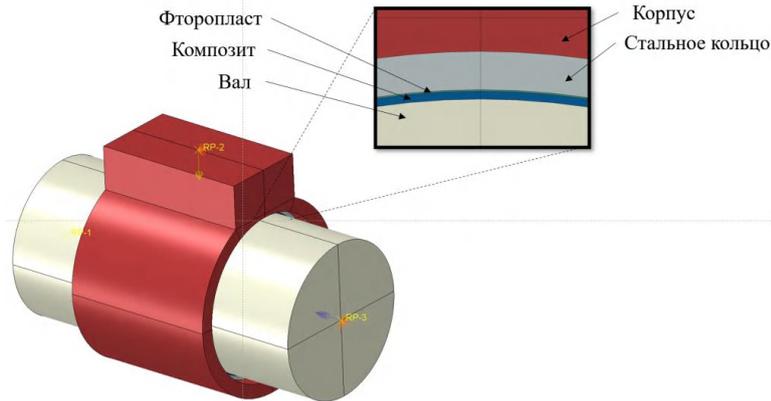


Рис. 1. Общий вид расчетной модели

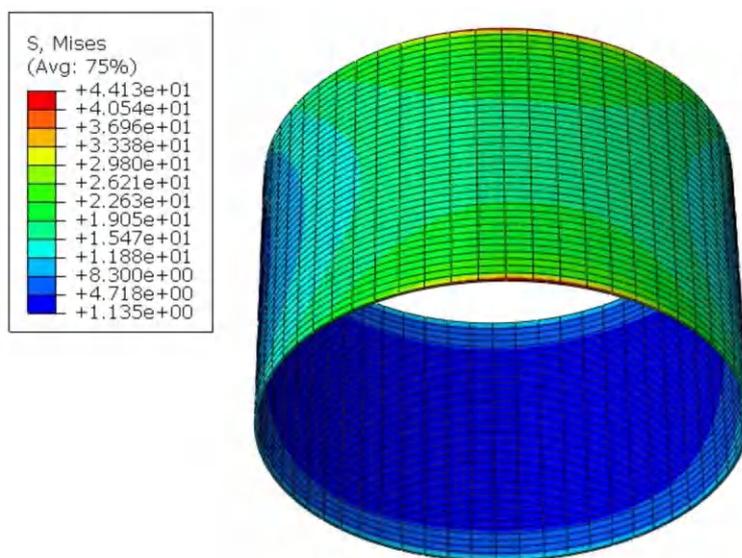


Рис. 2. Напряжения по Мизесу в антифрикционном слое МФП

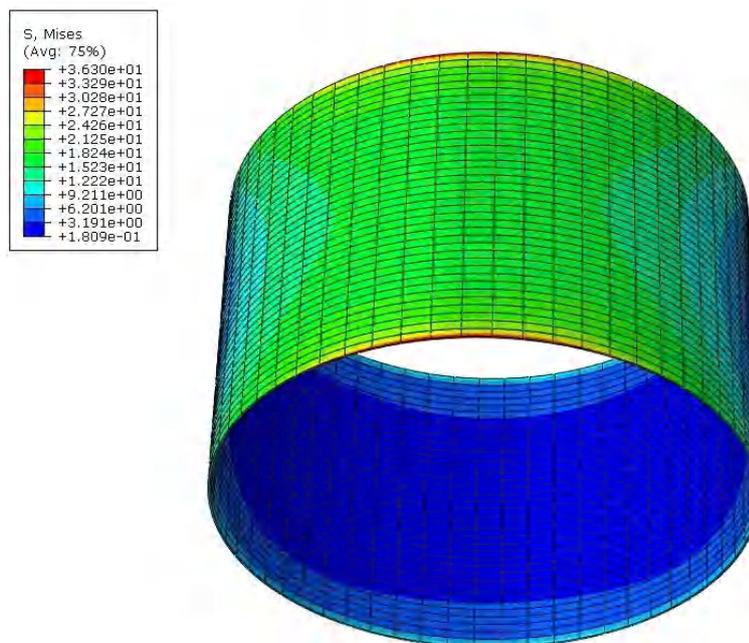


Рис. 3. Напряжения по Мизесу в антифрикционном слое МФЛ

Как видно из рис. 2 и 3, максимальные напряжения на уровне 44 МПа (МФП) и 36 МПа (МФЛ) возникают по краям антифрикционного слоя, что объясняется изгибом вала под нагрузкой, в остальной области они не превышают 30 МПа, что существенно ниже прочностных характеристик антифрикционного слоя.

Полученные результаты моделирования показывают, что критерии прочности выполнены,

значит подшипник должен быть работоспособен при заданных нагрузках. Поскольку напряжения не превышают предела текучести, подшипники работают в упругой области, следовательно длительный ресурс эксплуатации должен быть обеспечен.

Оба подшипника испытывались в условиях сухого трения в установке, представленной на рис. 4.

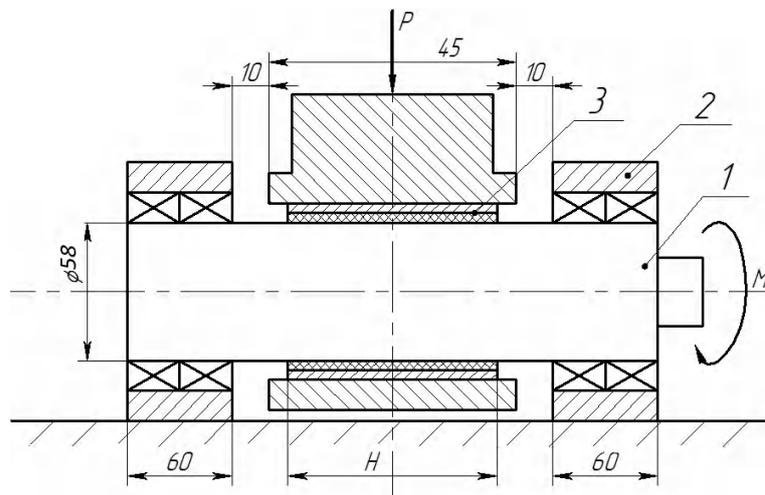


Рис. 4. Эскиз экспериментальной установки:

1 – вал с шероховатостью $Ra \leq 0,3$ мкм; 2 – шариковые подшипники; 3 – испытуемый подшипник

Испытания проводились при реверсивном вращении вала 1 (рис. 4) на 360 град со скоростью 5 об/мин. Подшипник 3 при этом был закреплен неподвижно в обойме, к которой

была приложена нагрузка P , рассчитанная исходя из давления 40 МПа и номинальной площади подшипника. На рис. 5 представлены подшипники, участвовавшие в испытаниях.



Рис. 5. Фото подшипников до испытаний

В течении всего эксперимента производились замеры толщины с двух сторон в точках по всей окружности подшипника, температуры и коэффициента трения.

На рисунке 6 представлен сравнительный

график изменения толщины подшипника (МФП) с корпусом из нержавеющей стали и антифрикционным фторопластовым слоем, армированным стекловолокном, и подшипника из МФЛ.

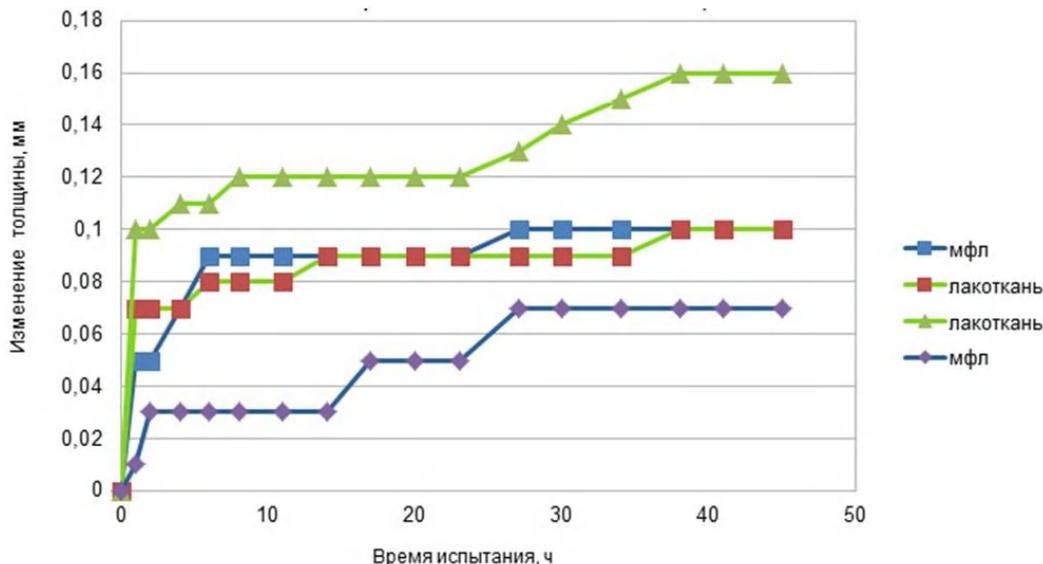


Рис. 6. Сравнение изменения толщин двух подшипников

Как видно из графика на рис. 6, в обоих случаях толщина с разных сторон подшипников изменяется неодинаково, что может быть связано с рядом причин, одна из которых неравномерное приложение нагрузки на опоры. Второй фактор, влияющий на различия в износе, может быть связан с тем, что максимальный износ соответствует стороне с установки привода, вращающего вал. После 45 ч испытаний можно отметить, что подшипник из МФЛ имеет

меньший износ, что связано меньшей толщиной антифрикционного слоя в нем, по сравнению с подшипником из армированного стекловолокном фторопласта. Но меньшая толщина антифрикционного слоя влечет за собой другие проблемы, одной из которых является повышенная температура работы подшипника при комнатной температуре. На рис. 7 представлено сравнение рабочих температур обоих подшипников.

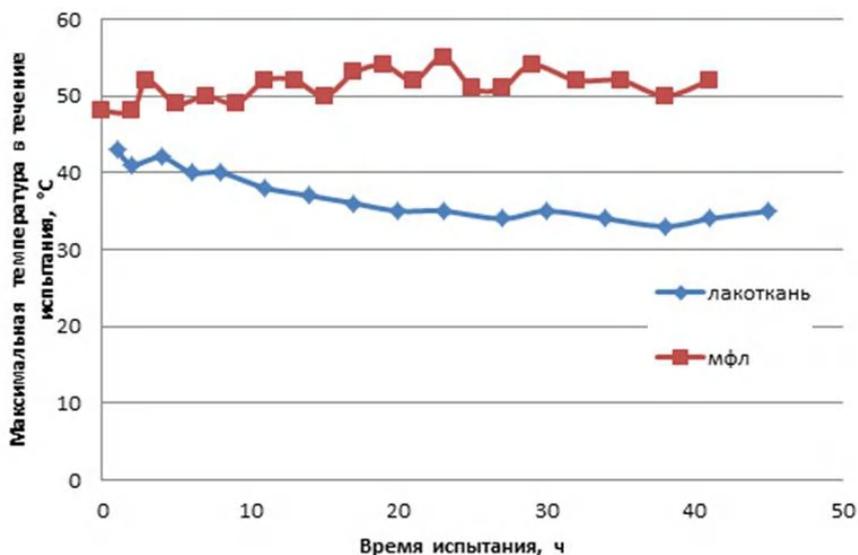


Рис. 7. Сравнение температуры работы двух подшипников в процессе эксперимента

На графике (рис. 7) видно, что средняя температура работы подшипника из МФЛ около 51°C, в то время как вариант с армированным стекловолокном фторопластом имеет рабочую температуру около 36 °C. Хотя температура ра-

боты подшипников и не высока, но при определенных обстоятельствах это может повлечь за собой некоторые проблемы, такие как увеличение износа и снижение срока службы. Увеличение температуры дополнительно приводит

к увеличению трения, что в свою очередь вызывает повышение потребления энергии и снижение общей эффективности системы [3]. Это

отчетливо видно при сравнении коэффициентов трения двух подшипников, представленном на рис. 8.

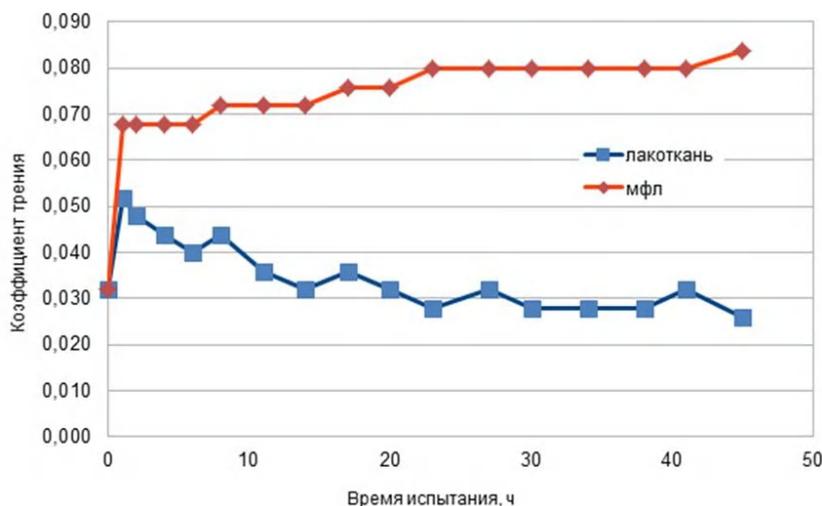


Рис. 8. Сравнение коэффициентов трения подшипника из МФЛ и подшипника из нержавеющей стали с армированным стекловолокном фторопластом

После определенного времени приработки оба подшипника выходят на свой рабочий коэффициент трения. Металлофторопластовая лента в данном критерии показала себя хуже в 2,5 раза, что связано с довольно тонким антифрикционным слоем, который после приработки размазывается по рабочей поверхности подшипника. Через некоторый промежуток времени испытания это приводит к формированию взаимодействия металл+металл. В случае с подшипником из армированного стекловолокном фторопласта на протяжении всего времени работы присутствует контакт металла с антифрикционным слоем, что и обеспечивает низкие коэффициенты трения и рабочую температуру.

Выводы

Оба подшипника с различными вариантами антифрикционного слоя смогли отработать в штатном режиме весь цикл испытания. Однако при выборе испытанных вариантов изделий в качестве уплотнений различных узлов необходимо учитывать некоторые усло-

вия работы этих подшипников. Для малоподвижных соединений, в которых необходимо обеспечивать минимальный зазор на протяжении всего времени работы следует использовать вариант МФЛ за счет низкого износа и высокого коэффициента трения. При работе в подвижных соединениях, в которых необходимо иметь низкий коэффициент трения, рекомендуется использовать подшипник с корпусом из нержавеющей стали и антифрикционным слоем из армированного фторопласта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зерщиков, К. Ю. Критерии работоспособности металлополимерных подшипников скольжения / К. Ю. Зерщиков // Вестник арматуростроителя. – № 1 (63). – 2021. – С. 16–19.
2. Зерщиков, К. Ю. Исследование напряженно-деформированного состояния металло-полимерного подшипника скольжения / К. Ю. Зерщиков, А. С. Елкин, Ю. В. Семенов, А. В. Машков // Конструкции из композиционных материалов. – 2023. – № 3 (171). – С. 5–12.
3. Семенов, А. П. Металлофторопластовые подшипники / А. П. Семенов, Ю. Э. Савинский. – М.: Машиностроение, 1976.
4. https://www.constantan-2.ru/podshipniki_skolgenia

УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-49-56

*И. К. Некрасов^{1,2}, И. Ш. Абдуллин², Ф. Р. Сагитова³***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ВЧЕ РАЗРЯДА Пониженного Давления
НА АППРЕТИРОВАННЫЕ СВМПЭ-ВОЛОКНА**¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет² ООО «Плазма-ВСТ»³ Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: igor05071997@mail.ru; plasma.vst@gmail.com; farida_sagitova@mail.ru

В статье рассмотрена плазменная модификация в ВЧЕ разряде пониженного давления аппретированных СВМПЭ-волокон. Показана возможность удаления аппрета с поверхности полимера с помощью плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления. В результате плазменного воздействия увеличены предел прочности при растяжении СВМПЭ волокон на 19 % по сравнению с волокнами, имеющими покрытие-аппрет. Проведены ТГ-ДСК исследования, по результатам которых положение пиков термодеструкции на кривых ДСК и ТГА свидетельствует о том, что плазмоактивированные СВМПЭ волокна обладали большей длительной термостойкостью.

Ключевые слова: СВМПЭ-волокна, аппрет, плазма, ВЧЕ разряд

*I. K. Nekrasov^{1,2}, I. Sh. Abdullin², F. R. Sagitova³***INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF PLASMA EFFECT
OF LOW-PRESSURE CCP DISCHARGE ON APPRETIZED UHMWPE FIBERS**¹ Kazan (Volga Region) Federal University² LTD "Plasma-VST"³ Kazan National Research Technological University

The article deals with plasma modification in HCE discharge of reduced pressure of appretized UHMWPE fabric. The possibility of removing the appretizer from the polymer surface by means of plasma of low-pressure CCP discharge is shown. The tensile strength of UHMWPE fibers was increased by 19 % and tensile elastic modulus by 30 % as compared to the fibers with an apprette coating. DSC-TG studies have been carried out, and according to the results of which the position of thermal destruction peaks on DSC and TGA curves indicate that plasma-activated UHMWPE fibers had higher long-term thermal stability.

Keywords: UHMWPE fibers, appret, plasma, CCP discharge

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен является одним из передовых синтетических полимеров из-за своих высоких удельных прочностных характеристик [1]. Его применение в составе композиционных материалов ограничено лишь одним существенным недостатком – низкой поверхностной энергией, что проявляется в малом адгезионном взаимодействии. В связи с этим эффективная и равномерная пропитка широким классом полимерных связующих СВМПЭ материалов невозможна [2]. Достижение высокой степени адгезионной прочности матрицы к СВМПЭ позволит создать композиционный материал нового поколения.

Для решения данной проблемы мировое научное сообщество активно использует различные методы модификации поверхности СВМПЭ. Основным направлением модификации поверхности СВМПЭ является химическая

модификация за счет травления [3], присоединения полярных функциональных групп [4] или связующих агентов [5].

До недавнего времени единственным производителем СВМПЭ на территории Российской Федерации был ВНИИСВ в Твери. Однако промышленное производство так и не было запущено. Основными поставщиками СВМПЭ на территорию РФ являются производители Китайской Народной Республики (КНР). СВМПЭ поставляется в виде однонаправленной ткани и тканей полотняного и саржевого переплетений.

До недавнего времени СВМПЭ китайского производства поставлялся абсолютно гидрофобным. Однако в последнее время стал поставляться СВМПЭ волокнистый материал (ткани полотняного и саржевого переплетений), который смачивается водой и различными связующими. Это свидетельствует об наличии об-

работки поверхности ткани. На сегодняшний день текстильные производства обладают и практикуют следующие технологии: нанесение полиуретана на поверхность СВМПЭ [6] и широкого спектра других аппретов с целью антистатического эффекта, защиты волокон и оборудования и т. д. [7].

Нанесение различных аппретов может быть ответственно за изменение смачиваемости СВМПЭ волокнистых материалов. Однако при создании композиционного материала на основе аппретированного СВМПЭ нанесенный аппрет вносит изменение в межфазное взаимодействие между волокном и матрицей в составе композиционного материала. Возникает вопрос в эффективности применения тканей СВМПЭ с подобными покрытиями в составе композиционных материалов.

Нанесение полиуретана на поверхность одноплазменных СВМПЭ тканей используется при создании ЮД пластин, однако полиуретан не обладает гидрофильным эффектом [8]. Поэтому данная технология не может быть ответственной за увеличение смачиваемости поставляемой из КНР СВМПЭ ткани.

В работах [9,10] освоена технология покрытия СВМПЭ ткани полотняного переплетения нейлоном 6 и 6,6. Это позволяет увеличить стойкость к порезам и антистатический эффект. Несмотря на то, что большинство нейлоновых материалов обладают низкой гигроскопичностью, широко распространенный нейлон 6,6 способен впитывать влагу. Вследствие данного факта СВМПЭ с нейлоновым покрытием может быть пропитан различными связующими для создания на его основе композиционного материала.

Известным методом обработки СВМПЭ является плазменный метод обработки в высокочастотном емкостном (ВЧЕ) разряде пониженного давления [11–13]. Благодаря ему удалось придать лиофильность поверхности СВМПЭ волокон без ухудшения прочностных характе-

ристик, эффект модификации сохранялся на длительный срок [14].

В связи с этим является актуальным установление причины смачиваемости СВМПЭ ткани, поставляемой из КНР, возможности модификации такой СВМПЭ ткани плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления, а также сравнении физико-механических характеристик исходной СВМПЭ ткани и ткани после плазменной модификации в ВЧЕ разряде пониженного давления.

Материалы и методы исследования

В качестве нитей СВМПЭ взяты нити фирмы Nitex из ткани N1000D-PE240.

Плазменная модификация производилась в установке ВЧЕ разряда пониженного давления (рис. 1). Основными характеристиками разряда являлись плотность ионного тока на образец – до $1,5 \text{ А/м}^2$ [14], энергия ионов 50–100 эВ [14], температура нагрева ткани не превышала $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Входными параметрами разряда являлись расход газа в $0,04 \text{ г/с}$, подаваемая в разряд мощность от 400 до 600 Вт, давление от 10 до 100 Па (в зависимости от состава плазмообразующего газа и мощности, подаваемой в разряд), длительность обработки от 1 до 6 минут. Режимы модификации представлены в табл. 1.

Выбор экспериментальных режимов плазменной модификации для проведения исследований осуществляли на основе анализа имеющихся в научно-технической литературе данных [11–15], а также результатов собственных исследований взаимодействия СВМПЭ волокнистых материалов с плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления.

ИК-исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202. Спектры снимались методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с кристаллом из ZnSe в рабочем диапазоне $650\text{--}4000 \text{ 1/см}$, разрешение $4,0 \text{ 1/см}$.

Таблица 1

Режимы модификации СВМПЭ нитей

№	Мощность, Вт	Плазмообразующий газ	Время, мин
1	400	Аргон	3
2	400	Воздух	3
3	400	Пропан-бутан	3
4	400	Пропан-бутан	4
5	400	Аргон	6
6	600	Аргон	3
7	Исходный	–	–

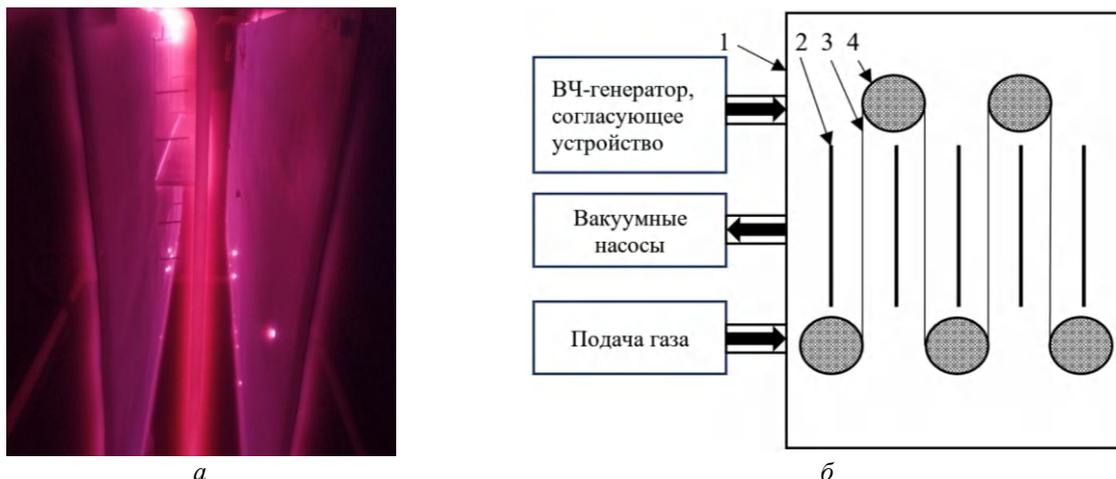


Рис. 1. ВЧЕ разряд пониженного давления (а) и блок-схема процесса обработки (б)

Для проведения *томографических исследований* использовали микро и нанофокусная исследовательская рентгеновская система для компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240. Для проведения исследования из центральных частей каждой полученной 3D модели ткани были вырезаны области $100 \times 100 \times 500$ вокселей. Для каждой изученной области получены рентгеноматричные срезы образца в трех плоскостях пространства и трехмерная визуализация структуры волокон, общий объем волокон, объемную долю сплетенных пучков волокон в общем объеме образца, площадь поверхности волокон и удельную площадь поверхности волокон.

Исследовали следующие параметры волокон: объем волокон, объемная доля волокон в общем объеме образца, площадь поверхности и удельная площадь поверхности волокон.

Объем волокон представлял собой объемную меру всего объема волокон.

Объемная доля волокон в общем объеме образца – это соотношение объема волокон к общему объему изученного образца, включающего в себя межволоконное пространство. Площадь поверхности — это мера площади общей поверхности внешних границ волокон, которая находится на контакте с воздухом (в пределах разрешения микротомографии). Удельная площадь поверхности пор – отношение площади поверхности волокон к объему образца.

Термический анализ проводился методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Использовался дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) DSC 823e фирмы Mettler Toledo, с погрешностью измерений $\pm 0,2$ °C, воспроиз-

водимостью $\pm 0,1$ °C. Производили программируемый нагрев от 25 до 600 °C, скорость нагрева 5 °C/мин, среда – воздух.

Также для оценки термических характеристик применялся термоанализатор синхронный STA 6000 – измерительный комплекс, в котором сочетаются функции ДСК и высокочувствительных аналитических весов. Это позволяло проводить одновременно в одном эксперименте и на одном образце измерение калориметрических величин при различных термических переходах, определять температуры и энергии переходов и регистрировать изменение массы образца. Программа математической обработки сигнала и получать графическую интерпретацию расчетов. Анализ проводили в интервале температур нагрева от 30–600 °C, скорость нагрева 10 °C/мин, тигли платиновые с крышками и без, среда – воздух.

При определении нагрузки и удлинения многофиламентных волокон использовали ГОСТ 10213.2–2002. Для определения прочности при растяжении из СВМПЭ-волокон использовали испытательная машина ZDM 200 фирмы Rauenstein, Германия.

При измерении предела прочности при растяжении концы СВМПЭ волокон, а также углеродных волокон в связи с их высокой хрупкостью, пропитывали эпоксидной смолой марки ЭД-20 с отвердителем ПЭПА. Отверждение законцовок осуществляли при добавлении отвердителя ПЭПА в количестве 7–10 % в эпоксидную смолу ЭД-20; выдерживали при комнатной температуре до 48 ч до завершения процесса гелеобразования, после чего проводили термообработку при температуре 80 °C в течение 4 ч.

С целью избежания проскальзывания волокон в матрице, их концы подвергали плазменной обработке в следующем режиме: плазмообразующий газ – аргон, время обработки – 2 минуты, мощность – 400 Вт, в то время как средняя часть волокна изолировали от плазменного воздействия. Согласно работе [15] при данных параметрах обработки не происходило изменение физико-механических характеристик волокон, однако повышалась адгезия. Повышение адгезии необходимо для предотвращения выскальзывания волокон из матрицы при последующей пропитке при исследовании предела прочности при растяжении. Далее концы изолировали от воздействия плазмы, в то время как средняя часть волокон подвергали плазменной обработке согласно режиму обработки табл. 1.

Предел прочности при растяжении определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{S},$$

где P_{\max} – максимальная разрывающая нагрузка, S – площадь сечения.

Для оценки диаметра филаментов и подсчета их количества в многофиламентных волокнах, с целью последующего определения диаметра волокна, использовали интерферометр Линника МИИ-4.

Результаты и их обсуждения

При исследовании структуры поверхности волокон выявлено, что на поверхность СВМПЭ-волокон нанесена аппрет в виде пленки. Из микрофотографий видно, что пленка покрывает большинство поверхности СВМПЭ нити (рис. 2, а). После плазменного воздействия наблюдалась филаментная структура (рис. 2, б), которую изначально скрывала пленка.

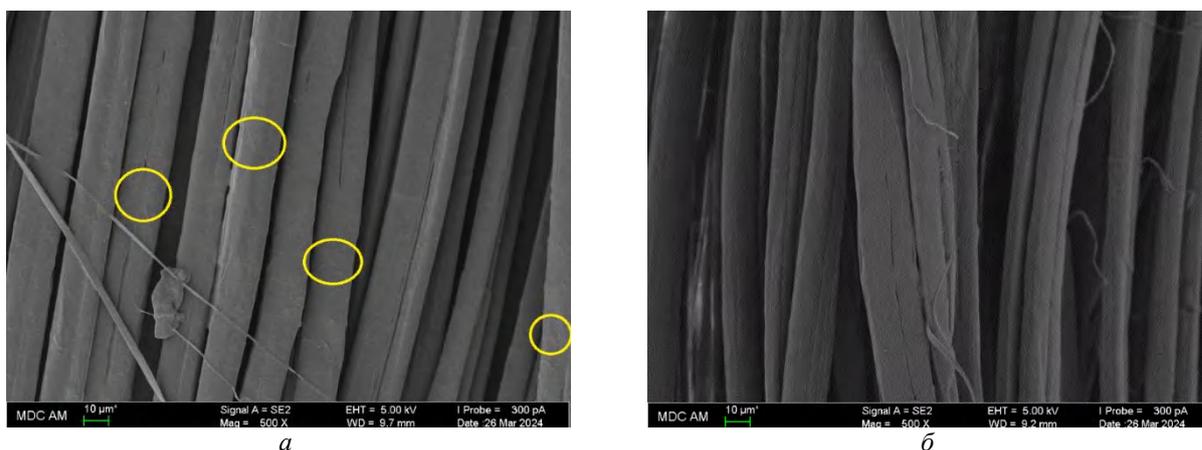


Рис. 2. Микрофотографии СВМПЭ с аппретом (а) и после плазменного воздействия (режим № 4 табл. 1) (б)

Полоса 2915 см^{-1} (рис. 2) относится к ассиметричным валентным колебаниям CH_2 -групп. Полоса 2850 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям CH_3 -групп. Полосы поглощения с максимумами 1470 и 1462 см^{-1} относятся к ножничным колебаниям CH_2 -групп и ассиметричным деформационным колебаниям CH_3 -групп соответственно. Полоса поглощения 729 см^{-1} относится к деформационным колебаниям CH групп, а 717 см^{-1} к маятниковым колебаниям CH_2 -групп. Исследованное вещество по набору полос в ИК-спектре относится к насыщенным углеводородам.

На ИК-Фурье спектрах (рис. 3) аппретированных СВМПЭ волокон, подвергнутых плазменному воздействию, сохраняются вышеперечисленные полосы поглощения и дополнительно наблюдаются полосы с максимумами 1747

и 1715 см^{-1} , относящиеся к карбонильным соединениям.

На рисунке 3 так же приведены ИК-спектры полиуретана [16] и нейлона 6,6 [9]. Сравнение полученных спектров со спектром полиуретана позволяют исключить возможность нанесения последнего на СВМПЭ ткань, как было упомянуто во введении. Для нейлона 6,6 есть совпадения со спектром аппретированного волокна по пикам 1641 и $1541,5 \text{ см}^{-1}$. По пикам 2933 и 2867 см^{-1} совпадение трудно различимо. Это может быть связано с высокой интенсивностью основных пиков от СВМПЭ по отношению к возможным пикам от нейлона, находящимся в этом же диапазоне.

Таким образом на ИК-спектре образца СВМПЭ ткани с аппретом наблюдался интегральный спектр от СВМПЭ и аппрета-пленки,

а на ИК-спектре плазмообработанного образца – СВМПЭ с дополнительными функцио-

нальными группами, пришитыми в результате воздействия потока ионов и радикалов

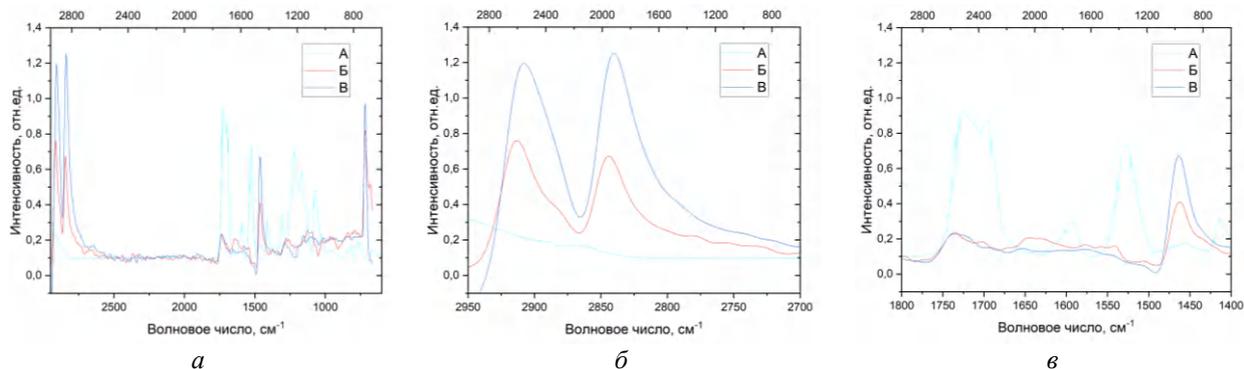


Рис. 3. ИК-спектры полиуретана (А), аппретированного СВМПЭ (Б), плазмообработанного СВМПЭ (В) (режим № 2 табл. 1):

а – ИК-спектр в области 600–2950 см⁻¹; б – ИК-спектр в области 2700–2950 см⁻¹; в – ИК-спектр в области 1400–1800 см⁻¹

Томография. Для понимания и объяснения процесса удаления пленки с поверхности СВМПЭ волокна проведено томографическое исследование межфиламентного пространства СВМПЭ волокон. Ортогональные рентгенплотностные срезы образцов в плоскостях XY, XZ, YZ и трехмерная визуализация изученных об-

ластей контрольного и обработанного образцов представлено на рис. 4, а, б соответственно.

Сегментированные структуры волокон представлены на рис. 4, в, г. В результате исследований получены следующие характеристики для контрольного и обработанного образцов (табл. 3).

Таблица 2

Полученные значения для изученных образцов ткани

Название образца	Объем волокон, мм ³	Объемная доля волокон, д.е.	Площадь поверхности волокон, мм ²	Удельная площадь поверхности волокон, мм ⁻¹
Контрольный	0,1605	0,2336	25,1024	156,3665
Обработанный	0,0972	0,1414	15,8191	162,7619

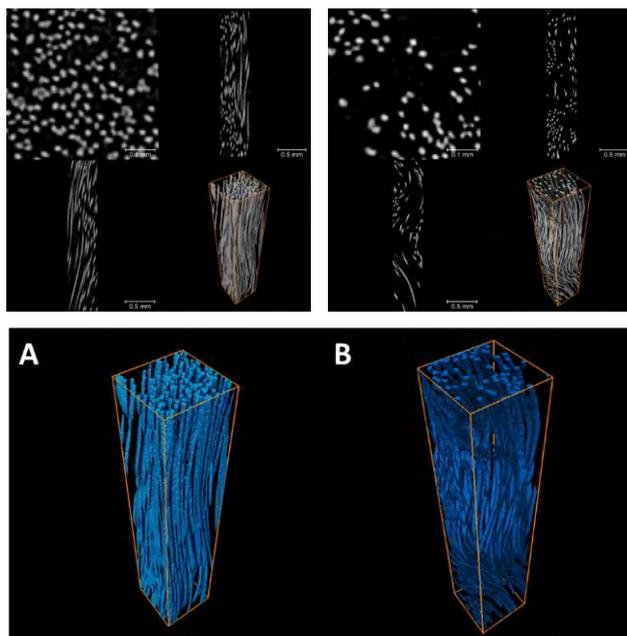


Рис. 4. Томографические изображения.

Слева – ХО СВМПЭ, справа – плазмообработанный СВМПЭ (режим № 2 табл. 1)

Исследование пучков волокон с использованием рентгеновской компьютерной томографии позволило получить данные о структуре образцов. Сравнение контрольного и обработанного образцов показало, что обработанный образец имеет меньший объем волокон и меньшую площадь поверхности волокон (в контрольном объеме $100 \times 100 \times 500$ вокселей) и большую удельную площадь поверхности волокон по сравнению с контрольным образцом, т.е. образец имеет большую поверхность при том же объеме.

На представленных фотографиях наблюдались две отличительные особенности обработанного волокна от волокна с аппретом-пленкой. Первой особенностью является больший изгиб волокон, обработанных плазмой. Пленка ограничивала подвижность волокон, в результате чего увеличивается вероятность излома волокон при приложении нагрузки. Удаление пленки позволило волокнам проявлять большую гибкость, что непосредственно влияет на предел прочности на изгиб. Второй особенностью, прямо вытекающей из первой, являлось увеличение межволоконного пространства. Увеличение межволоконного пространства позволяет улучшить пропитку волокон связующим за счет увеличения площади взаимодействия между ними. Данная особенность особо важна для связующих, имеющих малое время полимеризации, при последующем создании композиционного материала на основе СВМПЭ.

Исследование предела прочности при растяжении волокон СВМПЭ.

Проведены испытания на предел прочности при растяжении волокон СВМПЭ с аппретом, а также после плазменного воздействия. Результаты исследования представлены на рис. 5 и табл. 3. Установлено, что для большинства режимов плазменного воздействия наблюдается незначительное увеличение предела прочности при растяжении СВМПЭ волокон. Наибольшее увеличение достигнуто в 2,144 ГПа (режим № 4 табл. 1), тогда как для контрольного образца значение составляло 1,804 ГПа. Превосходство режима обработки № 4 над контрольным образцом составило 19 %.

Плазменное воздействие сводилось к следующим физическим процессам. Ионы и радикалы удаляли пленку с поверхности СВМПЭ волокна как за счет химического травления, так и за счет физического распыления. После уда-

ления пленки с поверхности СВМПЭ ионы и радикалы воздействовали непосредственно с самим волокном, изменяя его физическую и химическую структуру. Волокно имело не идеальную структуру: изломы, аморфные области, раздвоения впадины и т. д. (рис. 2). Энергия, вносимая ионами и радикалами, позволяла устранить данные дефекты и тем самым уменьшить риск преждевременного разрушения волокна.

Таблица 3

Зависимость предела прочности при растяжении и модуля упругости волокон СВМПЭ от режима плазменной модификации в сравнении с исходным волокном

Режим обработки, №	Предел прочности при растяжении, ГПа
1	2,018
2	1,921
3	2,027
4	2,144
5	1,232
6	1,989
7 (контрольный)	1,804

При сравнении режимов № 1 и 5 табл. 1, отличавшихся длительностью плазменной обработки, наблюдалось уменьшение предела прочности при растяжении при обработке длительностью в 6 минут по сравнению с 3 минутами. Ионы и радикалы попадали в области кристалличности СВМПЭ-волокна, что приводило к деструкции данных областей.

В результате происходили два конкурирующих процесса созидания и деструкции, упомянутых выше.

Исследования на ДСК-ТГА. При исследовании термических характеристик методом ДСК и ТГА исходных СВМПЭ волокон и обработанных в плазме (режим № 1 табл. 1), установлено, что пики плавления и перекристаллизации наблюдаются в тех же областях, что свидетельствует о сохранении внутренней структуры волокна, но пики термодеструкции смещаются в более высокотемпературную область (рис. 6).

По результатам ДСК можно говорить о том, что внутренняя структура СВМПЭ-волокон после плазменной обработки не изменяется, так как эндотермический пик плавления с минимумом в 154,73 °С на кривой ДСК совпадают.

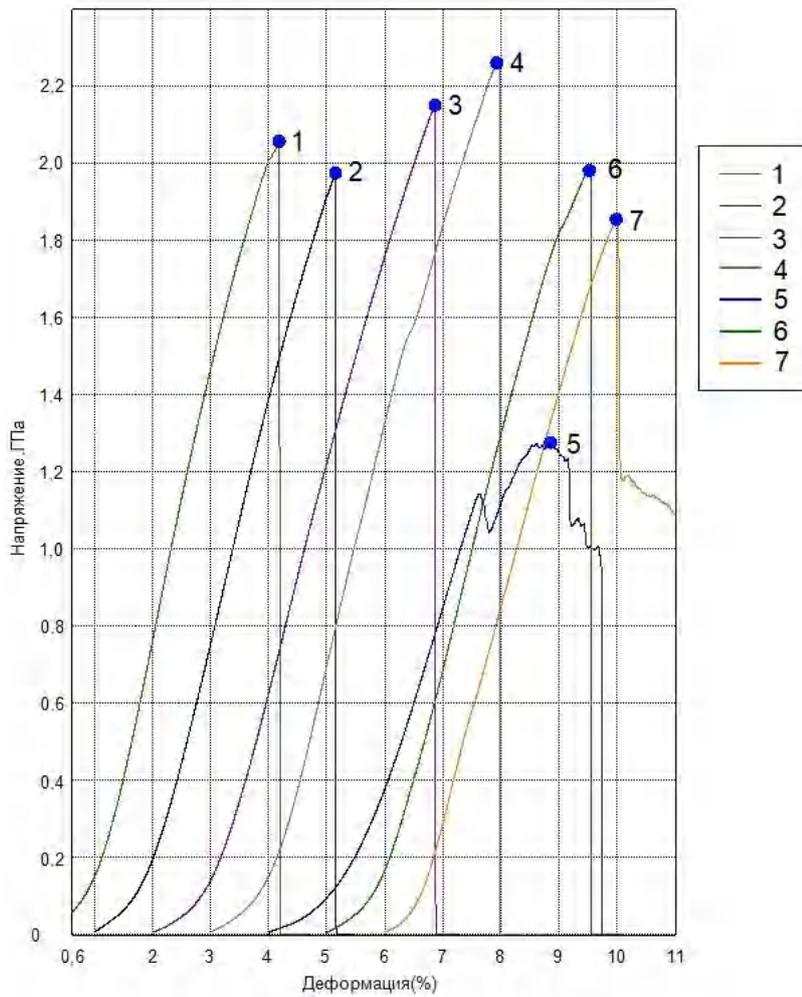


Рис. 5. Исследование предела прочности при растяжении волокон СВМПЭ от режима модификации плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления

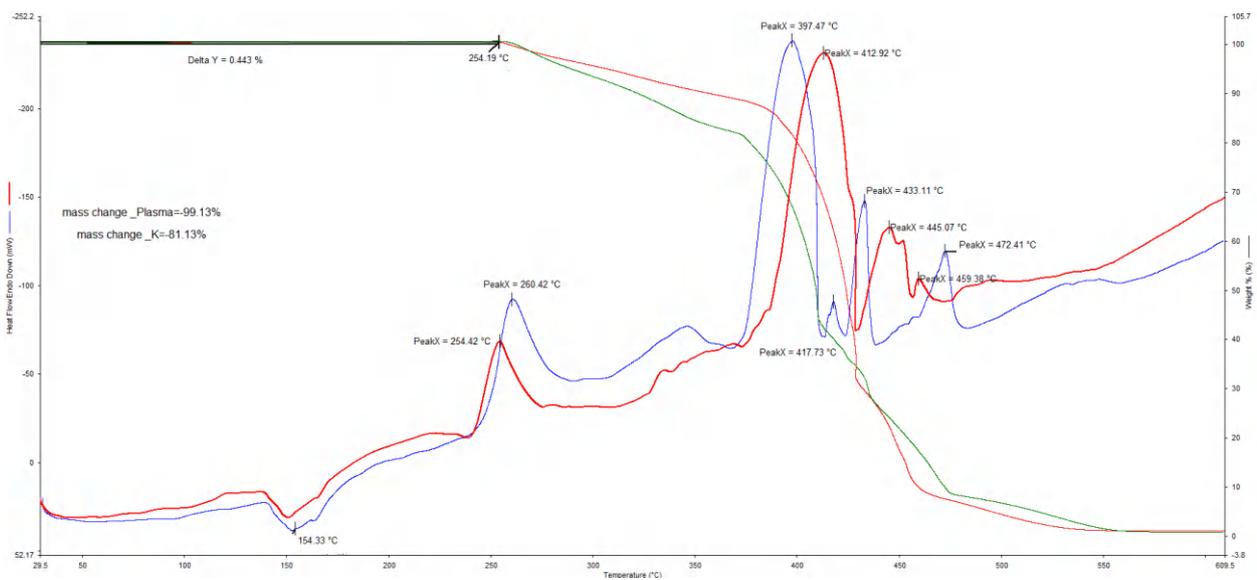


Рис. 6. Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА.
 ДТА-кривая: красная – контрольный образец, синяя – плазмообработанный образец;
 ТГ-кривая: красная – контрольный образец, зеленая – плазмообработанный образец

Также совпадает температура начала потери массы на кривой ТГА, составляющая ~ 254,19 °С. Однако, появление пиков термодеструкции, где образец начинал интенсивно терять массу, свидетельствовало о возникновении на поверхности активированных волокон более термостабильных структур, например, сшивок, двойных связей, термостойких групп, в результате пик температуры интенсивной потери массы на кривой ТГА смещается с 397,47 °С для исходных волокон до 412,92 °С для обработанных плазмой волокон после плазменного воздействия.

В целом положение пиков термодеструкции на кривых ДСК и ТГА свидетельствуют о том, что плазмоактивированные СВМПЭ волокна обладали большей длительной термостойкостью.

Выводы

Установлено, что поверхность поставляемой из КНР ткани СВМПЭ покрыта аппретом. С помощью плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления удалось удалить нанесенное покрытие, пришить полярные функциональные группы, а также увеличить на 19 % предел прочности при растяжении плазмообработанных нитей по сравнению с аппретированными СВМПЭ-волокнами. Положение пиков термодеструкции на кривых ДСК и ТГА свидетельствуют о том, что плазмоактивированные СВМПЭ волокна обладали большей длительной термостойкостью.

Таким образом, применение плазменной модификации в ВЧЕ разряде пониженного давления является актуальным и необходимым этапом при проектировании композиционных материалов на основе СВМПЭ волокнистых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Валуева, М. И.* Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) / М. И. Валуева, А. С. Колобков, С. С. Малаховский // Труды ВИАМ. – 2020. – № 3 (87). – С. 49–57.
2. *Ибатуллина, А. Р.* Обзор производителей и сравнение свойств сверхпрочных высокомолекулярных волокон / А. Р. Ибатуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 136–139.
3. *Dayyoub, T.* Treating UHMWPE surface for enhancing the adhesion properties by cellulose grafting // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2020. – Т. 98. – P. 102535.
4. *Chukov, D. I.* Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber–matrix interaction of СВМПЭ based composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. – P.459–463.
5. *Liu, N.* Chemical modification on UHMWPE micro-particles to improve the interfacial and tribological properties of UHMWPE/carbon fabric/phenolic laminate in water environment // Surface and Interface Analysis. – 2016. – Т. 48. – №. 1. – P. 40–46.
6. *Ido Meshi.* Delamination behavior of UHMWPE soft layered composites / Ido Meshi, Iris Amarilio, Dana Benes, Rami Haj-Ali // Composites Part B: Engineering. – 2016. – Т. 98. – С. 166–175.
7. *Пяткова, В. Е.* Аппретирование тканей как одна из основных операций заключительной отделки материалов / В. Е. Пяткова // Экологические проблемы региона и пути их разрешения. – 2019. – С. 290.
8. *Заводских, К. Ю.* Мембраны из полиуретанового нановолокна для очистки сточных вод методом мембранной дистилляции / К. Ю. Заводских, А. А. Горбунов // Состояние и перспективы развития современной науки по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы». – 2020. – С. 257–263.
9. *Firouzi D.* Nylon-coated ultra high molecular weight polyethylene fabric for enhanced penetration resistance / D. Firouzi, D. A. Foucher, H. Bougherara // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Т. 131. – №. 11.
10. *Hassanein N.* In-vitro evaluation of the bioactivity and the biocompatibility of a novel coated UHMWPE biomaterial for biomedical applications / N. Hassanein, H. Bougherara, A. Amleh // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2020. – Т. 101. – P. 103409.
11. *Abdullin I. S.* Experimental and Theoretical Study of the Interaction of a Low-Energy Ion Flow with Chemical Fibers / I. S. Abdullin, V. S. Zheltuhin, I. K. Nekrasov, F. R. Sagitova // High Energy Chemistry. – 2023. – Т. 57. №1. – pp.132–136.
12. *Abdullin I. S.* Modification of the surface of high-modulus polyethylene with low-energy low-intensity ion streams: theory and experiment / I. S. Abdullin, V. S. Zheltuhin, I. K. Nekrasov, F. R. Sagitova // PPOR. – 2022. – V. 23. № 4. – Pp. 525–543
13. *Абдуллин, И. Ш.* Особенности формирования слоя положительного заряда при модификации изделий в струе высокочастотного емкостного разряда в условиях динамического вакуума / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. К. Некрасов, М. Ф. Шаехов, Ф. Р. Сагитова // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – № 1. – С. 30–40.
14. *Абдулли, И. Ш.* Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, Н. Ф. Кашапов. – Казань : Изда-во Казан. ун-та. – 2000. – 348 с.
15. *Кудинов, В. В.* Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов, армированных высокопрочными высокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами / В. В. Кудинов, Н. В. Корнеева, М. Ф. Шаехов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 6. – С. 58–61.
16. *Rosu D., Rosu L., Cascaval C. N.* IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation //Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Т. 94. – №. 4. – С. 591–596.

ВОПРОСЫ СВАРКИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

УДК 621.791.011: 621.791.015

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-57-64

Р. А. Рзаев¹, Л. М. Гуревич²

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В СОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

¹ Астраханский государственный университет

² Волгоградский государственный технический университет

e-mail: radmir.82@mail.ru

В статье рассматривается механизм образования интерметаллидных фаз при сварке трением с перемешиванием (СТП) разнородных сварных соединений алюминия и меди. Были получены стыковые соединения алюминиевых и медных образцов толщиной 3 мм. В большинстве случаев в сварных соединениях разнородных металлов с ограниченной взаимной растворимостью металлов при СТП наблюдается слоистый вид выделений интерметаллидных фаз (ИМФ), контактирующих с одной из кромок разнородных металлов. При этом основным каналом активации образования ИМФ является термический благодаря реактивной диффузии, в результате которой в локальных местах контакта разнородных металлов достигается критическая концентрация, соответствующая составу ИМФ, и за время взаимодействия происходит перестройка кристаллических решеток соединяемых металлов в кристаллическую решетку ИМФ.

Ключевые слова: сварка трением с перемешиванием, алюминий, медь, интерметаллидные фазы, сверхпластичность, диспергирование, рекристаллизация

R. A. Rzaev¹, L. M. Gurevich²

FEATURES OF THE FORMATION OF INTERMETALLIC PHASES IN ALUMINIUM AND COPPER COMPOUNDS OBTAINED BY FRICTION STIR WELDING

¹ Astrakhan State University

² Volgograd State Technical University

The article considers the mechanism of intermetallic phase formation during friction stir welding (FSW) of dissimilar welded joints of aluminum and copper. Butt joints of aluminum and copper samples with a thickness of 3 mm were obtained. In most cases, in welded joints of dissimilar metals with limited mutual solubility of metals during FSW, a layered type of intermetallic phase (IMP) precipitation is observed, contacting with one of the edges of dissimilar metals. In this case, the main channel for activating IMP formation is thermal due to reactive diffusion, as a result of which a critical concentration corresponding to the IMP composition is achieved in local contact areas of dissimilar metals and during the interaction, the crystal lattice of the metals being joined is rebuilt into the IMP crystal lattice.

Keywords: friction stir welding, aluminum; copper, intermetallic phases, superplasticity, dispersion, recrystallization

Многочисленные исследования в области сварочного производства по вопросам теории формирования соединений из разнородных металлов и сплавов с ограниченной взаимной растворимостью [1–10] показали, что основным препятствием на пути создания качественных бездефектных разнородных соединений является

образование в различных участках сварных соединений твердых и хрупких интерметаллидных фаз (ИМФ), даже в случае образования сварных соединений (СС) при сварке в твердой фазе. Основным механизмом активации образования ИМФ реактивная диффузия, в результате которой при одновременном термическом

и деформационном действии каналов активации в локальных местах контакта разнородных металлов достигается критическая концентрация $C_{кр}$, соответствующая составу ИМФ и за время взаимодействия происходит перестройка кристаллических решеток соединяемых металлов в кристаллическую решетку ИМФ [11]. При этом в размерном соотношении эти локальные участки в силу ограниченных величин термической и других видов энергий и малой длительности протекания процессов чаще всего приобретает пластинчатую конфигурацию, размеры которой не превышают десятков мкм. Экспериментальными исследованиями установлено, что в случае, если усредненные размеры ИМФ выделений не превышают 1–3 мкм, а на металлах с повышенной пластичностью 5–7 мкм, они не оказывают отрицательного влияния на механические свойства разнородных соединений [8, 10]. При способах сварки в твердой фазе ведущая роль в механизме образования ИМФ принадлежит реактивной диффузии, которая успешно протекает на участках контакта разнородных металлов, характеризующихся повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки [11].

Методика исследования

Материалы. В исследованиях использовали преимущественно листовые (толщиной 3 мм) образцы из алюминия (АД1) и меди (М1).

Сварку образцов выполняли на вертикально-фрезерном станке модели 6Т80Ш, оснащенном набором сварочных инструментов для сварки конкретного металла заданной толщины, специализированной оснасткой и возможностью ступенчатого регулирования параметров режима, в том числе и угла отклонения инструмента от вертикали. Исследуемые режимы СТП были выбраны на основе литературных данных: частота вращения от 800 до 1000 об/мин; линейная скорость сварки 20–100 мм/мин; угол наклона инструмента от 1 до 50.

Исследования микроструктуры производили при помощи оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и электронного микроскопа FEI Versa 3D LowVac DualBeam, с помощью которого изучали химический состав отдельных структурных компонентов и распределение химических элементов в переходных зонах методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), а также текстуру и зе-

ренное строение материалов методом дифракции отраженных электронов (EBSD).

Вырезку поперечных шлифов осуществляли методом электроэрозионной обработки на электроискровом проволочно-вырезном станке «АРТА-120» и абразивной резкой на отрезном абразивном станке для влажной резки «АТМ BRILLANT 220». Горячее прессование образцов перед полировкой проводили на прессе «АТМ OPAL 460». Для удаления слоя с измененной структурой поверхности образцов шлифовали на машине «АТМ SAPHIR 560» с вращающимися кругами, армированными абразивными шкурками. Для травления рабочей поверхности подготовленных микрошлифов использовали:

– для меди и ее сплавов водный раствор соляной кислоты и хлорида железа (III): (100 мл H_2O +25 мл HCl +8 гр. $FeCl_3$);

– для алюминия и его сплавов водный 5 % раствор плавиковой кислоты.

Обсуждение полученных результатов

В большинстве случаев в сварных соединениях разнородных металлов с ограниченной взаимной растворимостью металлов при СТП наблюдается слоистый вид выделений ИМФ, контактирующих с одной из кромок разнородных металлов. Однако при некоторых режимах СТП возможно появление крупных фрагментов менее пластичного металла и образование объемных выделений ИМФ, возникших в результате поверхностной подпитки фрагментов атомами других металлов в результате реактивной диффузии. При скорости вращения СИ до 1000 об/мин происходит перегрев металла в области шва, что ведет к выдавливанию пластифицированного материала и образованию пластинчатых гратов. Из-за недостатка металла и его выталкивающего упругого воздействия на СИ создаются условия для возникновения туннельного дефекта, который приводит к утонению шва и снижению механических показателей разнородных СС.

На рисунке 1 показан макрошлиф с потоком медных полос, направленных в сторону алюминия в зоне термомодеформационного воздействия (ЗТДВ), где высокие значения температуры облегчает процесс миграции ламельных потоков сверхпластичных разнородных металлов с помощью механического воздействия подвижного СИ.

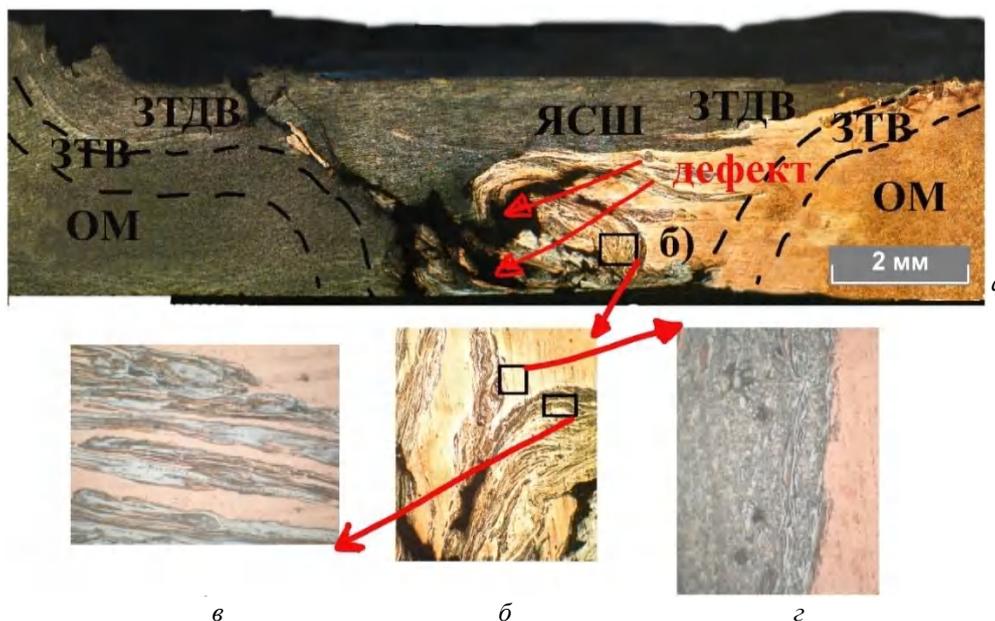


Рис. 1. Макрошлиф и участки сварного шва алюминия и меди (1000 об/мин, 25 мм/мин, 3°, смещение 1 мм на медь):
a – темплет; *б* – участок донной части ЯСШ ($\times 50$); *в* – примыкание ЗТДВ и ЗТВ ($\times 1000$)

Поток материала характеризуется турбулентным течением (рис. 1). Деформация пластифицированного металла за счет продольного перемещения СИ изменяет движение элементарных объемов материалов и инициирует возникновение турбулентности в виде разнонаправленных завихрений (рис. 1, б). Корень шва представляет собой область, сочетающая собой

непровар, перемешанный с большими фрагментами АД1 и М1 и интерметаллидными прослойками (рис. 1, б–г).

Фрикционная зона верхней кромки, контактирующая с заплечиком СИ, в которой выделяется более половины тепловой энергии, образующейся при СТП, и расположенная на стороне набегания СИ на кромку рис. 2.

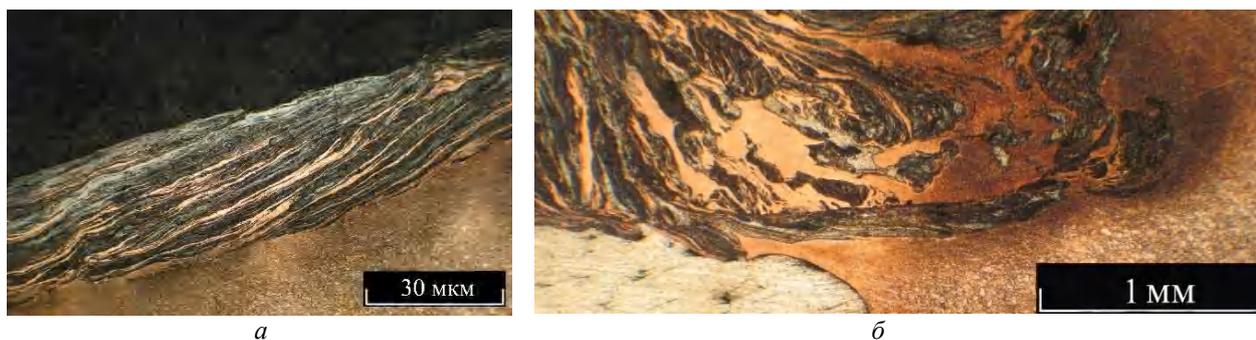


Рис. 2. Участки сварного шва алюминия и меди (900 об/мин, 25 мм/мин, 3°, смещение 1 мм на медь):
a – верхняя часть СС со стороны меди; *б* – донная часть СС

На рисунке 2 показаны ЗТДВ, зона на кромке металла и корневая часть СС (рис. 2, *a*), где термическая активация осуществляется за счет фрикционного трения пина СИ с кромками свариваемых металлов и донной частью ядра сварного шва (рис. 2, *б*). На рис. 2, *a* установлено, что после воздействия вращающегося и перемещающегося со скоростью сварки СИ на поверхности меди образуется тонкий (до 1–

2 мкм слой, почти полностью состоящий из вакансий с относительным числом вакансий $\sim 2,5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$) [12–14]. Вследствие воздействия сдвигающей деформации под этим слоем формируется область, пересыщенная дислокациями с плотностью 10^{16} м^{-2} . Такая дефектность твердой поверхности меди может содействовать развитию в объеме поверхностных шероховатостей массопереноса, соизмеримого с диффу-

зией в жидкой фазе на фоне активирующего воздействия псевдожидкого поверхностного слоя пластичного металла, способного к диффузионно-вязкому растеканию вследствие понижения предела текучести материала микровыступов [15].

Местами преимущественного зарождения

ИМФ на кромках разнородных металлов являются скопления тройных стыков. При этом первоначально рост доменов ИМФ (рис. 2, б) происходит преимущественно вдоль поверхностей раздела разнородных металлов вследствие большой скорости диффузии в этой плоскости (на уровне диффузии в жидкой фазе) (рис. 3).

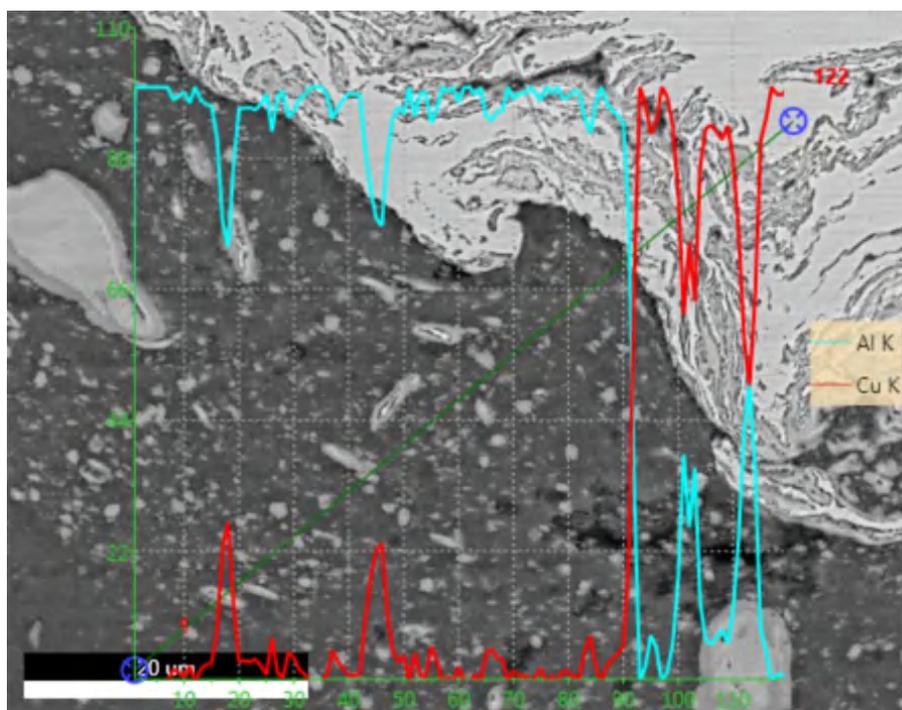


Рис. 3. Участок зоны термомеханического влияния со стороны меди

По мере протекания процесса СТП для образования СС отдельные кристаллы ИМФ объединяются в сплошную прослойку, которая в силу ранее изложенных обстоятельств, может диспергироваться на нано- и микровыделения, которые впоследствии могут увеличиваться в размерах за счет объемного роста. При рассмотрении структуры микрошлифов установлено несколько локальных зон преимущественного образования ИМФ (рис. 4).

Со стороны меди наблюдаются дефекты в корне ЯСШ (рис. 4, а) с турбулентными потоками с шириной не более 0,3 мм в верхней части шва (рис. 4, б). На темплете (рис. 4, в), полу-

ченном из средней части шва, наблюдается переходной слой между алюминием и медью. В верхней части микрошлифа виден поток меди и ИМФ толщиной не более 60 мкм (рис. 4, г и 4, д). При исследовании шлифов разрезов со стороны алюминия толщина перемещенного слоя уменьшится до 0,1 мм. На рисунках 4, ж и 4, з видно кусочки меди размером от 20 до 200 мкм.

Образование ИМФ конкретного состава обусловлено различием в количестве теплоты образования этих ИМФ, величинами кажущейся энергии активации на кромках меди и алюминия [11, 16].

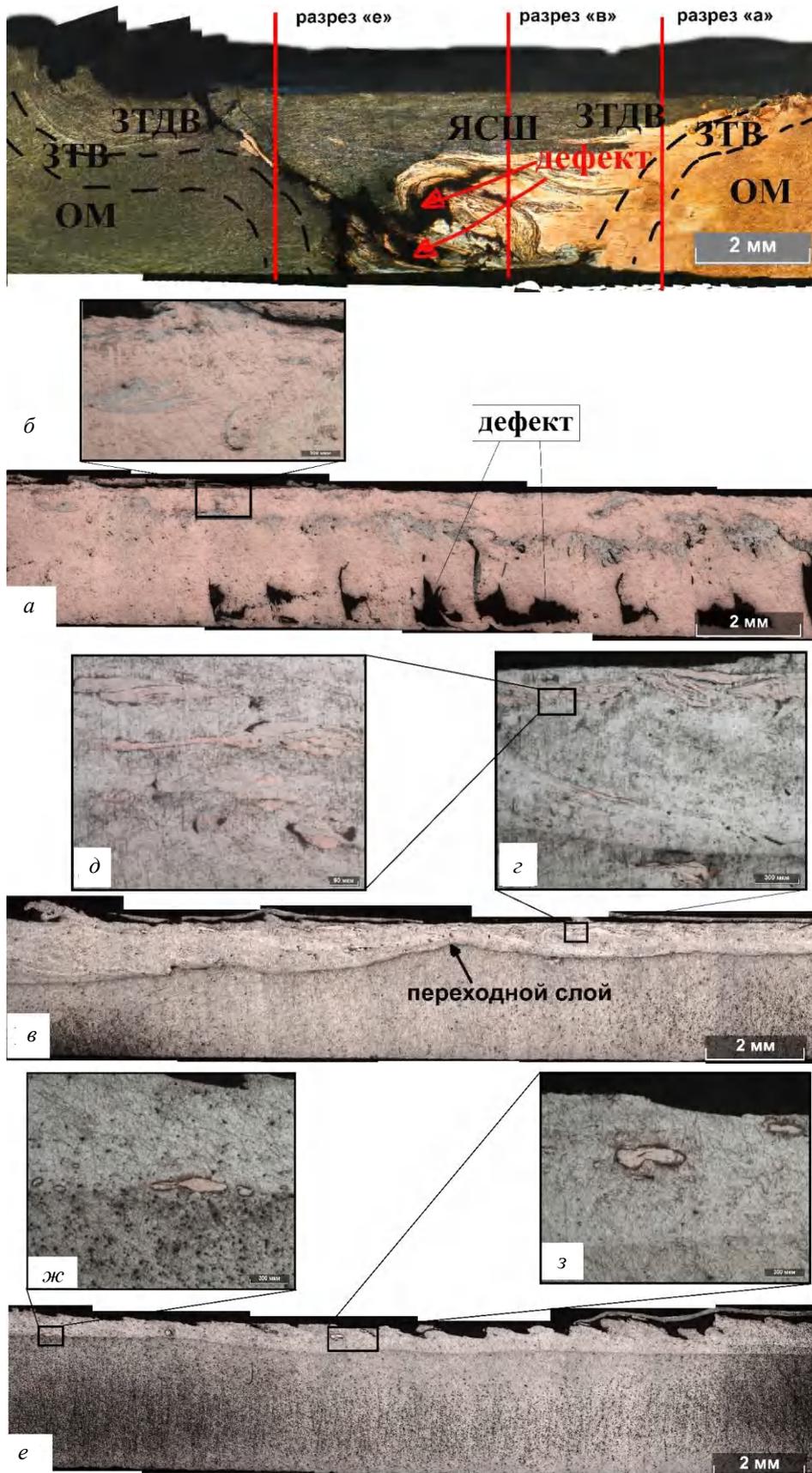


Рис. 4. Разрез макрошлифов (1000 об/мин, 25 мм/мин, 3°, смещение на медь 1 мм):
 а – со стороны меди; в – по центру шва; е – со стороны алюминия

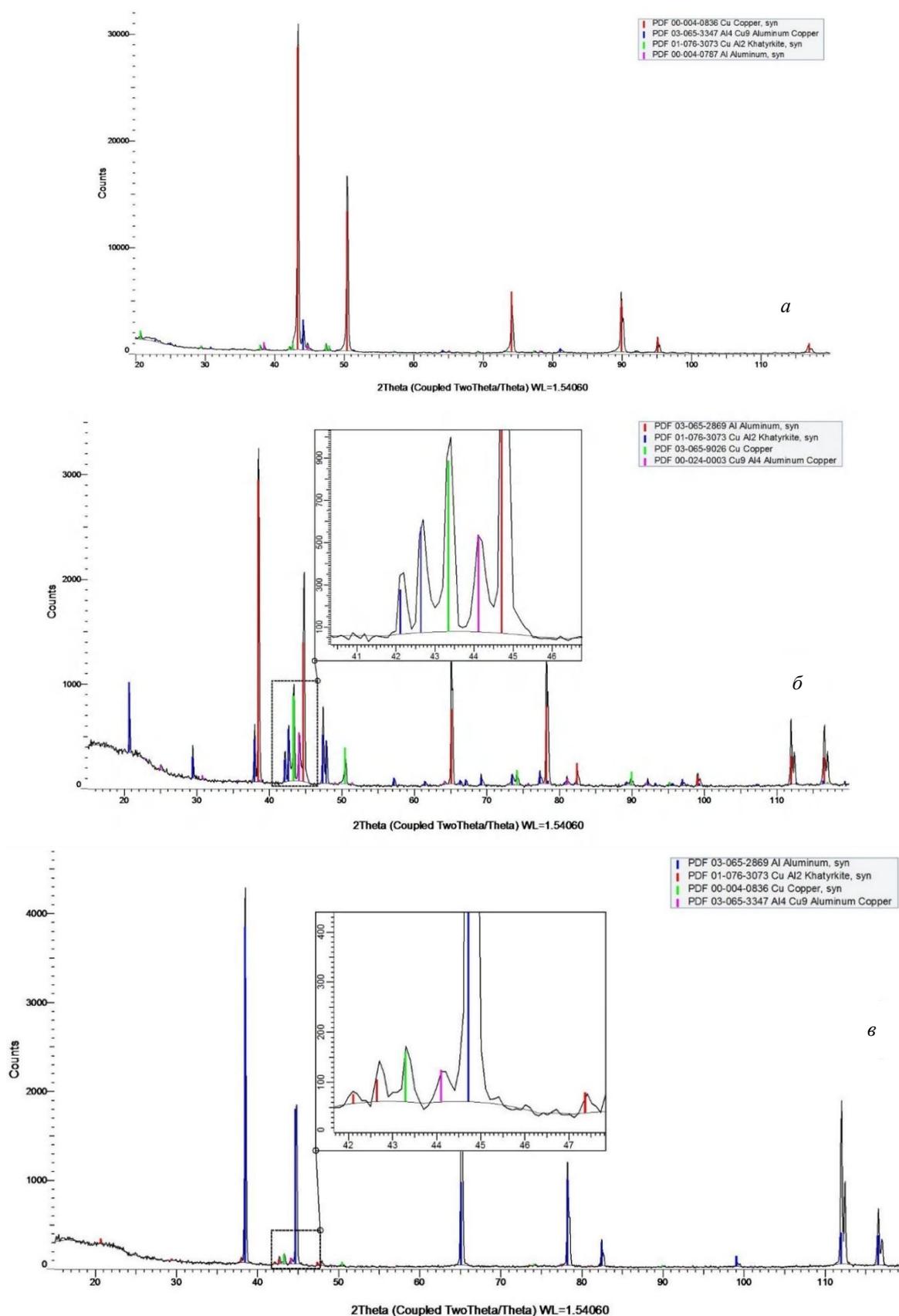


Рис. 5. Профили интенсивностей рентгеновских спектров интерметаллидных фаз и твердых растворов, образующихся в сварном соединении алюминий–медь при СТП: *a* – со стороны алюминия; *b* – середина сварного шва; *c* – со стороны меди

Как показали рентгеноструктурные исследования (рис. 5), фазовый состав со стороны алюминия, середины сварного шва и со стороны меди идентичен – рефлексы чистой меди,

алюминия и интерметаллидов Al_2Cu , Al_4Cu_9 . Анализ интенсивности линий фаз дифрактограмм для разных точек свидетельствует о некотором изменении их соотношения в таблице.

Результаты полуколичественного анализа фазового состава в разных точках сварного шва

Точки сварного шва	Фаза	1/с ДВ	Доля, %
Центр	Al	3.620	58.9
	Cu	8.850	17.2
	$CuAl_2$	2.740	15.9
	Al_4Cu_9	5.140	3.4
Со стороны алюминия	Al	3.620	57.2
	$CuAl_2$	2.740	20.5
	Al_4Cu_9	6.140	5.8
	Cu	8.850	3.8
Со стороны меди	Cu	8.850	45.7
	Al	3.620	35.2
	$CuAl_2$	2.740	10.0
	Al_4Cu_9	6.140	2.3

Для точки со стороны алюминия характерно суммарное содержание интерметаллидных фаз, по объему не превышающее 24 %. Структура является слоистой с чередованием пластичных и хрупких прослоек. Наличие пластичных прослоек сдерживает дальнейшее развитие трещин, которые могут сформироваться в интерметаллидных прослойках.

Достижение $S_{кр}$ в ограниченном объеме на кромках соединяемых разнородных металлов в процессе диффузионного роста зародыша ИМФ приводит к образованию пластинчатого (рис. 6, а) или линзовидного зародыша (рис. 6, б) ИМФ с преимущественным ростом его размера в направлении плоскости контакта на кромках разнородных металлов.

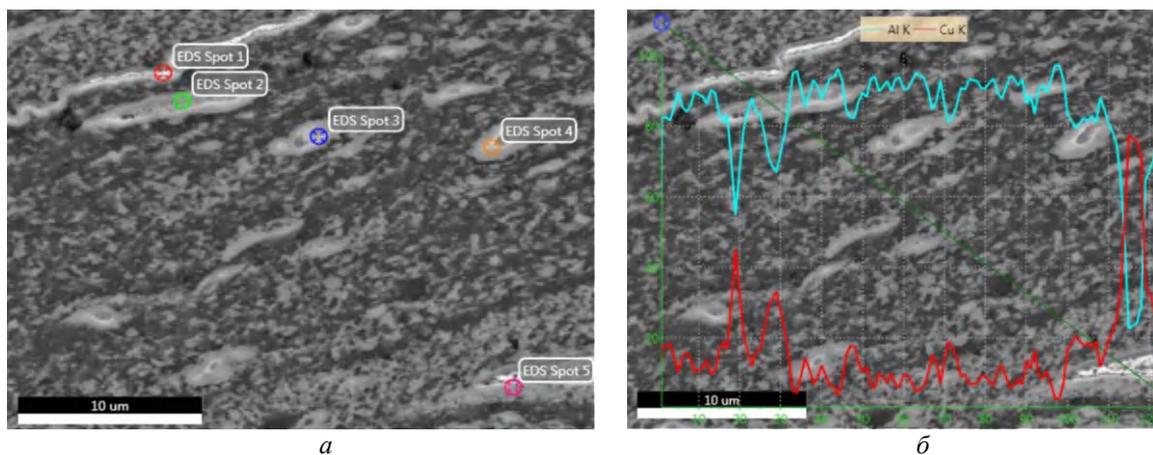


Рис. 6. Пластинчатые и линзовидные выделения ИМФ в ядре СС (а) и концентрационные профили (б) распределения в них алюминия и меди

Выводы

При рассмотрении строения и структуры микрошлифов сварных соединений разнородных металлов при СТП установлено несколько локальных зон преимущественного образова-

ния ИМФ в донной части ядра и ЗТДВ СС со стороны алюминия.

В процессе СТП для образования СС отдельные кристаллы ИМФ объединяются в сплошную прослойку, которая в силу ранее изложен-

ных обстоятельств, может разрушаться, путем диспергирования на нано- и микровыделения, которые в последствии могут увеличиваться в размерах за счет нормального объемного роста.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шоршоров, М. Х. Расчет энергии активации процессов сверхпластической деформации сталей и сплавов при одноосном растяжении / М. Х. Шоршоров, А. Е. Гвоздев, И. В. Тихонова // Изв. ТулГУ. Сер. Материаловедение. – 2002. – № 2. – С. 222–226.
2. Рябов, В. Р. Сварка алюминия с другими металлами / В. Р. Рябов. – Киев : Наукова думка, 1975. – 292 с.
3. Трыков, Ю. П. Влияние технологических факторов на кинетику диффузии в медно-алюминиевом композите / Ю. П. Трыков, О. В. Слаутин, В. Н. Арисова, В. Г. Шморгуни, И. А. Пономарева // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 1. – С. 50–54.
4. Гринберг, Б. А. Сварка взрывом: процессы и структуры / Б. А. Гринберг, М. А. Иванова, С. В. Кузьмина, В. И. Лысака. – М. : Инновационное машиностроение, 2017. – 236 с.
5. Lysak V.I., Kuzmin S.V. Lower boundary in metal explosive welding. Evolution of ideas// Journal of Materials Processing Technology. 2011. 212(1). pp. 150-156.
6. Marstatt R., Krutzlinger M., Luderschmid J., Constanzi G., Mueller J.F., Haider F. and Zaeh M.F. Intermetallic layers in temperature controlled Friction Stir Welding of dissimilar Al-Cu-joints// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. №373. pp. 1- 7.
7. Kumar M., Das A., Ballav R. Influence of interlayer on microstructure and mechanical properties of friction stir welded dissimilar joints: A review// Materials Today: Proceedings. 2020. №26. pp. 2123–2129.
8. Li M., Zhang C., Wang D., Zhou L., Wellmann D., Tian Y. Friction Stir Spot Welding of Aluminum and Copper: A Review// Materials. 2020. vol. 13. №156. pp. 1- 23.
9. Feng J., Song-Bai X., Ji-Yuan L., Yin-Bin L., Shuiqing W. Microstructure and properties of Al/Cu joints brazed with Zn–Al filler metals// Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. 22. №1. pp. 281–287.
10. Sharma N., Khan Z.A., Siddiquee A.N. Friction stir welding of aluminum to copper- An overview// Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. №27. pp. 2113–2136.
11. Лариков, Л. Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке / Л. Н. Лариков, В. Р. Рябов, В. М. Фальченко. – М. : Машиностроение, 1975. – 192 с.
12. Чуларис, А. А. О возможности диспергирования в условиях сварки трением с перемешиванием / А. А. Чуларис, Ю. Г. Людмирский, Р. А. Рзаев, С. В. Нескромный // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – № 72. – С. 97–102.
13. Рыбакова, Л. М. Рентгенографические методы в исследовании структурных изменений в тонком поверхностном слое металлов при трении / Л. М. Рыбакова, Л. И. Куксенова, С. В. Босов // Заводская лаборатория. – 1973. – № 3. – С. 293.
14. Рыбакова, Л. М. Структура и износостойкость металлов / Л. М. Рыбакова, Л. И. Куксенова. – М. : Машиностроение, 1982. – 212 с.
15. Чуларис, А. А. Формирование структуры ядра соединений, выполненных сваркой трением с перемешиванием металлов с полиморфными превращениями / А. А. Чуларис, Р. А. Рзаев, О. Г. Зотов, А. О. Зотова // Технология металлов. – 2018. – № 9. – С. 17–27.
16. Синельникова, В. С. Алюминаты / В. С. Синельникова. – Киев : Наукова думка, 1965. – 232 с.

УДК 669.15-194.063.8.084.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-64-68

Н. А. Зюбан, В. В. Галаган, М. В. Кириличев, Д. В. Руцкий, М. С. Гордеев

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКЕ ИЗ СТАЛИ 26ХГМФ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: tecmat@vstu.ru

В статье представлены результаты исследования особенностей распределения неметаллических включений (НМВ) в непрерывнолитых заготовках (НЛЗ), полученных с использованием и без использования электромагнитного перемешивания (ЭМП). Определение и подсчет неметаллических включений проводились с помощью автоматизированного анализатора частиц программного обеспечения EDAX Particle/Phase Analysis. В работе показано, что воздействие ЭМП не оказывает влияние на тип выявленных НМВ, так как определяющим фактором является технология выплавки и внепечной обработки, которые в данном случае были одинаковыми. ЭМП оказывает влияние на особенности распределения НМВ, изменяющиеся условия затвердевания оказывают значительное влияние на процесс затвердевания и особенности распределения включений по сечению литого металла слитка или непрерывнолитой заготовки.

Ключевые слова: непрерывнолитая заготовка, электромагнитное перемешивание, затвердевание, неметаллические включения

© Зюбан Н. А., Галаган В. В., Кириличев М. В., Руцкий Д. В., Гордеев М. С., 2025.

* Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта 6/643-24.

N. A. Zyuban, V. V. Galagan, M. V. Kirilichev, D. V. Rutsky, M. S. Gordeev

**THE EFFECT OF ELECTROMAGNETIC MIXING
ON THE DISTRIBUTION OF NON-METALLIC INCLUSIONS
IN A CONTINUOUSLY CAST 26KHGMF STEEL BILLET**

Volgograd State Technical University

This article presents the results of a study of the distribution features of nonmetallic inclusions (NMI) in continuously cast blanks (CCB) obtained using and without the use of electromagnetic mixing (EMF). The determination and calculation of quantitative indicators obtained using an automated analyzer characterize the program result of measuring EDAX particles/phases Analysis. The work shows that exposure to EMF does not affect the type of detected NMI, since the determining factor is the technology of smelting and furnace treatment, which in this case were the same. EMF has an effect on the distribution of NMI, changing solidification conditions have a significant effect on the solidification process and the distribution of inclusions over the cross-section of a cast metal ingot or continuously cast billet.

Keywords: continuously cast billet, electromagnetic mixing, solidification, nonmetallic inclusions

Сегодня сталь является одним из самых востребованных материалов в различных промышленных секторах благодаря своей высокой прочности, устойчивости к коррозии и другим важным характеристикам, делающим ее незаменимой в производстве множества изделий. Качество стали в значительной степени определяется ее металлургическими свойствами, включая наличие продуктов плавления в виде эндогенных неметаллических включений (НМВ), а также условиями затвердевания в процессе ее производства. Различные по составу неметаллические включения могут существенно ухудшать свойства стали, такие как прочность, пластичность и коррозионная стойкость.

Идентификация, количественный анализ и изучение распределения неметаллических включений по сечению непрерывнолитой заготовки представляют собой ключевую задачу для обеспечения высокого качества стали и улучшения ее эксплуатационных характеристик. В настоящее время существует множество методов, позволяющих снизить количество включений на этапах выплавки и внепечной обработки [1–4]. Тем не менее, достигнутые результаты могут быть полностью нивелированы в процессе разлива и условий затвердевания слитков и непрерывнолитых заготовок [1, 5, 6].

Таким образом, исследование влияния условий затвердевания на параметры литой структуры, а также анализ и выявление особенностей распределения неметаллических включений по сечению непрерывнолитой заготовки являются важными шагами в процессе контроля качества стали. Эти исследования позволяют обеспечить ее соответствие требованиям и улучшить эксплуатационные характеристики материала.

Целью данной статьи является выявление особенностей распределения НМВ в непрерыв-

но литой заготовки круглого сечения диаметром 260 мм из стали 26ХГМФ, затвердевающей в условиях электромагнитного перемешивания.

Подсчет параметров литой структуры проводился на двух предварительно подготовленных образцах из продольных темплетов осевого сечения, кристаллизовавшихся с применением электромагнитного перемешивания (ЭМП) и без него.

Идентификация НМВ, проводилась путем совмещения сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии или (EDS), с помощью автоматического анализа частиц (EDAX Particle/Phase Analysis Software). Сканированию подвергались все исследуемые образцы по сечению НЛЗ. Методика сканирования и обработки данных подробно приведена в работе [7, 8].

Анализ данных о химическом составе изученных неметаллических включений показал, что их состав сложный и они могут быть классифицированы следующим образом:

Комплексные оксидные включения: основу составляют $(Ca, Al, Si, Mg)O$ содержащие тугоплавкую шпинель $(MgO \cdot Al_2O_3)$, окруженную легко плавкими алюминатами кальция, такими как $(CaO \cdot Al_2O_3)$. В образцах, подвергшихся электромагнитному перемешиванию, эти включения составляют 89 %, тогда как в образцах без такого перемешивания – 32 %.

Оксисульфидные включения: они содержат основу из $(Ca, Al, Si, Mg)O$ с оболочкой из CaS . Доля таких включений составляет 11 % в образцах с электромагнитным перемешиванием и 68 % в образцах без него (рис. 1).

Остальная доля включений, представлена комплексными оксисульфидами алюмината кальция в оболочке CaS (рис. 1). Большее количество оксисульфидных включений в НЛЗ без ЭМП, вызвано более высоким исходным со-

держанием серы в рассматриваемой плавке.

Максимальный размер выявленных включений в сравниваемых плавках образцов с ЭМП

и без достигал 14 мкм, при этом значительная часть (85 %) имеет размер, не превышающий 10 мкм (рис. 2).

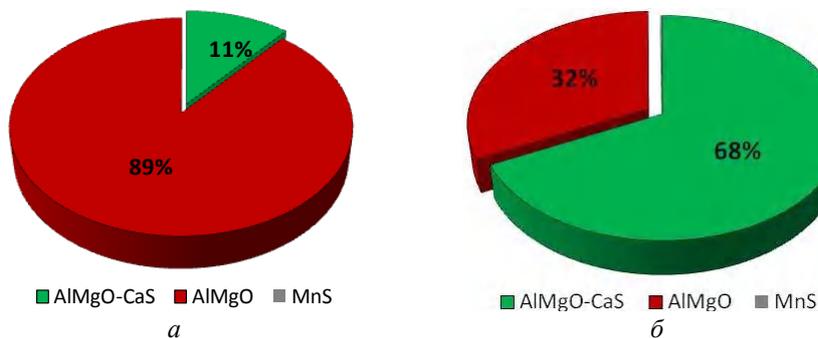


Рис. 1. Доля включений различного типа:
а – с ЭМП; б – без ЭМП

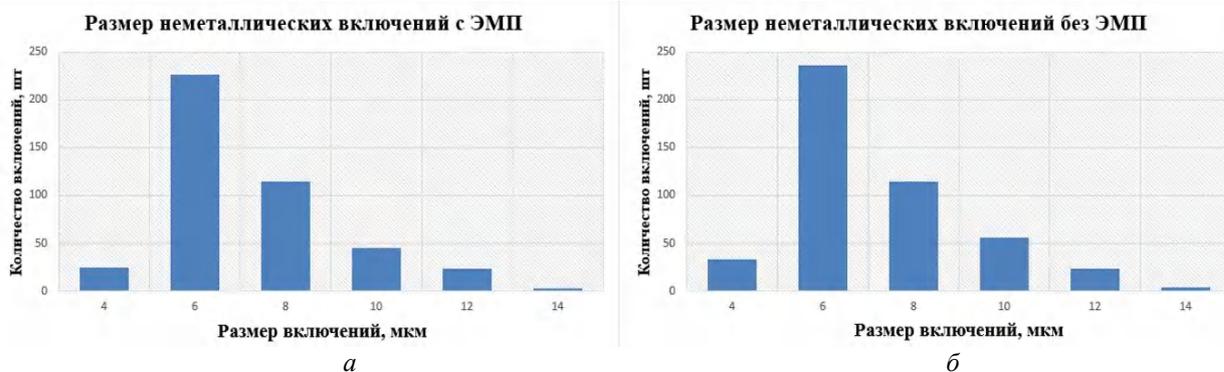


Рис. 2. Размер неметаллических включений с ЭМП (а) и без ЭМП (б)

Анализ химического состава, формы и размера неметаллических включений (НМВ) показывает, что выявленные типы включений можно отнести к эндогенным первичным и вторичным включениям, образующимся в процессе внепечной обработки. Эти включения оказывают минимальное негативное влияние на свойства стали.

Применяемые методы внепечной обработки, подробно описанные в работе [5], позволя-

ют формировать сферические включения размером не более 10 мкм (рис. 2).

Для изучения особенностей распределения включений по сечению непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) было проведено количественное определение различных типов включений в единицах на квадратный миллиметр и последующий пересчет по ГОСТ 1778–70 [7] (метод П) в процентное содержание по объему (% об.), как показано на рис. 3.

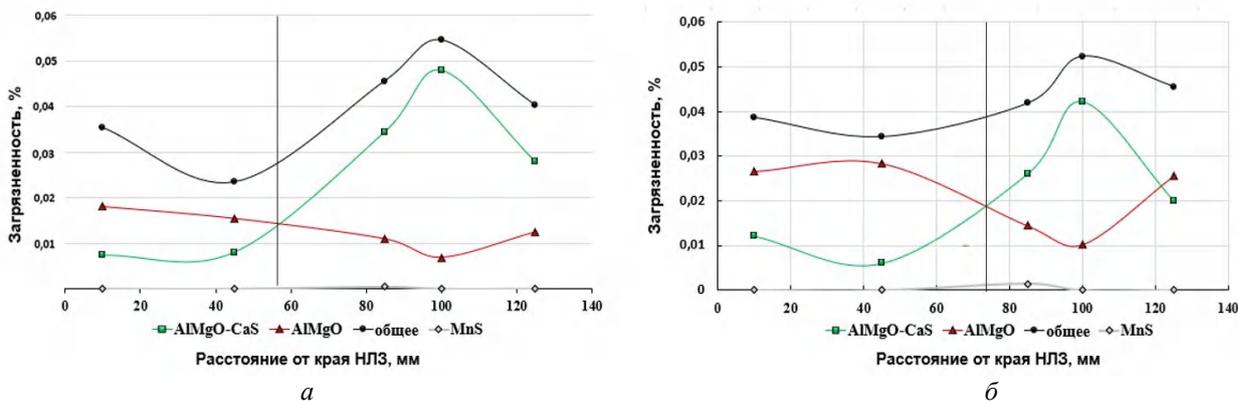


Рис. 3. Распределение неметаллических включений (а – с ЭМП; б – без ЭМП)

Анализ распределения загрязненности неметаллическими включениями (НМВ) по сечению непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) показал, что включения в обоих образцах распределены неравномерно (рис. 3). Общая загрязненность включениями постепенно увеличивается от края к центру НЛЗ. При этом различным типам включений свойственен разный характер распределения.

Концентрация сульфидных НМВ минимальна, но увеличивается до половины радиуса НЛЗ. Это связано с ликвацией серы при переходе из жидкого в твердое состояние и обогащением серой диффузионного пограничного слоя на фронте кристаллизации, что способствует образованию чистых сульфидов, преимущественно MnS . Напротив, распределение оксисульфидных включений, которые являются преобладающим типом включений, имеет противоположное изменение относительно сульфидов и оксидов (рис. 3). В поверхностных слоях больше оксисульфидных включений, чем сульфидных. Это связано с тем, что при затвердевании на тугоплавких оксидных включениях образуется сульфидная фаза, преимущественно $(Ca;Mn)S$. Кальций в составе включений способствует образованию этих сульфидов благодаря его высокому сродству к сере, что приводит к реакции $[Ca]+[S] \rightarrow (CaS)$. Стандартная энергия Гиббса для образования CaS при $1600\text{ }^\circ C$ составляет $\Delta G = -336130$ Дж/моль, что почти вдвое превышает значение для образования MnS . Это способствует образованию тугоплавких включений $(Ca;Mn)S$ на оксидах.

При дальнейшем затвердевании, при отсутствии включений серы, концентрация сульфидных и оксисульфидных включений уменьшается (см. рис. 3). В центральной части непрерывнолитой заготовки увеличивается содержание и оксидных неметаллических включений.

Увеличение содержания включений в центре НЛЗ, связано с протеканием ликвационных и усадочных явлений, что при замедленном продвижении фронта затвердевания в условиях низкого температурного градиента и высокого концентрационного переохлаждения, приводит к скоплению примесей в диффузионном пограничном слое вблизи оси заготовки, затвердевающего в последнюю очередь в самых неблагоприятных условиях.

Анализ распределения неметаллических включений (НМВ) в сравниваемых НЛЗ, показывает их сходство по химическому составу, типу и механизмам образования. Однако в не-

прерывнолитой заготовке, затвердевшей с использованием электромагнитного перемешивания (ЭМП), доминирование оксисульфидных включений по сравнению с оксидными начинается значительно раньше по сечению слитка, чем в заготовке, затвердевшей без ЭМП (см. рис. 1, а и 1, б). Это указывает на меньшую протяженность зоны столбчатых кристаллов (условно обозначенную вертикальной линией) и свидетельствует об ускоренном процессе охлаждения металла, достигнутом благодаря применению ЭМП.

Выводы

В НЛЗ из стали 26ХГМФ большинство включений, представлено сложными комплексными включениями – оксисульфидами $(Ca,Al,Mg,Si)_xO_y$. Все выявленные включения относятся к эндогенным включениям сталеплавильного происхождения, которые имеют сферическую форму и размер которых не превышает 10 мкм.

Распределение различных типов включений по сечению заготовки отличается неравномерностью. В поверхностных слоях концентрация оксидных включений достигает максимума. При движении к центру заготовки, благодаря возрастанию содержания серы в расплаве, на существующих тугоплавких оксидах формируется сульфидная оболочка, что увеличивает количество оксисульфидных неметаллических включений. По мере исчерпания серы в жидком расплаве в центральных объемах выделяются чисто оксидные неметаллические включения. Исследованием показано, что изменяющиеся условия затвердевания оказывает значительное влияние на особенности распределения неметаллических включений по сечению литого металла слитка или непрерывнолитой заготовки. В непрерывнолитой заготовке, затвердевшей с электромагнитным перемешиванием (ЭМП), оксисульфидные включения начинают преобладать над оксидными значительно раньше по сечению, чем в заготовке без ЭМП. Это указывает на сокращение зоны столбчатых кристаллов и более быстрое охлаждение металла благодаря ЭМП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых углеродистых низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. В. Аменжонов и др. // Сталь. – 2017. – № 10. – С. 41–48.
2. Оптимизация состава и количества неметаллических включений в непрерывнолитой заготовке на основе

раскисления расплава алюминием и карбидом кальция / Д. В. Руцкий, Г. В. Бабин, С. Б. Гаманюк, В. В. Морозов, Ю. Л. Корнев // *Металлург.* – 2019. – № 4. – С. 41–48.

3. Влияние обработки расплава проволокой с Са и Ва-наполнителем на фазовый состав и загрязненность неметаллическими включениями при внепечной обработке и разливке стали 26ХМФБА / А. Ю. Агарков, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, Г. В. Бабин // *Черные металлы.* – 2021. – № 12. – С. 36–44.

4. Григорович, К. В. Анализ процессов внепечной обработки углеродистых сталей / К. В. Григорович, А. К. Гарбер // *Перспективные материалы.* – 2011. – № 13. – С. 13–25.

5. Производство непрерывнолитных заготовок из стали 26ХМФБА для обсадных труб с применением барий-содержащей лигатуры / Д. В. Руцкий, В. В. Морозов, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, М. С. Никитин, Р. М. Войтенко, В. О. Харламов // *Металлург.* – 2022. – № 5. – С. 45–55. – DOI: 10.52351/00260827_2022_05_45.

6. Особенности распределения неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках из серосодержащей стали С45Е / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, М. С. Никитин, М. Ю. Чубуков // *Сталь.* – 2023. – № 11. – С. 8–11.

7. ГОСТ 1778–70 (ИСО 4967–79) Металлографические методы определения неметаллических включений [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов : сайт. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200005709/>

8. Идентификация и выявление природы неметаллических включений в непрерывнолитой заготовке из стали 26ХГМФ / В. В. Галаган, М. В. Кириличев, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, Е. В. Прусова, К. Е. Титов // *Известия ВолГТУ : научный журнал* № 6 (289) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 82–86. – DOI: 10.35211/1990-5297-2024-6-289-82-86.

УДК 546.48 : 620.197.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-68-75

В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич, Г. П. Губаревич, А. В. Савченко

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ БОРФТОРИСТОВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, gap-vlg2001@mail.ru,
ggubarevich@mail.ru, savtchenko2@mail.ru

Изучено влияние состава электролита, параметров электроосаждения на процесс получения кадмиевых покрытий. Исследовано влияние различных форм токов на процесс электроосаждения кадмия. Проведена оценка твердости и пористости полученных гальванических коррозионностойких осадков кадмия.

Ключевые слова: кадмий, состав электролита, нестационарный электролиз, электроосаждение, твердость, пористость, коррозионная стойкость

V. T. Fomichev, A. P. Gubarevich, G. P. Gubarevich, A. V. Savchenko

STUDY OF ELECTRODEPOSITION PROCESSES OF CORROSION-RESISTANT GALVANIC CADMIUM COATINGS FROM HYDROBORON ELECTROLYTES WITH ORGANIC ADDITIVES

Volgograd State Technical University

The influence of the electrolyte composition and electrodeposition parameters on the process of obtaining cadmium coatings was studied. The influence of different forms of currents on the process of cadmium electrodeposition was investigated. The hardness and porosity of the obtained galvanic corrosion-resistant cadmium deposits were assessed.

Keywords: cadmium, electrolyte composition, non-stationary electrolysis, electrodeposition, hardness, porosity, corrosion resistance

Введение

Для защиты изделий от коррозии обычно применяют цинковые или кадмиевые покрытия или покрытия их сплавами. Однако при эксплуатации изделий в условиях непосредственного соприкосновения с морской водой и другими подобными ей растворами, содержащими хлориды (за исключением кислот) возможно

использование кадмиевых покрытий или покрытий его сплавами [1].

Для получения качественных покрытий (например, кадмирование стальной проволоки) используются борфтористоводородные электролиты, обладающие большой электропроводностью [2].

Значительного улучшения качества покры-

тий и увеличения рассеивающей способности можно добиться введением добавок поверхностно активных органических веществ (ПАВ). В связи с этим фторборатные электролиты кадмирования в качестве обязательного компонента содержат ПАВ – столярный клей, лакрицу, β-нафталинсульфонат натрия [3, 4].

Между тем известно, что при совместном введении двух или нескольких ПАВ в ряде случаев на электроде формируются более плотные адсорбционные пленки, приводящие к резкому торможению разряда ионов кадмия и улучшению структуры покрытий [5].

Опираясь на основные положения теории адсорбционной химической поляризации и современные представления о влиянии анионов фона на скорость электродных процессов, можно подобрать новые эффективные регуляторы роста катодных отложений кадмия и устранить недостатки фторборатных электролитов кадмирования [6]. При электрокристаллизации кадмия из фторборатных растворов создаются благоприятные условия для адсорбции ПАВ и торможения разряда индивидуальными добавками или их смесями.

При использовании смеси добавок на границе раздела фаз металл – раствор формируется более плотный адсорбционный слой, приводящий к увеличению торможения разряда ионов кадмия [7, 8]. Изучено влияние добавок первичных аминов жирного и ароматического ряда с небольшим количеством углеродных атомов в цепи на процесс электрокристаллизации кадмия из фторборатных и перхлоратных электролитов. При увеличении длины цепи усиливается тормозящее действие первичных аминов жирного ряда. В этой же последовательности увеличивается и адсорбируемость катионов R-NH₃ на границе раздела фаз металл – раствор [7, 8].

В работах [9, 10] также было изучено влияние других аминов, содержащих ароматические или ненасыщенные радикалы, на выход по току и структуру катодных отложений кадмия из фторборатных растворов. Установлено, что все

исследованные амины не привели к существенному улучшению структуры покрытий.

Влияние состава электролита и параметров электроосаждения на процесс получения кадмиевых покрытий

Целью наших исследований было изучения влияния ПАВ и выбор оптимального состава электролита кадмирования для получения покрытий с высокой коррозионной стойкостью.

Нами изучены следующие добавки в борфтористоводородном электролите: клей, желатин, аллиламин, ДЦУ (продукт взаимодействия дициандиамида с формалином в среде уксусной кислоты), ДЦМ, ОС-20 (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов), тиомочевина, ОП-10 (продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена) и их комбинации.

Выбор оптимального состава борфтористоводородного электролита кадмирования осуществлен на основании изучения поляризационных кривых, которые показывают, что при увеличении концентрации борфтороводородного кадмия от 0,5 до 2 моль-экв/л катодная поляризация уменьшается (рис. 1, кривые 1–4).

Введение 35 г/л борфтористоводородной кислоты приводит к увеличению катодной поляризации (кривые 5–8) и тем больше, чем меньше концентрация ионов кадмия в электролите.

Для кадмирования стальной проволоки может быть рекомендован 1 моль-экв/л раствор борфтористоводородного кадмия, содержащий 35 г/л борфтористоводородной кислоты.

В отсутствие добавок органических веществ кадмиевые покрытия получают малокачественными. При изучении влияния природы и концентрации добавок на качество покрытий при разных условиях электролиза, что наиболее качественные (мелкокристаллические, полублестящие, прочносцепленные с основой) покрытия (рис. 2) получают в присутствии комбинированной добавки 2 г/л ДЦУ и 2 г/л ОС-20, приводящей к резкому увеличению катодной поляризации (рис. 1, кривая 9).

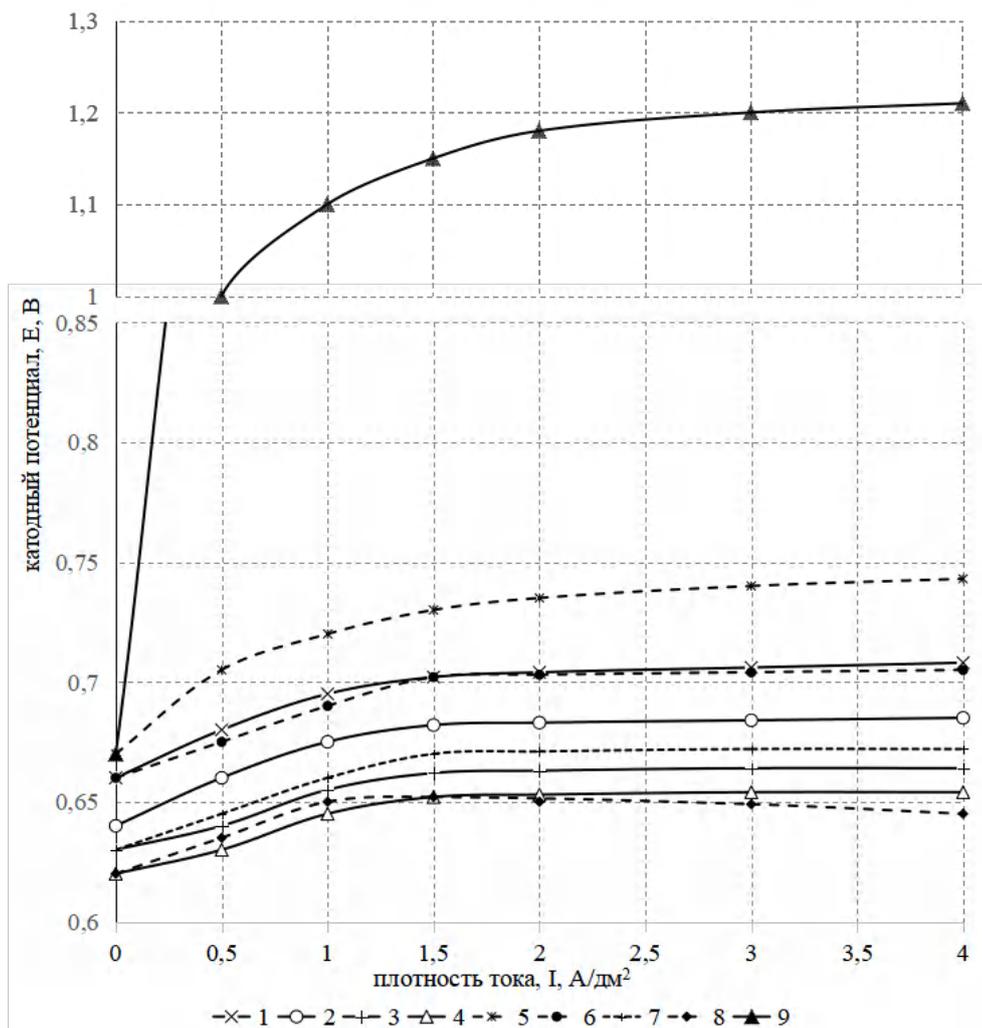
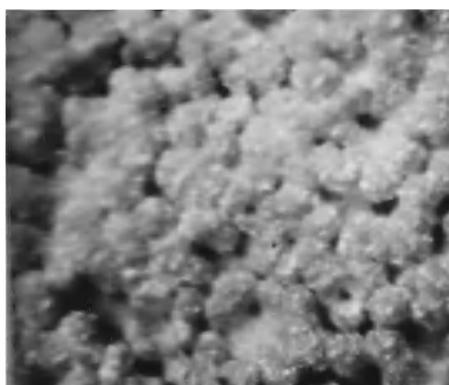


Рис. 1. Зависимость катодного потенциала (E , В) от плотности тока (I , A/dm^2) при электроосаждении кадмия из борфтористоводородных электролитов состава, моль-экв/л: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2 $Cd(BF_4)_2$; 5 – 0,5; 6 – 1; 7 – 1,5; 8 – 2 $Cd(BF_4)_2 + 35$ г/л HBF_4 ; 9 – 1 $Cd(BF_4)_2 + 35$ г/л $HBF_4 + 2$ г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20; температура 25 °С, площадь катода 2 cm^2 , электрод сравнения насыщенный каломельный



А



Б

Рис. 2. Микрофотографии осадков кадмия (200х), полученных при $I = 4$ A/dm^2 , температуре 25 °С из электролитов состава, г/л: $Cd(BF_4)_2 - 143$, $HBF_4 - 35$, А – без добавок, Б – с добавками ДЦУ – 2 + ОС-20 – 2

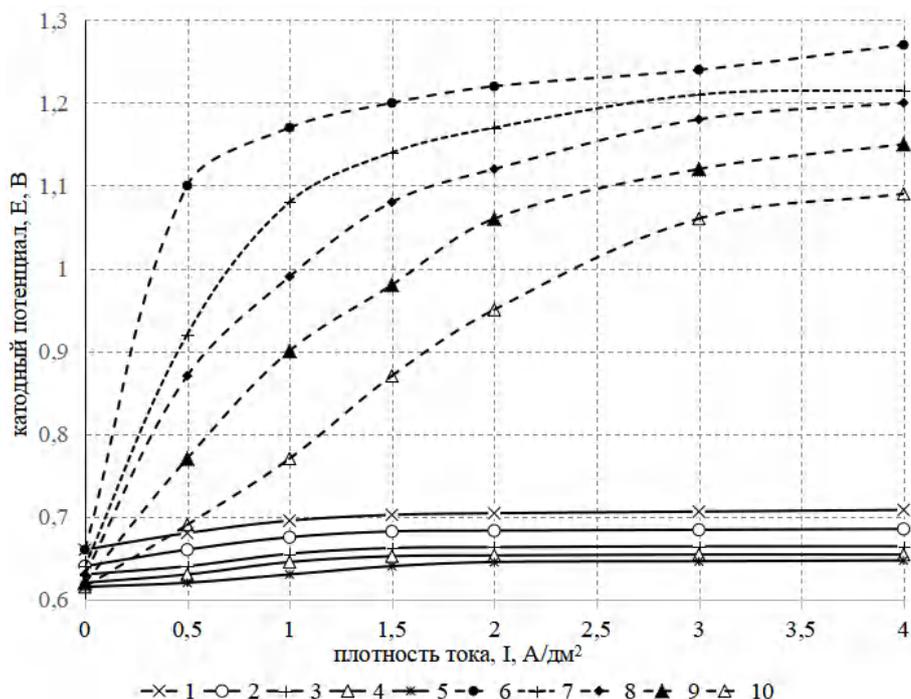


Рис. 3. Зависимость катодного потенциала (E, В) от плотности тока (I, А/дм²) при электроосаждении кадмия из борфтористоводородных электролитов состава 1 моль-экв/л Cd(BF₄)₂ + 35 г/л НВF₄ (1–5 – без добавок; 6–10 – с комбинированной добавкой 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20) при температуре электролита, °С: 1, 6 – 20; 2, 7 – 30; 3, 8 – 40; 4, 9 – 50; 5, 10 – 60; площадь катода 2 см², электрод сравнения насыщенный каломельный

Увеличение температуры электролита без добавки и в присутствии указанной комбинированной добавки приводит к уменьшению катодной поляризации (рис. 3), к некоторому увеличению верхнего предела допустимой катодной плотности тока и образованию более крупнокристаллических катодных осадков. Оптимальная температура электролита составляет 30 °С.

При такой температуре в борфтористоводородном электролите в присутствии комбинированной добавки при плотности тока 10 А/дм² образуются качественные (полублестящие) кадмиевые покрытия. В промышленных условиях для перемещающейся проволоки на конвейерной установке катодная плотность может быть увеличена до 15–20 А/дм².

При этом выход кадмия по току уменьшается (рис. 4, кривая 2), достигая при 10 А/дм² приблизительно 85 %. В присутствии комбинированной добавки соответствующие значения выхода по току выше. Последнее объясняется образованием более крупнокристаллических, шероховатых осадков, уменьшением истинной плотности тока.

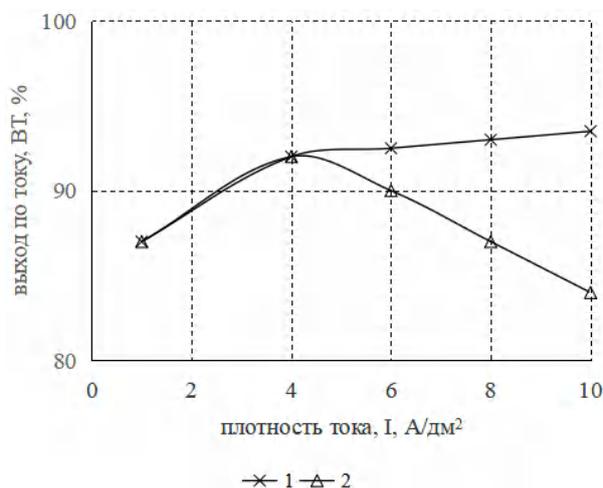


Рис. 4. Зависимость выхода кадмия по току (ВТ, %) от плотности тока (I, А/дм²) при электроосаждении кадмия из электролитов состава, г/л: 1 – Cd(BF₄)₂ – 143, НВF₄ – 35; 2 – Cd(BF₄)₂ – 143, НВF₄ – 35, ДЦУ – 2, ОС-20 – 2; при температуре электролита 30 °С; электрод сравнения насыщенный каломельный

Микротвердость кадмиевых покрытий, полученных из электролита в присутствии комбинированной добавки выше микротвердости осадков, полученных в отсутствие этой добавки.

Зависимость микротвердости кадмиевых покрытий от плотности тока

Катодная плотность тока, А/дм ²	1	2	4	6	8	10
Микротвердость, кг/мм ²	37,6	41,3	43,1	46,9	45,8	42,5

Таким образом, для получения качественных кадмиевых покрытий нами был предложен электролит следующего состава: 1 моль-экв/л раствор Cd(BF₄)₂, HBF₄ – 35 г/л, ДЦУ – 2 г/л, ОС-20 – 2 г/л. Катодная плотность тока при температурах электролита 30-40 °С до 10 А/дм². При этих режимах получают высококачественные, полублестящие кадмиевые покрытия.

Изучение влияния форм тока на процесс электроосаждения коррозионностойких кадмиевых покрытий

Как уже отмечалось, для промышленности более удобным и простым был бы такой технологический процесс, при котором электролиз проводился бы с наиболее простым по составу электролитом, менее чувствительным к различного рода загрязнению, а изменения структуры и физико-механических свойств осадка металла осуществлялась бы несложным приемом, например, изменением электрического режима питания ванны.

Такая возможность открывается при использовании нестационарного электролиза, то есть вместо постоянного тока применяют периодический ток соответствующей формы и параметров [11, 12].

Процесс электроосаждения кадмия изучался в гальваностатическом режиме с использованием следующих форм и параметров тока:

- 1) постоянный ток;
- 2) периодический ток с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульса $I_M^{пр}/I_M^{обр} = 2, 4, 6, 8, 10$;
- 3) пульсирующий ток с параметрами $\tau_{пр} = T/4, T/8, T/16$;
- 4) периодический ток с отсечками $\tau_{пр} = T/4, \tau_{обр} = T/4; \tau_{пр} = T/4, \tau_{обр} = T/2$.

Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении кадмия из борфтористоводородного электролита периодическим током с обратным импульсом, показывают, что уменьшение соотношения амплитуд прямого и обратного импульсов $I_M^{пр}/I_M^{обр}$ от 10 до 2 при одной и той же средней плотности приводит к максимальным значениям потенциала E_{max} (рис. 5). Последнее объясняется увеличением амплитудных плотностей тока (прямых импульсов), увеличением катодной поляризации. Минимальное значение потенциала E_{min} в этом случае заходят за значение равновесного потенциала, анодная поляризация увеличивается с уменьшением соотношения $I_M^{пр}/I_M^{обр}$.

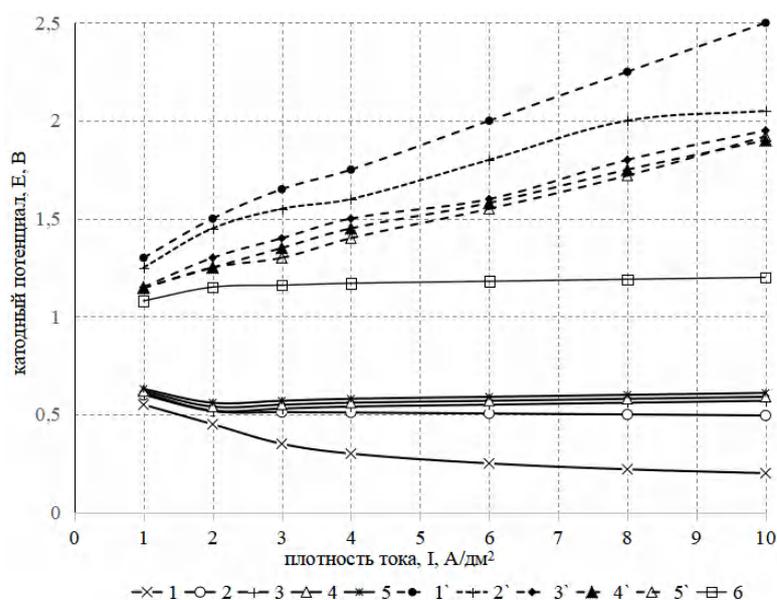


Рис. 5. Зависимость максимальных (E_{max} , 1-5) и минимальных (E_{min} , 1'-5') значений потенциала от средней за период плотности тока (I_{cp} , А/дм²) при электроосаждении кадмия периодическим током с обратным импульсом при $I_M^{пр}/I_M^{обр}$: 1, 1' – 2; 2, 2' – 4; 3, 3' – 6; 4, 4' – 8; 5, 5' – 10; 6 – постоянный ток; из электролита состава: 1 моль-экв/л Cd(BF₄)₂ + 35 г/л HBF₄ + 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20, температуре 30 °С, электрод сравнения насыщенный каломельный

Таким образом, в течение периода уменьшение соотношения $I_M^{np} / I_M^{обр}$ приводит к увеличению катодной поляризации (прямые импульсы тока). Такое периодическое чередование прямых и обратных импульсов, периодическое чередование катодных и анодных процессов в течение периода должно оказывать существенное влияние на процесс электрокристаллизации по сравнению с использованием постоянного тока.

Большой интерес представляет изучение

процесса электроосаждения кадмия при использовании пульсирующего тока (с отсечками прямых импульсов) и периодического тока с обратным импульсом (с отсечками прямого и обратного импульса).

Данные, представленные на рис. 6 показывают, что уменьшение длительности прямых импульсов (увеличение отсечки импульса от $T/4$ до $T/16$), приводит к резкому увеличению максимального значения потенциала, к резкому увеличению катодной поляризации.

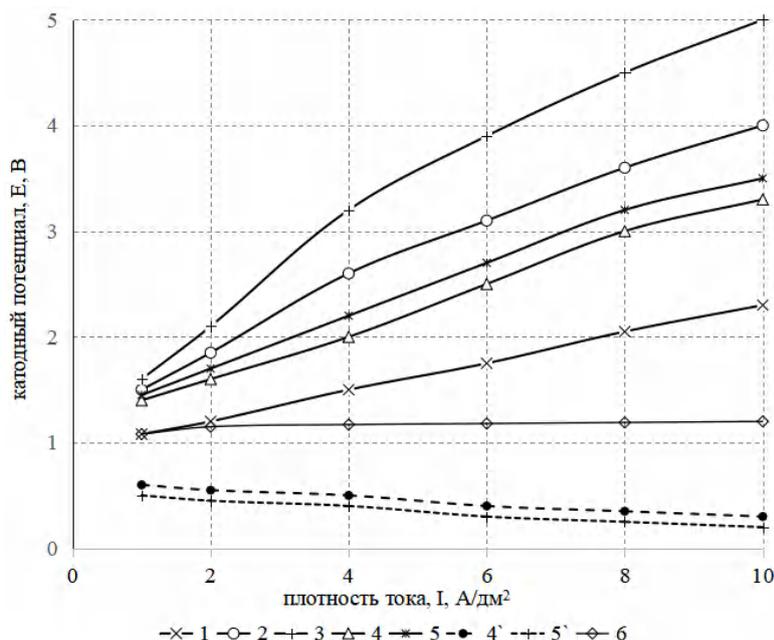


Рис. 6. Зависимость максимальных (E_{max} , 1–5) и минимальных (E_{min} , 4', 5') значений потенциала от средней за период плотности тока ($I_{ср}$, А/дм²) при электроосаждении кадмия пульсирующим током (с длительностью прямого импульса: 1 – $T/4$; 2 – $T/8$; 3 – $T/16$), периодическим током (с отсечками импульса: 4, 4' – $\tau_{пр} = T/4$, $\tau_{обр} = T/4$; 5, 5' – $\tau_{пр} = T/4$, $\tau_{обр} = T/2$) и постоянным током (6) из электролита состава: 1 моль-экв/л $Cd(BF_4)_2$ + 35 г/л HBF_4 + 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20, температуре 30 °С, электрод сравнения насыщенный каломельный

При использовании периодического тока с обратным импульсом с отсечками прямого и обратного импульса, установлено (рис. 6), что при одинаковой длительности прямого импульса $T/4$ увеличение длительности обратного импульса (уменьшение отсечки обратного импульса от $T/4$ до $T/2$) приводит к увеличению максимальных значений потенциала, увеличению катодной поляризации. Это увеличение значительно больше по сравнению с использованием пульсирующего тока той же длительности прямых импульсов $T/4$.

Минимальные значения потенциала (рис. 6) также заходят за равновесное его значение. При этом увеличение длительности обратного импульса от $T/4$ до $T/2$ приводит к большому смещению минимального значения потенциала в сторону более электроположительного его

значения, к большему увеличению анодной поляризации.

Таким образом, использование периодического тока с обратным импульсом с отсечками прямого и обратного импульсов приводит к значительно большему увеличению катодной поляризации по сравнению с использованием пульсирующего тока (при одинаковой продолжительности прямых импульсов), к еще большему увеличению катодной поляризации по сравнению с использованием периодического тока с обратным импульсом (без отсечки прямого и обратного импульса).

Эти данные подтверждают, что измерение среднего значения потенциала за период при использовании периодического тока с обратным импульсом не позволяет дать исчерпывающую информацию о кинетике и механизме электрод-

ных процессов по сравнению с указанными выше данными по измерению максимального и минимального значений потенциала за период [13].

Экспериментальные данные по изучению

выхода кадмия по току и физико-механических свойств кадмиевых покрытий (табл. 2) находятся в соответствии с выше рассмотренными закономерностями.

Таблица 2

Выход кадмия по току и физико-механические свойства покрытий
(основа сталь 10; температура электролита 30 °С, $I_{\text{кр}} = I_{\text{пост}} = 6 \text{ А/дм}^2$;
в числителе – данные для электролита без добавок, в знаменателе – с добавками ПАВ)

Наименование	Форма тока с параметрами										
	пост.	пульсир. одно- полупер.	периодический с обратным импульсом $I_{\text{м}}^{\text{пр}}/I_{\text{м}}^{\text{обр}}$					периодический с отсечками импульсов			
			2	4	6	8	10	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = 0$	$\tau_{\text{пр}} = T/8,$ $\tau_{\text{обр}} = 0$	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = T/4$	$\tau_{\text{пр}} = T/4,$ $\tau_{\text{обр}} = T/2$
Выход по току, %	<u>97,6</u> 92,5	<u>98,4</u> 87,6	<u>96,6</u> 87,4	<u>96,7</u> 85,7	<u>97,6</u> 88,5	<u>97,7</u> 88,0	<u>97,9</u> 89,1	<u>97,8</u> 82,3	<u>99,8</u> 83,1	<u>97,3</u> 82,3	<u>96,5</u> 80,1
Твердость, кг/мм ²	<u>22,8</u> 43,1	<u>19,5</u> 21,5	<u>18,5</u> 27,4	<u>20,4</u> 22,1	<u>20,7</u> 21,3	<u>20,9</u> 21,5	<u>21,5</u> 21,8	<u>23,6</u> 24,4	<u>23,6</u> 24,8	<u>21,3</u> 24,8	<u>22,7</u> 25,4
Пористость, пор/см ²	1–2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Как правило, в присутствии комбинированной добавки (ДЦУ – 2 г/л, ОС-20 – 2 г/л) выход по току кадмия меньше, а твердость кадмиевых покрытий больше по сравнению с выходом по току и твердостью осадков, полученных в электролите без добавок ПАВ.

Использование периодического тока при электроосаждении кадмия позволяет получать более мелкокристаллические со сглаженной поверхностью практически беспористые прочносцепленные с основой покрытия (рис. 7, табл. 2) по сравнению с использованием при электролизе постоянного тока.



1А



1Б



2А



2Б

Рис. 7. Микрофотографии осадков кадмия (600х), полученных:
1 – на постоянном токе, 2 – на периодическом токе с отсечкой импульсов ($\tau_{\text{пр}} = T/4$, $\tau_{\text{обр}} = T/4$) из электролитов состава, г/л:
 $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ – 143, HBr_4 – 35, А – без добавок, Б – с добавками ДЦУ – 2 + ОС-20 – 2

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные концентрации органических поверхностно-активных веществ в составе борфтористоводородного электролита.

2. Введение ПАВ в электролит кадмирования позволяет увеличить его производительность в зависимости от плотности тока и повысить микротвердость осадков кадмия по сравнению с осадками, полученными из электролита без добавок.

3. Микроструктурные исследования поверхности кадмиевых осадков показали уменьшение кристаллов и переход кадмия из кристаллического состояния в аморфное.

4. Изучены защитные свойства кадмиевых покрытий. Установлено, что при использовании периодического тока защитные свойства покрытий выше, чем при использовании постоянного тока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 15150–69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.12.69 №1394. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003320> (дата обращения 01.11.2024). – Текст: электронный.

2. Ильин, В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание / В. А. Ильин // Серия «Библиотечка гальванотехника». – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.

3. Ефимов, И. А. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка, кадмия

и меди : дис. ... канд. техн. наук / И. А. Ефимов. – ВЗПИ, Москва, 1965. – 54 с.

4. Кабуновский, В. С. Трилонатные электролиты кадмирования // Электродные процессы при осаждении и растворении металлов. – Киев : Наукова думка, 1978. С. 6–12.

5. Смирнов, К. Н. Безаммонийный электролит кадмирования / К. Н. Смирнов, Д. В. Кравченко, Е. А. Архипов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – № 4. – С. 20–24.

6. Abd El Halim, A. M., Sobahi, M. I. Effect of bath constituents and some plating variables on the electrodeposition of cadmium from acidic chloride baths // Surface Tech. -1983. - V. 19. - №1. - P. 45 - 57.

7. Лошкарев, М. А. О новой группе ингибиторов катодного выделения металлов / М. А. Лошкарев, М. П. Севрюгина // ДАН СССР, 1956. – Т. 108. – С. 111–114.

8. Нестеренко, А. Ф. К вопросу об исследовании совместной адсорбции веществ / А. Ф. Нестеренко, К. Г. Балахнов, М. А. Лошкарев // Электрохимия, 1978. – Т. 14. – № 12. – С. 1852–1855.

9. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности / А. А. Никифоров, К. Н. Смирнов, Д. В. Кравченко, Е. А. Архипов, Л. Н. Закирова, С. С. Виноградов // Труды ВИАМ, 2016. – № 12(48). – С. 93–102.

10. Влияние строения и концентрации краун-эфиров на их эффективность при электроосаждении кадмия и никеля из сульфатных растворов / В. В. Кузнецов, Д. М. Скибин, Р. А. Лавочкин [и др.] // Защита металлов, 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 176–184.

11. Нестационарный электролиз : монография / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.

12. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из никеля и никелиевых композитов / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия, 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 802–811.

13. Bradley, P., Roy, S., Landolt, D. Pulse Plating of Copper-Nickel Alloys from a Sulfamate Solution // J. of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. - Vol. 92. - P. 4015 - 4019.

УДК 544.653.22 : 620.197.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-75-82

В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич, Г. П. Губаревич, А. В. Савченко

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ
СПЛАВА МЕДЬ–ЦИНК–НИКЕЛЬ, И КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПЛАВА**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, gap-vlg2001@mail.ru,

ggubarevich@mail.ru, savtchenko2@mail.ru

Изучены анодные процессы при электроосаждении сплава медь – никель – цинк. Исследовано влияние различных форм токов на процесс совместного электроосаждения меди, цинка и никеля. Проведены коррозионные испытания полученных осадков сплава.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, анодная поляризация, электроосаждение, медь, никель, цинк, коррозионная стойкость

V. T. Fomichev, A. P. Gubarevich, G. P. Gubarevich, A. V. Savchenko

ANODE PROCESSES OCCURRING DURING ELECTRODEPOSITION OF COPPER-ZINC-NICKEL ALLOY AND CORROSION TESTS OF THE ALLOY

Volgograd State Technical University

Anodic processes during electrodeposition of copper-nickel-zinc alloy were studied. The influence of different forms of currents on the process of combined electrodeposition of copper, zinc and nickel was investigated. Corrosion tests of the obtained alloy deposits were carried out.

Keywords: non-stationary electrolysis, anodic polarization, electrodeposition, copper, nickel, zinc, corrosion resistance

Введение

Химический состав выделяющихся на катоде сплавов в значительной степени зависит от относительных концентраций в электролите солей металлов. Постоянство концентрации может поддерживаться или путем систематической корректировки электролита введением в него соответствующих солей металлов, или за счет анодного растворения [1].

При электроосаждении сплавов для обеспечения постоянства состава электролита рекомендуется использование комбинированных анодов [2], так как осаждение сплава постоянного состава возможно лишь в условиях стабильного состава электролита. Электролитические свойства используемых металлов при этом, как правило, различны, что приводит к значительному отличию их при работе в качестве анодов [3].

Процессы анодного растворения металлов в большинстве случаев являются более сложными, чем простой электрохимический переход иона металла из кристаллической решетки в раствор: для растворения требуется не только сольватация иона, но, в ряде случаев, также предварительная химическая адсорбция аниона из раствора с образованием переходного, а затем устойчивого комплекса [4].

По законам электрохимической кинетики скорость анодного растворения металлов должна возрастать при увеличении потенциала электрода [5]. Однако так происходит не всегда. На электродах из большинства металлов

наблюдается нарушение кинетических закономерностей: при увеличении потенциала скорость растворения растет медленнее, чем должно бы быть. Часто наблюдается даже падение скорости растворения, а при постоянной анодной плотности тока скачком возрастает потенциал электрода. Подобные явления наступления пассивного состояния анодов значительно осложняют процесс окисления металлов [6].

Нами было проведено исследование поведения анодов из меди, цинка, никеля, а также из сплава медь – цинк при электроосаждении тройного сплава медь – цинк – никель из тартратного электролита. В процессе исследования были сняты анодные поляризационные кривые и определен анодный выход по току для вышеуказанных металлов и сплава при электролизе на постоянном токе.

Методика эксперимента

Изучение анодной поляризации проводилось компенсационным методом в гальваностатическом режиме с использованием фторопластового электрода [7]. В качестве анодов использовались электролитические осадки (толщиной 50 мкм) меди, цинка, никеля и сплава медь-цинк, полученного пирометаллургическим способом и имеющего состав: медь – 70 %, цинк – 30 %.

Анодный выход по току и анодная поляризация для данных металлов и сплава изучалась в электролитах состава, г/л:

1. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 25, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 250, NaOH – 40;
2. $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 10, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 250, NaOH – 40;
3. $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 42, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 250, NaOH – 40;
4. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 25, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 10, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 250, NaOH – 40.

Результаты экспериментальных исследований, представленные на рис. 1, показывают, что наибольшая анодная поляризация при электролизе характерна для никелевого электрода (кривая 3), а наименьшая для медного (кривая 1).

Кривая 4, характеризующая анодную поляризацию при растворении сплава медь-цинк, располагается между кривыми, отвечающими анодной поляризации при растворении медного и цинкового анода.

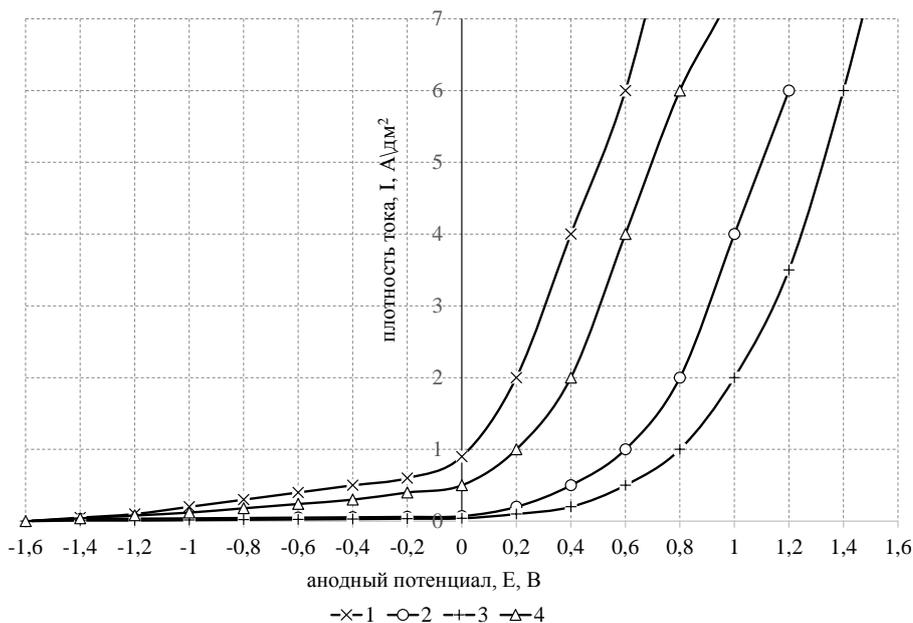


Рис. 1. Зависимость между анодным потенциалом (E, В) и плотностью тока (I, А/дм²) при электроосаждении сплава медь – цинк – никель:
1, 2, 3 – поляризационные кривые для растворения, соответственно, меди, цинка и никеля;
4 – поляризационная кривая для сплава

Подобная зависимость между плотностью тока и потенциалом при анодном растворении

данных металлов и сплава согласуется с данными по изучению их анодных по току (рис. 2)

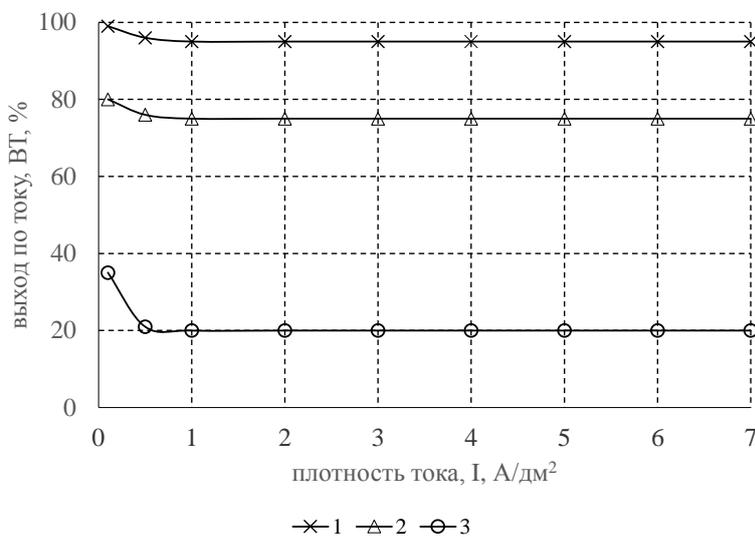


Рис. 2. Зависимость анодного выхода по току (ВТ, %) меди (1), сплава медь – цинк – никель (2) и цинка (3) от плотности тока (I, А/дм²)

Установлено, что никелевый электрод в тартратном электролите ведет себя подобно нерастворимому аноду, то есть пассивируется при электролизе на постоянном токе. При использовании для электроосаждения сплава периодического тока с обратным импульсом и импульсного тока происходит депассивация никелевого анода, и он начинает растворяться. Наглядно это проявляется в том, что рабочая

поверхность анода становится блестящей вследствие растворения зеленоватой пленки окислов никеля. При электролизе на импульсном (однополупериодном) токе этот эффект проявляется менее заметно.

Наибольший анодный выход по току в тартратном электролите наблюдается у меди (рис. 2, кривая 1), что соответствует наименьшей анодной поляризации при ее растворении.

Анодный выход по току цинка при увеличении плотности тока от 0,1 до 0,25 А/дм² падает с 34 до 20 % и с дальнейшим ростом плотности тока практически не изменяется.

Использование для электроосаждения сплава медь – цинк – никель отдельных медных, цинковых и никелевых анодов привело бы к обеднению в процессе электролиза раствора ионами цинка и непрерывному обогащению его ионами меди [8]. Кроме того, установлено, что анодное растворение цинка сопровождается контактным выделением на нем меди. Поэтому при электроосаждении тройного сплава из тартратного электролита использование отдельных медного и цинкового анодов нецелесообразно [9].

При изучении анодного выхода по току при электроосаждении сплава медь-цинк уста-

новлено, что в интервале плотностей тока 0,5–2 А/дм² анодный выход по току сплава составляет приблизительно 75 %. С дальнейшим увеличением плотности тока до 10 А/дм² анодный выход по току сплава медь-цинк практически не изменяется.

Весьма интересным является изучение вопроса проработки электролита, изменение его состава при пропускании через ванну различного количества электричества при оптимальной катодной плотности тока, равной 6 А/дм².

Анализ электролита на содержание меди, цинка и никеля показал (рис. 3), что при электроосаждении сплава на постоянном токе раствор в процессе электролиза несколько обедняется ионами цинка и никеля, и обогащается ионами меди.

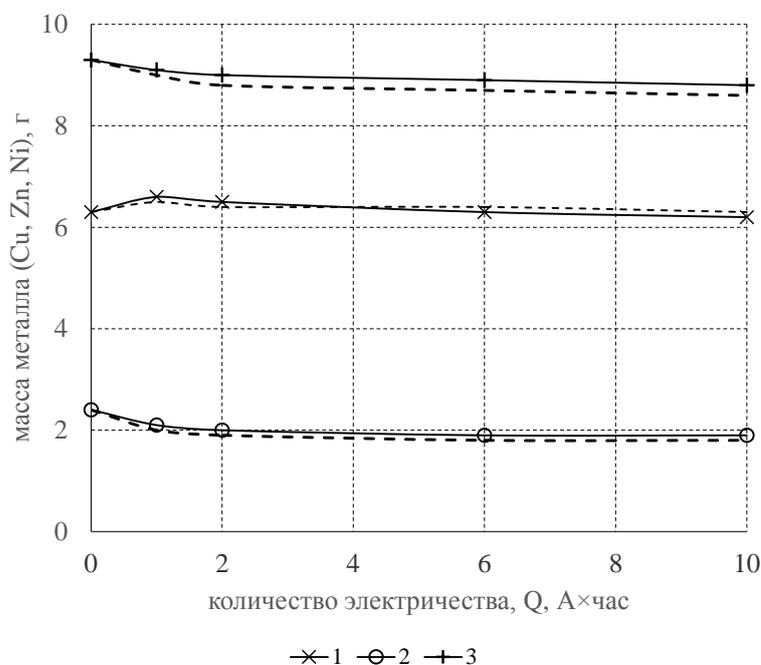


Рис. 3. Изменение содержания (m) в электролите меди (1), цинка (2), никеля (3) в г/л от количества пропущенного электричества (Q, А · час). Катодная плотность тока I_к = 6 А/дм². Анодная плотность тока I_а = 2 А/дм² (сплошные кривые) и I_а = 3 А/дм² (пунктирные кривые)

Так, например, если исходный электролит для электроосаждения сплава содержал в пересчете на металл, г/л: Ni – 9,28, Cu – 6,4, Zn – 2,25, то после пропускания электричества в количестве 10 А · час при плотности тока 2 А/дм² и соотношении поверхностей анода и катода равное 3 в растворе содержалось, г/л: Ni – 9,0, Cu – 6,6, Zn – 1,9; при плотности тока 8 А/дм² и соотношении поверхностей анода и катода равное 2 было соответственно: Ni – 8,9,

Cu – 6,8, Zn – 1,9. В пересчете на кристаллогидраты электролит имел следующий состав, г/л: NiSO₄·7H₂O – 40,7; CuSO₄·5H₂O – 8,9; ZnSO₄·7H₂O – 8,9 (для I_а = 2 А/дм²) и NiSO₄·7H₂O – 40; CuSO₄·5H₂O – 26,6; ZnSO₄·7H₂O – 8,45 (для I_а = 3 А/дм²). Исходный электролит имел следующий состав (г/л): NiSO₄·7H₂O – 42, CuSO₄·5H₂O – 25, ZnSO₄·7H₂O – 10, KNaC₄H₄O₆·4H₂O – 250, NaOH – 40.

Коррозионные испытания сплава медь–цинк–никель

Из всего многообразия коррозионных явлений в зависимости от механизма их осуществления наиболее распространенным видом разрушения металлов и сплавов является электрохимическая коррозия, сопровождающаяся появлением в системе электрического тока [10].

Электрохимическая коррозия является гетерогенным процессом. Гетерогенность поверхности металла обуславливается различными причинами – чаще всего присутствием других металлов, а также некоторых структурных составляющих сплавов. Посторонние включения совместно с окружающим чистым металлом служит причиной возникновения местных микрогальванопар.

Иногда микроэлектроды могут образовываться из-за деформации или напряжения участков металла или вследствие нарушения окисной пленки.

Исследования показывают, что появление микрогальванопар не является первопричиной коррозионного процесса, а только служит одним из возможных путей его возникновения. Истинной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в определенных условиях. Образование и работа микроэлемента является лишь наиболее энергетически выгодным путем для перехода системы из термодинамически неустойчивого состояния в устойчивое [11].

Метод для количественной оценки защитных свойств системы «металлическая основа – гальваническое покрытие», предложенный Розенфельдом [12, 13], позволяет построить реальную коррозионную диаграмму и рассчитать коррозионные токи микрогальванопар.

В основе метода лежит предположение о том, что электрохимические реакции коррозионного процесса протекают на дне пор, заполненных электролитом в покрытии, отличающемся по потенциалу от основы.

Поскольку омическое падение потенциала в порах не велико, то им можно пренебречь, и поэтому начальные потенциалы электродов коррозионного элемента должны изменяться за счет поляризации появившимся в системе током [14, 15]. При значительных омических потерях в порах система окажется разомкнутой и при любой пористости и толщине покрытия практически будет определяться потенциалом сплава [16].

Таким образом, если определить изменение потенциала во времени для системы «основа – металлическое покрытие» и нанести значение установившегося потенциала на поляризационную кривую для данной системы, то можно однозначно определить суммарный коррозионный ток и характер защиты гальванического покрытия.

Вышеизложенный метод изучения защитных свойств защитных свойств гальванических покрытий был использован для коррозионных испытаний сплава медь–цинк–никель.

Методика исследований

На стальную основу (сталь 10) наносились гальванические покрытия сплавом толщиной 1, 5, 10, 20 и 50 мкм из тартратного электролита. Потенциалы образцов с покрытиями измерялись компенсационным методом в 0,1 моль-экв/л растворе NaCl (без перемешивания электролита). Электродом сравнения служил каломельный полуэлемент, поэтому образцов пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода. Для сравнения в тех же условиях измерялись отдельно потенциалы стальной основы.

Поляризационные кривые снимались в гальваностатическом режиме в 0,1 моль-экв/л растворе хлорида натрия.

Для сравнения коррозионной стойкости образцов, покрытых сплавом медь – цинк – никель исследования проводились на образцах, полученных электролизом на постоянном токе, на периодическом с обратным импульсом ($I_{пр}/I_{обр} = 6$) и на импульсном токе.

На рисунках 4–6 представлены зависимости потенциала основы (кривая 1) и системы «сплав – основа» (кривые 3–6) при различных толщинах гальванического покрытия от времени для указанных форм тока.

Потенциалы стальных электродов, покрытых сплавом, в значительной мере зависят от толщины покрытия, указывают на эффективную работу биметаллических покрытий. Чем меньше толщина покрытия, тем больше потенциал электрода приближается к потенциалу железа. Наиболее заметное изменение потенциала системы «сплав – основа» происходит в течение первого часа коррозионных испытаний; при дальнейшем увеличении времени выдержки образцов с покрытием в среде хлорида натрия изменение потенциала системы во времени становится менее значительными.

Для определения токов коррозионных элементов и характера защиты покрытия на поляризационную кривую были нанесены стационарные потенциалы системы «сплав – покрытие» для различных толщин покрытий, полученных при использовании данных форм

тока. Сплав был получен из электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 42, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 25, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 10, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 250, NaOH – 40, $\text{pH} = 13 - 13,5$; температура 50°C ; $I_{\text{cp}} = I_{\text{пост}} = 5 \text{ A/дм}^2$.

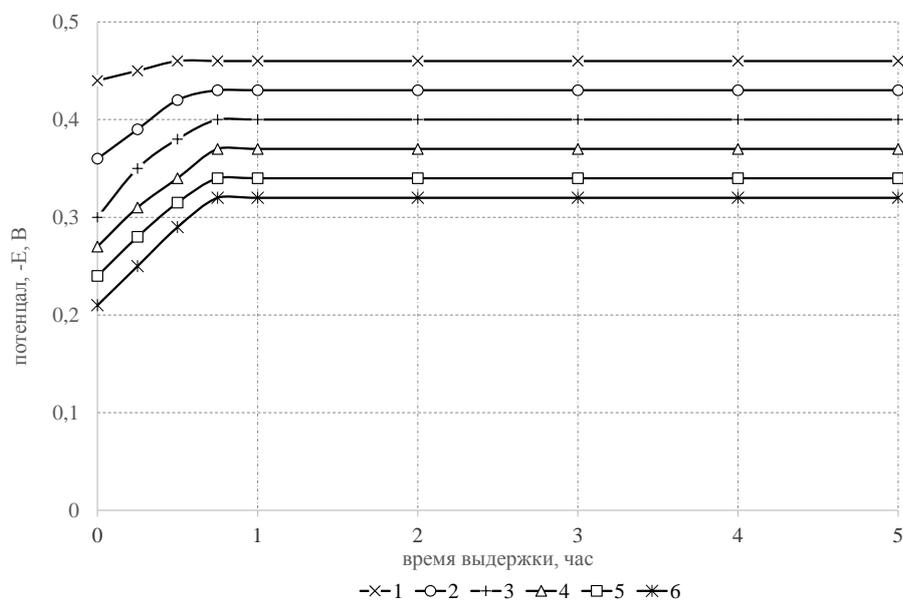


Рис. 4. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0.1 моль-экв/л NaCl , при температуре 25°C :
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на постоянном токе

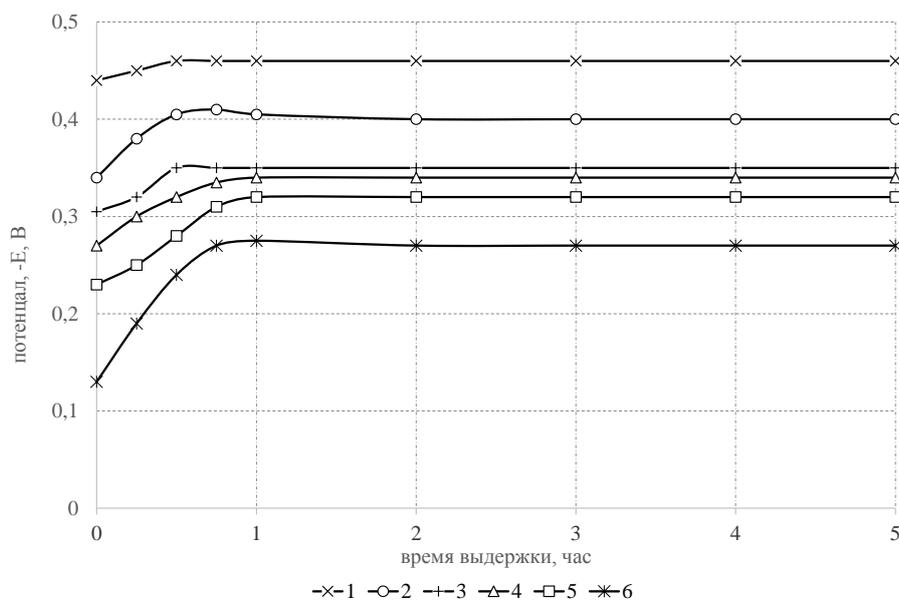


Рис. 5. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0.1 моль-экв/л NaCl , при температуре 25°C :
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на периодическом токе с обратным импульсом при $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 6$

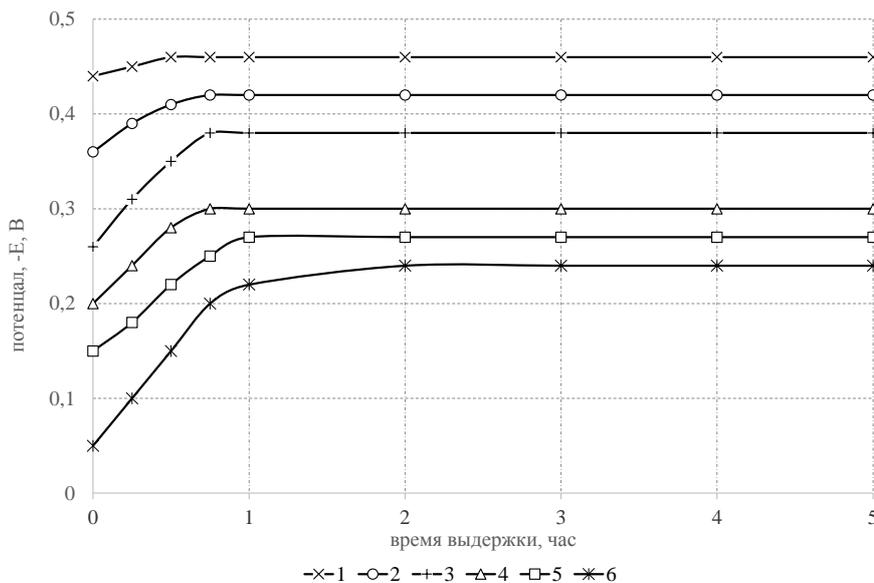


Рис. 6. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0.1 моль-экв/л NaCl, при температуре 25 °С:
 1 – сталь; 2-6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на импульсном токе

Установлено, что электролитическое покрытие сплавом медь – цинк – никель ведет себя по отношению к железу как катодное покрытие, так как при различных толщинах покрытия, так как при различных толщинах покрытия, полученных на используемых формах тока потенциал системы «основа – сплав» электроположительнее, чем потенциал чистого железа.

Экспериментальные данные, характеризующие зависимость тока коррозионных элементов от толщины покрытия для различных форм тока, приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что увеличение толщины покрытия снижает коррозионный ток, то есть увеличивает его защитные свойства, а использование нестационарных режимов электролиза позволяет получать сплав, обладающий более высокими защитными свойствами по сравнению с использованием постоянного тока. Это объясняется тем, что осадки сплава, полученные на периодическом токе, имеют более мелкозернистую структуру, а увеличение толщины покрытия делает осадки менее пористыми.

Влияние форм тока и его параметров на защитные свойства сплава медь–цинк–никель

Форма тока	Толщина покрытия, мкм	Коррозионный ток, мкм/см ²
Постоянный ток	1	27
	5	23
	10	20
	20	9
	50	5
Периодический с обратным импульсом (I _{пр} /I _{обр} = 6)	1	23,5
	5	18,5
	10	16
	20	5
	50	3
Импульсный (f = 50 Гц, t = 10 ⁻³ с)	1	23
	5	14
	10	3
	20	3
	30	1

Выводы

1. Изучены анодные процессы при электроосаждении сплава медь – никель – цинк из тарtratного электролита. Установлено, что наибольшая анодная поляризация наблюдается у никелевого электрода, который на постоянном токе ведет себя как нерастворимый анод, а наименьшая – у медного электрода, анодный выход меди по току близок к 100 %.

2. Показано, что увеличение толщины покрытия снижает коррозионный ток, что приводит к увеличению защитных свойств сплава.

3. Изучены защитные свойства сплава медь – никель – цинк. Установлено, что при использовании периодического тока защитные свойства покрытий выше, чем при использовании постоянного тока.

4. Осадки сплавом медь – никель – цинк, полученные как на постоянном, так и на указанных выше формах и параметрах периодического тока имеют мелкозернистую структуру.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.
2. Ясевич, В. И. Исследование электроосаждения медно-никелевого покрытия на контакт-деталях герконов / В. И. Ясевич, С. М. Карабанов, О. Г. Локштанова, Л. В. Шишкина // Вестник РГРТУ, 2008. – № 3. – С. 89–92.
3. Гаевская, Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов / Т. В. Гаевская, Л. С. Цыбульская, Т. В. Бык // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 100–110.
4. Севостьянов, Н. В. Кинетика электродных процессов осаждения медно-никелевых сплавов из сульфосалицилатно-аммиачного электролита / Н. В. Севостьянов, С. Н. Виноградов // Теоретическая и экспериментальная химия жидкостных систем. – Иваново, 2009. – С. 117–119.
5. Gamburg, Yu. D., Zangari, G. Theory and practice of metal electrodeposition. - New York: Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
6. Гусев, М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов: дис. ... канд. хим. наук / Гусев М. С. – Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 149 с.
7. Наливайко, Е. В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации: дис. ... канд. техн. наук / Наливайко Е. В. – Новочеркасск, 2012. – 170 с.
8. Патент SU №4846387/26, 03.07.1990. Способ электроосаждения сплава медь-никель // Патент СССР №1756384, 23.08.1992. Бюл. № 31 / Качурина О. М, Втюрин А. П., Петряев С. В.
9. Bradley, P., Roy, S., Landolt, D. Pulse Plating of Copper-Nickel Alloys from a Sulfamate Solution. // J. of the Chemical Society, Faraday Transactions. - 1996, Vol.92. - P. 4015-4019.
10. Кудрявцев, Н. Т. Электролитическое покрытие сплавом цинк-никель для защиты стальных изделий от коррозии / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тюнина, С. М. Фигнер // Журнал прикладной химии. – 1962. – № 5. – С. 1035–1043.
11. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 296 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1, кн. I. – 872 с.
13. Rode, S., Henninot, C., Matlosz, M. Complexation Chemistry in Nickel and Copper Nickel alloy Plating from Citrate Baths // J. of The Electrochemical Society. - 2005. Vol.152. - P. 248-254.
14. Григорян, Н. С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк-никель / Н. С. Григорян // Защита металлов. – 1989. – № 2. – С. 288–290.
15. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.
16. Березин, Н. Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Н. Б. Березин, Н. В. Гудин. – Казань : КГТУ, 2006. – 276 с.
17. Власов, Д. Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк-никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза: дис. . канд. техн. наук / Власов, Д. Ю. – Пенза : Пенз. гос. ун-т, 2014. – 201 с.

Ответственный за выпуск Вера Николаевна **АРИСОВА**

Оригинал-макет и электронная версия издания
подготовлены редакционно-издательским отделом
Издательства ВолГТУ

Корректурa **Н. Н. Кваши**
Компьютерная верстка: **Е. В. Макарова**

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Учредитель:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: ianovakov@vstu.ru

Темплан 2025 г. Поз. № 4ж. Дата выхода в свет 21.02.2025 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 9,78.
Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ № 55.

Отпечатано в типографии Издательства ВолГТУ
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В научном журнале «Известия ВолгГТУ», серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении», публикуются статьи, посвященные вопросам создания материалов с помощью комплексных технологий, использующих сварку взрывом, ударно-волновое прессование, электромеханическую обработку, другие виды воздействия, особенности изменения структуры и физико-механических свойств.

Вопрос об опубликовании статьи или ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, которая утверждается ректором университета, ее решение является окончательным. Редколлегия направляет представленный для издания материал на рецензирование.

Рукопись должна быть набрана и сверстана в текстовом редакторе Word и распечатана на лазерном принтере в режиме полной загрузки тонера. Формат бумаги А4 (210×297 мм).

Для ускорения подготовки издания необходимо представлять файлы статей на дискетах или компакт-дисках (CD) в полном соответствии с распечатанным оригиналом. Дискета должна быть вложена в отдельный конверт, на этикетке дискеты указываются фамилии авторов статьи.

При наборе текста следует соблюдать следующие требования: поля – верхнее – 2,0 см, нижнее – 3,0 см, левое – 2,5 см, правое – 2,5 см; шрифт Times, кегль 14, интервал полуторный.

Текст набирается с применением автоматического переноса слов, перед знаками препинания (в том числе внутри скобок) пробелы не допускаются, после них ставится один пробел. Разрядка слов не допускается, следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, таблиц. Для набора символов в формульном редакторе MS Equation (MS Word) использовать установки (Стиль/Размеры) только по умолчанию; рисунки должны быть выполнены в редакторах векторной графики, таких как CorelDRAW или в любом приложении к Word. Допускается сканирование рисунков в программе Microsoft Photo Editor.

Инициалы и фамилия автора (авторов) пишутся над заглавием статьи. Ниже заглавия, перед основным текстом, указывается организация или предприятие, в котором работает автор статьи. В конце статьи ставится полное название учреждения, которое рекомендует статью для публикации, дата и подпись автора (всех авторов).

Литературные ссылки должны быть оформлены в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления». Библиографический список использованной литературы, составленный в порядке упоминания в тексте, дается в конце статьи; связь с основным текстом осуществляется цифровым порядковым номером в квадратных скобках в строке. Подстрочные ссылки не допускаются.

Иностранные фамилии и термины в тексте следует приводить в русском переводе. В библиографическом списке фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

При обозначении единиц физических величин должна применяться Международная система единиц (СИ).

Объем статьи не должен превышать 8 страниц бумаги формата А4, включая таблицы и библиографический список; число рисунков – не более четырех, включая рисунки, помеченные буквами *a*, *b*, и т. д. Рекомендуется включать в журнал статьи с авторским коллективом не более четырех человек с участием каждого автора в одной–двух статьях.

Статьи должны представлять сжатое четкое изложение результатов, полученных автором без повторов приводимых данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: сведения об авторах (полное имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона служебный, домашний, E-mail), документация, подтверждающая возможность ее открытого опубликования.