



Існик українського
матеріалознавчого
товариства

Випуск третій
2010 рік
Київ



Вісник українського
матеріалознавчого
товариства

Випуск третій

Київ
2010

УКРАЇНСЬКЕ МАТЕРІАЛОЗНАВЧЕ ТОВАРИСТВО

“Вісник” УМТ

1 (3) 2010
ЛІПЕНЬ

КИЇВ

Науково-технічний
журнал
Заснований в 2008 році

Головний редактор
B.B. Скороход

Заст. головного редактора
Л.І. Чернишев

Редакційна колегія:

Анатичук Л. І., Білан І. І., Васильєв О. Д., Григор'єв О. М., Гриньов Б.В., Зінченко В. Ф., Косторнов А. Г., Лобода П. І., Рагуля А. В., Рябічева Л. А., Санін А. Ф., Старчак В. Г., Терновой Ю. Ф., Фірстов С. О.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
інформації — серія КВ № 12060-93ТР від 04 грудня 2006 р.

Адреса редакції:

вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна
Українське матеріалознавче товариство
Тел./факс: (044) 424-20-73
E-mail: chern@ipms.kiev.ua, umrs2004@ukr.net
Web site: www.umrs.kiev.ua

Засновник:

Українське матеріалознавче товариство

за сприяння Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України

Матеріали до друку підготували
Т. П. Пірнач, К. М. Могила

Комп'ютерний набір
Т. П. Пірнач, К. М. Могила

Художник
I. Л. Суркова

Підписано до друку 31.07.2010. Формат 70 × 108/16. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 5,81. Обл.-вид. арк. 8,13. Тираж 200 прим. Заказ 055-10.

Зміст

I. Хроніка

Керівники регіональних осередків УМТ	4
Короткий звіт про діяльність УМТ в 2010 році	6

II. Результати наукових досліджень

Н. И. Гречанюк

Современные электронно-лучевые технологии получения новых материалов и покрытий (Обзор)	7
---	---

Є. В. Іващенко, Г. Г. Лобачова, Л. Ф. Яценко, В. Ф. Мазанко

Вплив хромового аноду на формування поверхневих шарів сплавів Fe–Cr при електроіскровому легуванні	16
--	----

О. Н. Сизоненко, Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко,

Э. И. Тафтай, Г. А. Петасюк, Н. А. Олейник, А. С. Торпаков,

Е. В. Липян, А. Д. Зайченко

Влияние высоковольтных импульсных разрядов на морфометрические характеристики алмазных микропоршков	23
---	----

Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, В. П. Логинов, О. Л. Миходуй

Особенности структурообразования алюминиевых сплавов АМг5 и АМг6 под воздействием импульсного электрического тока	33
---	----

А. Ю. Андрианов, С. А. Божко, А. В. Кулик, Д. А. Орлянский, А. Ф. Санин

Отработка методов формирования эпоксидного композита на основе высокодисперсных наполнителей	43
--	----

М. Н. Загорный, А. Г. Жигоцкий, Т. Ф. Лобунец, А. В. Рагуля

Мезопористая структура полианилина	51
--	----

Ю. О. Похил, Л. Ф. Яковенко, Є. М. Алексенко, В. О. Лотоцька,

П. М. Желтов, М. А. Малий, А. Ф. Санін, А. М. Алієв

Статична і втомна міцність вуглецевих пластиків з різними матричними компонентами при температурах 293 та 77 К	58
--	----

В. М. Кисель, Ю. И. Евдокименко

Современное состояние и развитие технологии высокоскоростного воздушно-топливного напыления (Обзор)	65
---	----

Ю. А. Микаэлян

Анализ перспективных технологий борирования	80
---	----

III. Науково-організаційна діяльність

М. И. Блайвас, Л. И. Чернышев, Д. А. Левина

О возможности получения государственной поддержки инновационного проекта	88
--	----

IV. Визначні події

<i>В. И. Трефилов (1930-2001)</i>	95
---	----

А. В. Маткова, С. М. Матвійчук

Іван Фещенко-Чопівський : вчений і патріот	97
--	----

V. Оголошення, реклама

I. ХРОНІКА

Керівники регіональних осередків УМТ

№ п/п	Назва місцевого осе- редку та колективу засновників	Прізвище, ім'я та по батькові голови осередку	Адреса голови осередку, № телефону, факс, e-mail
1	2	3	4
1	Вінницький місцевий осередок	Огородніков Віталій Антонович	Державний технічний універси- тет, м. Вінниця тел.: (0432)580465 e-mail: inmt@vstu.vinnica.ua
2	Волинський місцевий осередок	Рудь Віктор Дмитрович	Інститут інженерних та інфор- маційних технологій при Дер- жавному технічному універси- теті, м. Луцьк тел.: (0322)62519, 94816 e-mail: dekan@rud.lutsk.ua
3	Дніпропетровський місцевий осередок	Санін Анатолій Федорович	Національний університет, м. Дніпропетровськ тел.: (0562) 47-22-50, моб.: 8-067-563-62-55, e-mail: sinter@ukr.net
4	Донецький місцевий осередок	Константинова Тетяна Євгеніївна	Фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна, м. Донецьк тел.: (062) 311-11-21 факс: (062) 337-75-13 e-mail: tat-jana@konstant.ffi.ac.donetsk.ua
5	Житомирський міський осередок	Гутніченко Оле- ксандр Анатолі- йович	Технічний університет, м. Житомир, моб.: 8-067-175-77-66 e-mail: o.a.gutnichenko@gmail.com
6	Запорізький місцевий осередок	Спектор Яков Ісаакович	Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей, сплавів і феросплавів, м. Запоріжжя тел.: (0612)334035, 396661; факс: (0612)331136, 336060; e-mail: ussi@comint.net
7	Київський міський місцевий осередок	Рафал Олександр Наумович	Інститут проблем матеріало- зnavства ім. І.М.Францевича НАН України, м. Київ тел.: (044)4242073, (044)4242264 факс: (044)4242131 e-mail: chern@materials.kiev.ua
8	Кіровоградський місцевий осередок	Кропівний Володимир Миколайович	Державний технічний універси- тет, м. Кіровоград тел.: (0522)559253 e-mail: kgtu@kw.ukrnet.net

1	2	3	4
9	Кримський осередок	Мурзін Лев Михайлович	Севастопольський національний технічний університет, м. Севастополь тел.: (0692)54-06-67 моб.: 8-050-271-23-21 e-mail: murzin60@rambler.ru
10	Луганський місцевий осередок	Рябічева Людмила Олексandrівна	Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, м. Луганськ тел.: (0642)500728, 417412; факс: (0642)413160 e-mail: material@snu.edu.ua
11	Львівський місцевий осередок	Кунтий Орест Іванович	Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів тел.: (032) 258 27 21 e-mail: kunty@polynet.lviv.ua
12	Миколаївський місцевий осередок	Сизоненко Ольга Миколаївна	Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, м. Миколаїв тел.: (067) 294 37 71 e-mail: sizonenko43@rambler.ru
13	Одеський місцевий осередок	Зінченко Віктор Федосійович	Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, м. Одеса e-mail: yfzinchenko@ukr.net
14	Прикарпатський місцевий осередок	Криль Ярослав Антонович	Національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ тел.: (03422)42264, 48241 факс: (03422)42139 e-mail: krul@ifdtung.ifua
15	Харківський місцевий осередок	Лотоцька Вікторія Олександровна	Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків тел.: (057) 3410951 e-mail: lototskaya@ilt.kharkov.ua
16	Херсонський місцевий осередок	Марончук Ігор Євгенович Івашина Юрій Кирилович	Державний університет, м. Херсон тел.: (0552)326768 e-mail: stessi@ksu.ks.ua
17	Черкаський місцевий осередок	Унрод Володимир Ізяславович	Державний технологічний університет, м. Черкаси тел.: (0472)430022 факс: (0472)434481 e-mail: unrod@chiti.uch.net
18	Чернівецький місцевий осередок	Лавська Людмила Петрівна	Інститут термоелектрики НАН України, м. Чернівці тел.: (03722)44422 факс: (03722)41917 e-mail: ite@cv.ukrtel.net
19	Чернігівський місцевий осередок	Старчак Валентина Георгіївна	Державний технічний університет, м. Чернігів тел.: (04622)75860 факс: (04622)41917 e-mail: mech@barby.stu.cn.ua

Короткий звіт про роботу Українського матеріалознавчого товариства (УМТ)

Як і в минулі роки, діяльність товариства була направлена в основному на організацію та проведення міжнародних наукових конференцій.

Велика увага була приділена Міжнародній конференції HighMatTech, яка була з успіхом проведена у жовтні 2009 року за активної участі керівництва Національного технічного університету України "КПІ". Така конференція за своєю тематикою стає регулярною і проводилась вдруге. Вона викликала досить значний інтерес у вчених-матеріалознавців ряду країн. Під час її проведення були заслухані більше 250 доповідей спеціалістів з України, Росії, Білорусі, Грузії, Азербайджану, Франції, Ізраїлю, Південно-Африканської республіки, Литви, Латвії, Німеччини, Японії, Алжиру, Туреччини, Польщі та деяких інших країн.

В програму конференції HighMatTech був включений широкий спектр проблем сучасного матеріалознавства — фундаментальні основи створення перспективних матеріалів — металевих, керамічних, полімерних, композиційних. Значна увага була приділена питанням розробки нано технологій та створення наноматеріалів, інженерії поверхні та з'єднання матеріалів.

Також у вересні УМТ було одним з організаторів симпозіуму "Композіційні багатофункціональні матеріали" в рамках щорічної осінньої сесії, що проводиться у Варшаві європейським матеріалознавчим товариством. Наш симпозіум був одним із найбільш насичених серед інших 11 симпозіумів.

У 2009 році для членів УМТ було організовано нову інформаційну послугу на основі оглядів закордонної інформації про новітні результати робіт в галузі сучасного матеріалознавства. За участі доцента Житомирського державного технологічного університету Олександра Анатолійовича Гутніченка ці матеріали розповсюджувались в українському перекладі з оригінальної англійської мови.

Слід також відмітити значне зростання кількості членів УМТ — майже втричі — відтепер їх налічується 120.

У 2009 році вийшов черговий, другий випуск нашого "Вісника", що надало можливість отримання статусу "фахового". Чекаємо від членів УМТ цікавих матеріалів для публікацій в наступних випусках. Нагадуємо, що при наявності достатньої кількості статей УМТ має право на випуск 2 журналів на рік.

Керівництво УМТ має намір розширити свою діяльність, зокрема приділивши більшу вагу міжнародному співробітництву українських матеріалознавців, зокрема участі у європейських наукових програмах, наприклад, в чиселю конкурсах 7^{ої} Рамкової програми.

Чекаємо від членів УМТ пропозицій.

Л. І. Чернишов,
виконавчий директор УМТ

II. Результати наукових досліджень

УДК 621.762/621.793

Н. І. Гречанюк

СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ (ОБЗОР)

Наведено дані про сучасні електронно-променеві технології отримання нових матеріалів та покрystів, а також встановлено основні напрями розвитку цих технологій. Розглянуто дані про конструкції перспективних установок з використанням електронно-променевих технологій.

Ключові слова: електронно-променеві технології, композитні матеріали, контакти, кремнієві матеріали.

Электронно-лучевое воздействие на металлы, обеспечивающее их нагрев, плавление и испарение, как новое технологическое направление в области обработки материалов, интенсивно развивается с середины двадцатого столетия [1, 2].

В настоящее время во всем мире ни одна отрасль промышленности связанная с получением соединением и обработкой материалов, не обходится без электронно-лучевого нагрева. Связано это с характерными преимуществами этого метода, главное из которых — возможность концентрации энергии от 10^3 до $5 \cdot 10^8$ Вт/см², то есть во всем диапазоне термического воздействия, ведение процесса в вакууме, что обеспечивает чистоту обрабатываемого материала и полную автоматизацию процесса.

Развитие электронно-лучевой технологии идет по трем основным направлениям:

- *плавка и испарение в вакууме*: получены слитки чистых металлов, сложно легированных сплавов, покрытий, конденсированных из паровой фазы композиционных материалов [3, 4, 5]; с этой целью используют мощные (до 1 МВт и более) электронно-лучевые установки при ускоряющем напряжении 20–30 кВ; концентрация мощности относительно невелика (не более 10^5 Вт/см²);
- *сварка металлов*: создано оборудование трех классов: низко-, средне- и высоковольтное, охватывающее диапазон ускоряющих напряжений от 20 до 150 кВ; мощность установок составляет 1–120 кВт и более при максимальной концентрации энергии 10^5 – 10^6 Вт/см²;
- *прецзионная обработка материалов (сверление, фрезерование, резка)*: используют высоковольтные установки (80–150 кВ) небольшой мощности (не более 1 кВт), обеспечивающие удельную мощность до $5 \cdot 10^8$ Вт/см².

Одновременно ведется совершенствование оборудование [6, 7], источников нагрева [8, 9], источников паров металлов [10] и разработка аппаратуры

для наблюдения, контроля и регулирования процесса электронно-лучевого воздействия.

В НПП "Элтехмаш" интенсивно развивается первое из вышеперечисленных направлений. При этом особое внимание уделяется разработке и изготовлению лабораторного и промышленного электронно-лучевого оборудования для реализации целого ряда таких новых технологических процессов:

- осаждение теплозащитных покрытий на лопатки газовых турбин;
- получение конденсированных из паровой фазы композиционных материалов дисперсно-упрочненного микрослойного и микропористого типов;
- получение чистых металлов, специальных сплавов, ферросплавов, поликристаллического кремния высокой чистоты для нужд машиностроения, авиастроения, энергетики, космической техники.

Защитные покрытия на лопатках газовых турбин и оборудование для их осаждения в НПП "Элтехмаш" защитные покрытия на лопатках турбин получают путем электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме сплавов $MeCrAlY$ (где Me — Ni, Co, Fe) $MeCrAlYHfSiZr$ и керамики $ZrO_2-Y_2O_3$. Наряду с традиционными однослойными металлическим, двухслойными металл-керамика разработаны три варианта трехслойных теплозащитных покрытий, схемы которых приведены на рис. 1.

Внешний керамический слой со столбчатой структурой	Внешний керамический слой типа "зиг-заг"	Внешний керамический слой типа "зиг-заг" с элементами "саморегулирования"
Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов	Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов	Промежуточный жаростойкий слой дисперсно-упрочненного или микрослойного типов
Внутренний металлический демпфирующий слой	Внутренний металлический демпфирующий слой	Внутренний металлический демпфирующий слой
Основа	Основа	Основа

*а**б**в*

Рис. 1. Схема теплозащитных покрытий

Простым является трехслойное покрытие с внутренним металлическим (демпфирующим) $MeCrAlY$, $MeCrAlYHfSiZr$, промежуточным композиционным $MeCrAlY-MeO$; $MeCrAlYHfSiZr-MeO$ (где MeO Al_2O_3 , $ZrO_2-Y_2O_3$) дисперсно-упрочненного или микрослойного типа и внешним керамическим ($ZrO_2-Y_2O_3$) слоями (рис. 1, *а*) [11]. Второй вариант (рис. 1, *б*) отличается от первого тем, что внешний керамический слой выполнен в виде типа "зиг-заг".

Наиболее интересным является третий вариант покрытия (рис. 1, *в*), где во внешний керамический слой ($ZrO_2-Y_2O_3$), который также выполнен в виде "зиг-заг", введены частицы тугоплавких соединений. В процессе эксплуатации изделий с таким покрытием, при возникновении микротрещин во внешнем керамическом слое, частицы тугоплавких соединений, окисляясь, образуют соответствующие оксиды, которые залечивают возникшие микротрещины. Таким образом, подобное покрытие обладает эффектом "самозалечивания" или "самовосстановления".

Для реализации технологических процессов осаждения теплозащитных покрытий создано три типа промышленного электронно-лучевого оборудования [5, 6], среди них: универсальная промышленная электронно-лучевая установка для нанесения защитных металлических, теплозащитных композиционных, износостойких покрытий на изделия. Схема установки приведена на рис. 2. Установка представляет собой блок вакуумных камер с механизмами, устройствами и системами, обеспечивающими проведение технологического процесса нанесения покрытий. Снизу рабочей камеры пристыкован блок для испарения, в состав которого входят четыре медных водоохлаждаемых тигля и четыре механизма подачи испаряемых слитков.

Четыре электронно-лучевых нагревателя с холодным катодом [9] для испарения исходных материалов установлены таким образом, что каждый нагреватель может испарять материал из соседнего тигля. Такая необходимость может возникнуть при изменении расположения или количества тиглей, а также требований технологического процесса. Использование электронно-лучевых нагревателей с холодным катодом, способных стablyно работать, начиная с вакуума 10Па в течение 250 ч, обеспечивает впуск кислорода в паровое облако из $ZrO_2-Y_2O_3$ и получение внешнего керамического слоя теплозащитного покрытия стехиометрического состава. Для нагрева покрываемых изделий служат две электронные пушки, установленные сверху технологической камеры. Две шлюзовые камеры предназначены для перегрузки покрываемых изделий. Разобщение объемов камер проводится двумя вакуумными затворами. В шлюзовых камерах предусмотрены устройства ионной очистки изделий перед нанесением покрытий. Наличие двух вспомогательных камер обеспечивает непрерывный цикл нанесения покрытия так как нанесение покрытий на изделия, подаваемые поочередно из шлюзовых камер происходит без развакуумирования рабочей камеры.

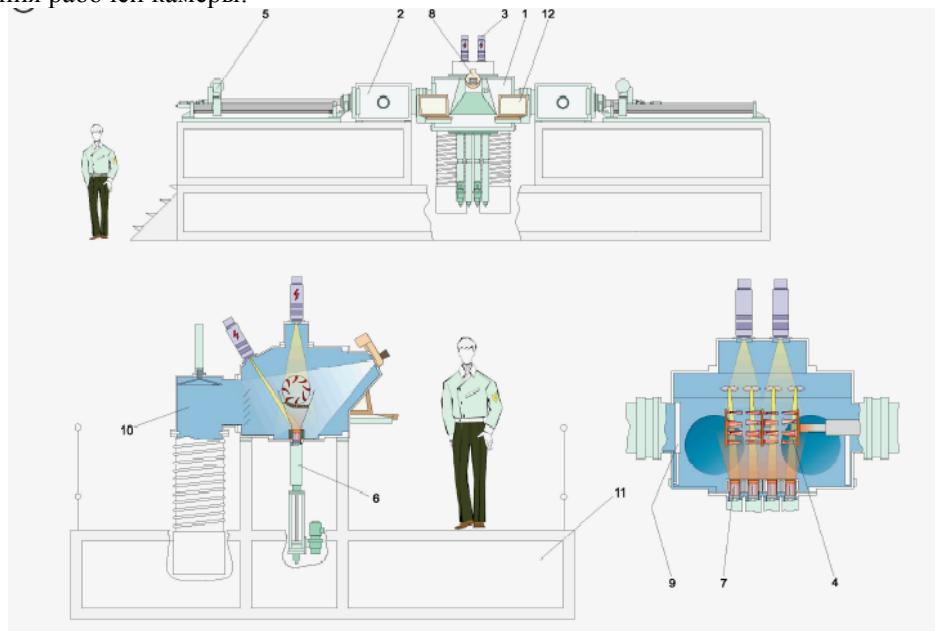


Рис. 2. Камера технологическая — 1, камера шлюзовая — 2, электронная пушка — 3, кассета — 4, механизм подачи кассеты (изделия) — 5, механизм подачи слитка — 6, тигель — 7, смотровая система — 8, заслонка — 9, вакуумная система — 10, площадка обслуживания — 11, пульт управления — 12

Применение промышленного электронно-лучевого оборудования для осаждения покрытий определяется конкретными технологическими задачами. Для их решения создан замкнутый цикл осаждения покрытий, включающий выплавку всех типов слитков на никелевой, кобальтовой и железной основах в соответствии с ТУ У 27.4-20113410-001-2001, использование штабиков керамики ТУ У 13.2-20113410-004-2003.

Композиционные материалы для электрических контактов и оборудование для их получения. Разработка конденсированных из паровой фазы композиционных материалов для электрических контактов не содержащих благородных металлов, осуществляется в трех направлениях: композиционные материалы для разрывных контактов; материалы для скользящих контактов; материалы для контактов вакуумных выключателей.

Разработаны научные основы формирования микрослойных материалов, в том числе для электрических контактов с толщиной чередующихся слоев меньше 0,5 мкм при температуре более 0,3 температуры плавления наиболее легкоплавкого из испаряемых материалов. Как известно [13], до последнего времени подобные материалы получали методом электронно-лучевого испарения и последующей конденсации металлов и неметаллов в вакууме при температуре подложки не выше 300 °C. Нами впервые в мировой практике разработана промышленная электронно-лучевая технология получения толстых (до 5мм) микрослойных материалов (Cu–Zr–Y) Mo для разрывных контактов [14–16]. Новые композиты, получившие название "Материалы дисперсно-упрочненные для электрических контактов" (МДК) сертифицированы и выпускаются согласно техническим условиям ТУУ 20113410.001–98. Основное достоинство материалов — отсутствие в их составе серебра, поэтому они в 2,5–3 раза дешевле по сравнению с порошковыми электроконтактами, а по эксплуатационной надежности превосходят существующие материалы для электрических контактов в 1,5–2 раза.

Одновременно с промышленным внедрением материалов для разрывных контактов ИПМ НАН Украины совместно с Вроцлавским политехническим институтом (Польша) ведутся работы по созданию материалов на основе меди, хрома, вольфрама, углерода для скользящих контактов [17] и контактов дугогасительных камер [18–20].

Промышленные технологии электронно-лучевого переплава металлов, сплавов и оборудования для их осуществления. Освоены промышленные технологии:

- электронно-лучевого переплава отходов быстрорежущих сталей и получения товарных слитков для последующего изготовления из них инструмента [21–22];
- получения сплавов на кобальтовой, никелевой основах для последующего нанесения защитных покрытий;
- получения высокочистой меди для использования в атомной энергетике, формирования сложнолегированных титановых сплавов;
- получения высокочистых благородных металлов и сплавов на их основе [23–24].

В последнее время создан ряд специализированных промышленных электронно-лучевых установок для получения товарных слитков и слябов размерами: круг от 60 до 400мм; квадрат 60×60 до 400 мм и длиной до 3 м.

В данных установках впервые использованы новые высоковольтные источники питания, разработанные совместно НПП “Элтехмаш” и ПО “Электроаппарат” (Украина) и электронно-лучевые газоразрядные нагреватели, разработанные под руководством В.И.Мельника [9].

Ниже остановимся на наиболее перспективных направлениях работ. Электронно-лучевая технология получения поликристаллического кремния солнечной чистоты. Глобальное ухудшение климата, резкое уменьшение мировых запасов нефти и газа заставляет интенсивно развивать исследования в области развития нетрадиционных видов энергии. Наиболее перспективным направлением является использование систем прямого преобразования световой энергии солнечного излучения в электричество. Преимущества фотоэлектрических систем (ФЭС) прямого преобразования состоят в том, что не имеют движущихся механических частей, не нуждаются в воде или другом теплоносителе и поэтому требуют минимального обслуживания [25].

Основной материал для массового производства ФЭС — кремний [26]. Характеристики эффективности солнечных элементов на основе кремния сравнительно высоки, сырье для получения кремния (диоксид кремния SiO_2 : кварц, кварцевые руды, кварцевые пески) достаточно распространено и доступно. Имеются мощные производства кремния “металлургического” качества.

Из-за низкой экологичности, ввиду высокой и чрезвычайной дорогоизны сырья, весьма мала вероятность организации масштабного производства ФЭС на базе других веществ, таких как $CaAs$, CdS , $CdTe$, $CuInSe$ и другие [27].

Имеющиеся данные показывают, что для производства солнечных элементов может быть использован технический (металлургический) кремний, как с дополнительной очисткой, так и без нее [25]. Весьма перспективным, альтернативным химическим методом получения высокочистого поликристаллического кремния является электронно-лучевое рафинирование технического кремния [30]. Схема промышленной электронно-лучевой установки для рафинирования технического кремния приведена на рис. 3.

Установка снабжена соответствующими механизмами и устройствами, обеспечивающими получение до 800 кг рафинированного кремния за 8 ч. Установка снабжена тремя промежуточными емкостями (позиция 8), в которых осуществляется расплавление, перегрев и рафинирование кремния. Рафинированный кремний сливается в специальный тигель где осуществляется направленная кристаллизация жидкого расплава.

Проведение рафинирования кремния последовательно в каждой из трех промежуточных емкостей осуществляется отдельной электронно-лучевой пушкой мощностью 100 кВт. Подача модификаторов для рафинирования кремния выполняется с помощью дозаторов 12.

Установка снабжена двумя механизмами подачи исходной шихты в зону плавки (позиция 6, 7). Механизм 6 предназначен для подачи крупной кусковой шихты. Механизм снабжен затвором для дозагрузки шихты без развакуумирования рабочей камеры.

Механизм 7 оснащен вибропитателем для подачи в зону плавки мелкой (5–20 мм) шихты.

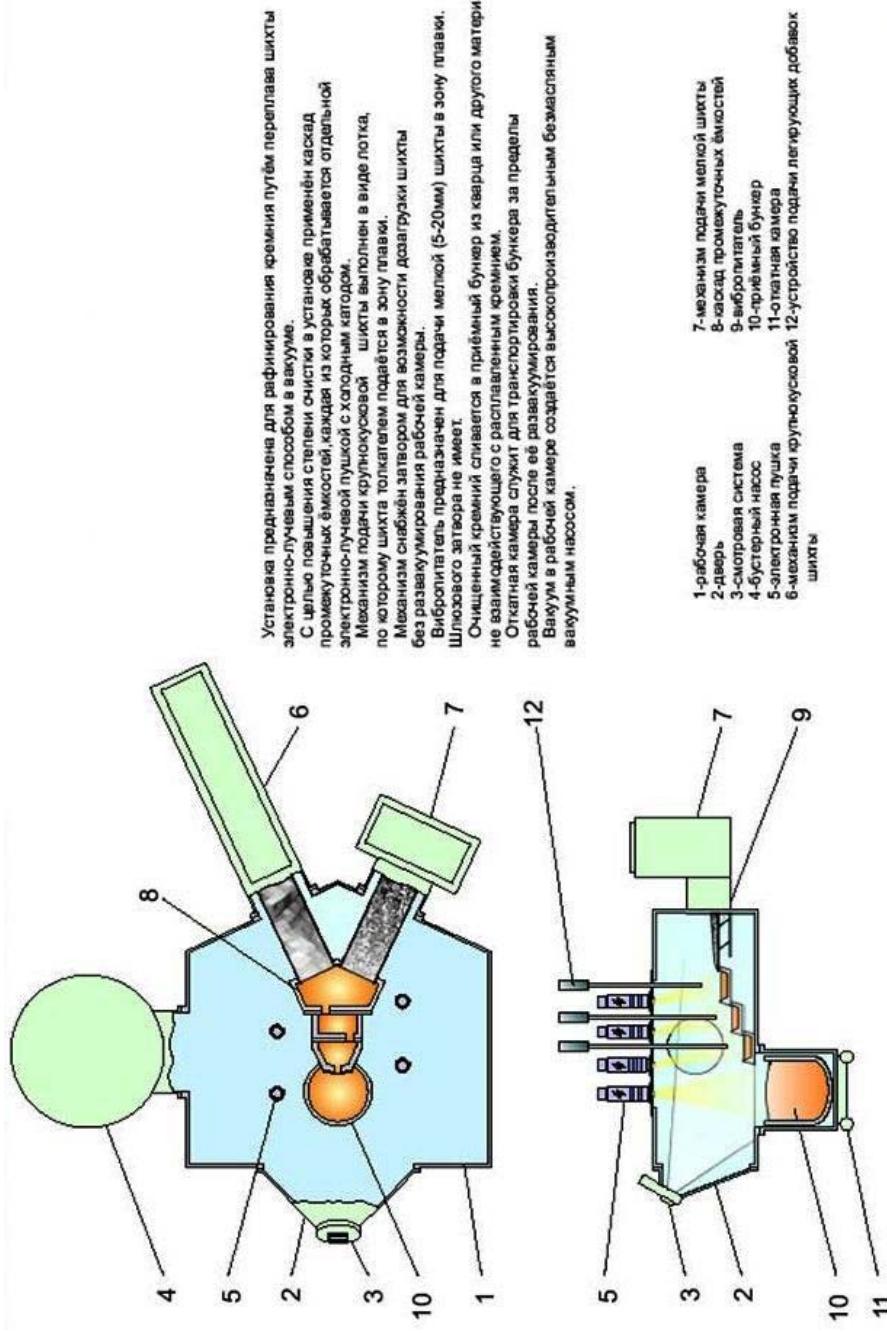


Рис. 3. Электронно-лучевая установка для переплава кремния с использованием электронных пушек с холодным откатом

Электронно-лучевая технология получения мишеней для магнетронного распыления. Освоена технология получения путем испарения и последующей конденсации в вакууме мишеней из хрома для магнетронного распыления.



Рис. 4. Внешний вид мишеней для магнетронного распыления

Электронно-лучевая технология получения композиционных порошков. Получены металлические, керамические и композиционные порошки. Процессы испарения и конденсации в вакууме позволяют получать практически любые типы порошков размером от 0,05 до 1,2 мкм с производительностью до 15 кг порошка в час.

Схема установки для получения порошков приведена на рис. 5.

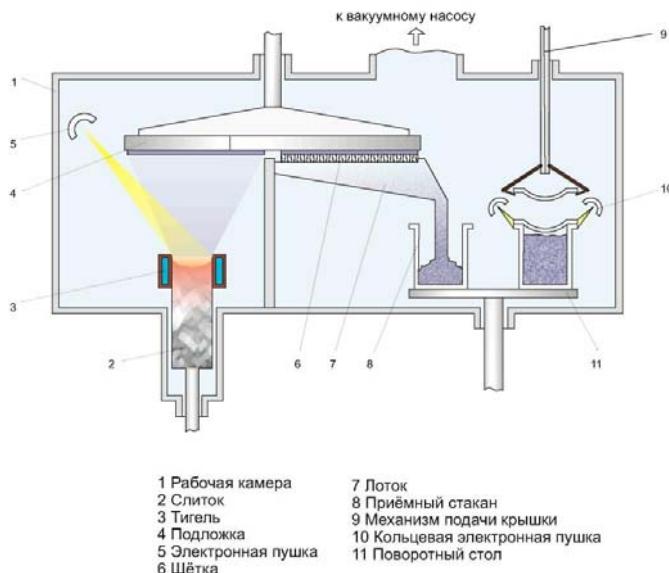


Рис. 5. Установка для получения порошков

Конденсация парового потока осуществляется на охлаждаемую вращающую подложку. С помощью специального скребка порошок снимают с подложки и по специальному лотку перемещают во вспомогательную камеру, где размещена специальная емкость для приемки порошка. После заполнения емкости осуществляется ее вакуумирование. Порошок в емкости извлекается с вспомогательной камеры и передается для дальнейшего использования.

Приведены сведения о современных электронно-лучевых технологиях получения новых материалов и покрытий, а также установлены основные направления развития этих технологий. Рассмотрены сведения о конструкциях перспективных установок, использующих электронно-лучевые технологии.

Ключевые слова: электронно-лучевые технологии, композиционные материалы, контакты, кремниевые материалы.

Modern electronic-beam technologies for obtaining the new perspective materials and coatings are informed. Main topics of development of these technologies are determined. Constructions of new devices for electronic beam technologies are informed.

Keywords: electronic-beam technologies, composite materials, contacts, silicon materials.

1. *Мовчан Б. А. Жаростойкие покрытия осаждаемые в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Малашенко. – К.: Наук. думка, 1983 – 230с.*
2. *Зуев И. В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии. – М.: МЭИ, 1998 – 162 с.*
3. *Мовчан Б. А. Электронно-лучевая плавка металлов и сплавов / Б. А. Мовчан, А. Л. Тихоновский, Ю. А. Крапов. – К.: Наук. думка, 1973 – 230 с.*
4. *Гречанюк Н. И. Современное состояние и перспективы состояния теплозащитных покрытий для лопаток газотурбинных установок и оборудование для их нанесения / Гречанюк Н. И., Кучеренко П. П., Осокин В. А., Шпак П. А. // Новини енергетики.*
5. *Гречанюк Н. И. Новые композиционные материалы для электрических контактов и способ их получения / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк // Рынок металлов. – № 4. – 1999. – С. 58–60.*
6. *Pat. US 6, 923, 868 BZ. Installation for elektron — ray coatication of coatings I. M. Grechanyk. P. P. Kucherenko. – Publ. 02.08.2005.*
7. *Пат. 2265078 РФ. Установка для электронно-лучевого нанесения покрытий / Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко. – Опубл. 12.27.2005.*
8. *Патент 40664 Украина. Електронна гармата з лінійним термокатодом для електронно-променевого нагрівання / Гречанюк М.І., Кучеренко П.П., Піон Є.Л. – Опубл. № 7. – 2001.*
9. *Denbnovetskiy S. V. Application jf Glon Discharge Electron Guns for Plasma Activated Deposition of Coatings / S. V. Denbnovetskiy, V. G. Melnik, I. V. Melnik et al. // Электротехника и электроника. – 2006. – №. 5-6. – С. 115–118.*
10. *Залкин А. С. Источники паров металлов для научных исследований и технологий. – Новосибирск: Институт теплофизики РАН, 1992. – 75 с.*
11. *Патент 42052 Украина. Защитное покрытие для лопаток газовых турбин. / Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев, С. С. Белик, В. А. Акрымов, И. Н. Гречанюк. – Опубл. в Бюл. № 9 – 2001 г.*
12. *Патент 2271404 РФ. Способ получения микрослойных термостабильных материалов. / Н. И. Гречанюк. – Опубл. 03.10.2006 г.*

13. *Иявинский А. И.* Структура и прочность слоистых и дисперсно-упрочненных пленок. – М: Металлургия. – 1986. – 140 с.
14. *Патент 34875 Украина.* Композиционный материал для электрических контактов / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев. – Опубл. в Бюл. изобр. № 2. – 2001 г.
15. *Grechanyk N. I.* Composite materials jn base jf copper an molybdenum, condensed from vapor phnse, for electric contacts. Structure, properties, technology. Part 1. State – of – the art and prospects of application of technology of electron beat high-rate evaporation-condensation for producing materials of electric contacts / N. I. Grechanyk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyk, R. V. Minakova // Advances in electrometallurgy. – No. 2. – 2005. – P. 24–29.
16. *Grechanyk N. I.* Covposite materials on base of copper fnd molybdenum, condensed from vapor phase, for electric contacts / N. I. Grechanyk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyk et al. // Structure, properties, technology. Part 2. Fundamentals of electron beam technology for producing materials for eltcric contacts.
17. Miedzinski B. Performance jf sliding contacts with Cu–Mo layers for transportation in mining industry / B. Miedzinski, Z. Okraszcwsky, N. Grechanyk, J. Wandzio // Электрические контакты и электроды: сб. трудов Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. – 2008. – С. 150–155.
18. *Патент № 32368A Украина.* Контактный материал для дугогасительных камер и способ его получения / Н. И. Гречанюк, Н. И. Плащенко, В. А. Осокин, И. Б. Афанасьев, И. Н. Гречанюк. – Опубл. в бюл. избр. – № 7. – 11. – 15.12.2000.
19. *Патент № 76737 Украина.* Контактная система вакуумной дугогасительной камеры / Н. И. Гречанюк, Н. Н. Плащенко, А. В. Зварич, В. А. Осокин. – Опубл. в Бюл. избр. № 9. – 2006.
20. *Решение № а 200703343 о выдаче Патента Украины от 29.11.2008.* Композиционный материал для электрических контактов и электродов / Н. И. Гречанюк, И. Н. Гречанюк, В. А. Денисенко, В. Г. Гречанюк.
21. *Шпак П. А.* Влияние электронно-лучевого переплава на структуру и свойства быстрорежущей стали Р6М5 / П. А. Шпак, В. Г. Гречанюк, В. А. Осокин // Пробл. спец. электрометаллургии. – 2002. – № 3. – С. 14–17.
22. *Патент 37658 Украина.* Способ изготовления заготовок для инструмента из быстрорежущей стали / Н. И. Гречанюк, И. Б. Афанасьев, П. А. Шпак. – Опубл. в Бюл. избр. № 7. – 2003.
23. *Савенко В. А.* Электронно-лучевое рафинирование в производстве платины и сплавов на ее основе. Сообщение 1. Электронно-лучевое рафинирование платины / В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 1. – С. 16–18.
24. *Савенко В. А.* Электронно-лучевое рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщение 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины / В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 3. – С. 38–41.
25. *Басин А. С.* Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики / А. С. Басин, А. В. Шишкин. – Новосибирск: РАН – 2000. – 390 с.
26. *Rohatgi A.* Opportunities in Silicon photovoltaics and defect control in photovoltaic materials / A. Rohatgi, E. R. Weber, L. C. Kimerling // J. Electron. Mater. – 1993. – Vol. 22, No. 1. – P. 65–72.
27. *Shan A.* Photo-Voltaic power generation / A. Shan, T. Meier, R. Tsharner, N. Wyrsch // Plasma phys and Controlled Fusion. – 1992 – Vol 34, No. 13. – P. 1837–1844.
28. *Eyer A.* Silicon sheet materials for solar cells / A. Eyer, A. Kauber, A. Goetzberger // Optoel. Devices Techol. – 1990. – Vol. 5, No. 2. – P. 239–257.
29. *Surek T.* NREL PV program overview / Naticnal Renewable Energy laboratory. – Golden, Colorado, USA, 1955 – 15 p.
30. *Grechanyk N. I.* New electron beam egiipment and technologies of producing advanced materials and coatings / N. I. Grechanyk, P. P. Kucherenko, I. N. Grechanyk // Haton Welding Jornal – may. – 2007 – P. 25–29.

УДК 621.793

Є. В. Іващенко, Г. Г. Лобачова, Л. Ф. Яценко, В. Ф. Мазанко

ВПЛИВ ХРОМОВОГО АНОДУ НА ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СПЛАВІВ Fe-Cr ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОМУ ЛЕГУВАННІ

Исследовано влияние хромового анода на процесс легирования и свойства сплавов железо-хром при электроискровом легировании. Показано упрочнение поверхностных слоев в зависимости от состава обрабатываемого материала.

Ключевые слова: электроискровое легирование хромом, упрочнение поверхности, сплавы железо-хром

Вступ

Однією з найбільш важливих задач технічного прогресу є підвищення довговічності та надійності робочих поверхонь деталей машин та інструменту, які працюють в складних умовах експлуатації. Рішенням цієї проблеми може стати розробка нових методів і технологій нанесення локальних покріттів з підвищеними фізико-механічними характеристиками. Одним з таких методів є електроискрове легування (ЕІЛ) — один з ефективних електрофізичних методів обробки металів, який оснований на використанні концентрованих потоків енергії. ЕІЛ надає можливості легування будь-якими струмопровідними матеріалами, низькій енергоємності процесу, простоті виконання технологічних операцій, локальноті нанесення покриття без помітної деформації виробу, відсутності нагрівання всього об'єму металу та ін. [1]. Це приводить до високої міцності зчеплення нанесеного шару з матеріалом основи.

Суть методу ЕІЛ полягає в наступному: тонкі поверхневі шари металу локально оплавляються під дією іскрових розрядів в міжелектродному проміжку з участю продуктів електроерозії легуючого електроду (в рідко-паровій і твердій фазах); розплав насичується легуючими компонентами; легований шар формується на поверхні катоду з наступним швидким охолодженням (10^3 – 10^4 град/с) [2].

Ефективність процесу ЕІЛ тим вища, чим більша кількість матеріалу аноду буде перенесена та закріплена на поверхні катоду за одиницю часу. Встановлено, що кількісні і якісні характеристики утвореного поверхневого шару в процесі ЕІЛ залежать від енергії імпульсних розрядів; електричних параметрів, тривалості обробки; природи матеріалу електродів; складу і стану середовища, в якому проводять обробку; відносного розташування і руху електродів [3].

Аналіз літературних джерел свідчить про те, що більшість робіт [1–3] присвячена вивченю технологічних параметрів процесу ЕІЛ, а процеси легування бінарних сплавів елементом, що входить також до складу катоду вивчені мало. Метою даної роботи є дослідження структури, мікротвердості, фазового складу та кінетики формування поверхневого шару в сплавах заліза з хромом при електроискровому легуванні переходним металом — Ср.

© Іващенко Євген Вадимович, кандидат фізико-математичних наук, доцент Національного технічного університету "КПІ"; Лобачова Галина Генадіївна, Яценко Людмила Федорівна – наукові співробітники цього ж інституту; Мазанко Володимир Федорович, доктор технічних наук, завідуючий відділом Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Матеріали і методика дослідження

Для проведення експериментів в якості легуючого електроду (анод) було обрано перехідний метал високої чистоти — хром. Катодами виступали: по-двійні модельні сплави заліза Fe + 2,5% (мас.) Cr, Fe + 1,5% (мас.) Cr, а також Fe-армко. ЕІЛ здійснювали на установці “Элитрон-26А” при силі струму розряду 1,2–2,2 А, напрузі в міжелектродному проміжку 60В, частоті механічних коливань аноду 50 Гц, час обробки 3–7 хв., в міжелектродному середовищі — повітря.

Для виявлення закономірностей формування поверхневого шару при ЕІЛ заліза і сплавів заліза хромовим електродом проведено дослідження кінетики масоперенесення матеріалу катоду і аноду. Приріст маси катоду і ерозію аноду в залежності від часу обробки вивчали гравіметричним методом з використанням лабораторних електронних вагів AXIS AD50 з точністю до 0,0001 г. Дослідження структури легованих шарів проводили на оптичному мікроскопі МІМ-10 і растровому електронному мікроскопі РЭМ-106И. Для визначення мікротвердості використовували мікротвердомір ПМТ-3М при навантаженні на алмазну пірамідку 50 г. Фазовий рентгеноструктурний аналіз здійснювали на рентгенівській установці УРС-55 у FeK_α-випромінюванні ($\lambda_{\text{Касеер.}} = 1,93728 \text{ \AA}$) при використанні камери Дебая-Шерера (РКД).

Експериментальні результати і обговорення

Електроіскрове легування досліджуваних сплавів хромовим анодом приводить до виникнення на поверхні зразків легованого шару, мікроструктура якого являє собою нерівномірний по товщині світло-травлений шар (рис. 1). Під легованим шаром знаходиться зона термічного впливу та основний метал. Металографічними дослідженнями також було виявлено в легованому шарі наявність тріщин та пор, що може бути пояснено тривалим часом обробки, низькою теплопровідністю сплавів і високими напруженнями, які виникають під час легування.

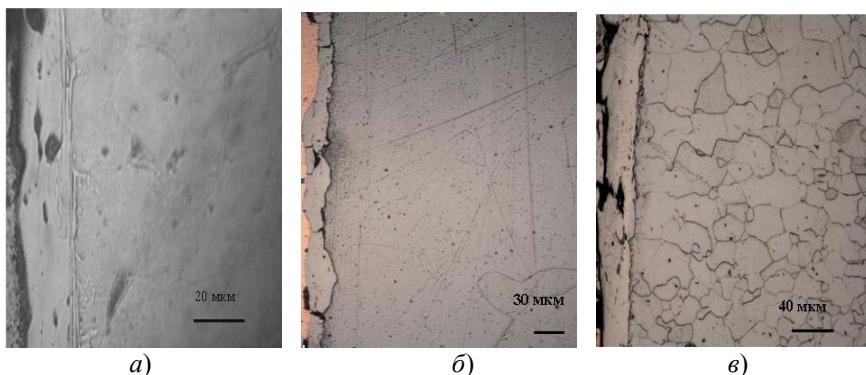


Рис. 1. Мікроструктура легованого шару сплавів заліза після ЕІЛ (U = 60 В, I = 1–1,2 А, t = 3 – 7 хв): а) Fe-армко; б) сплав Fe + 1,5% (мас.) Cr; в) сплав Fe + 2,5% (мас.) Cr

Леговані шари на всіх сплавах мають підвищну мікротвердість, у порівнянні з мікротвердістю вихідних зразків. Найбільшу мікротвердість ле-

гованого шару має сплав Fe + 2,5% (мас.) Cr, порівняно з сплавом Fe + 1,5% (мас.) Cr і Fe-армко (рис. 2).

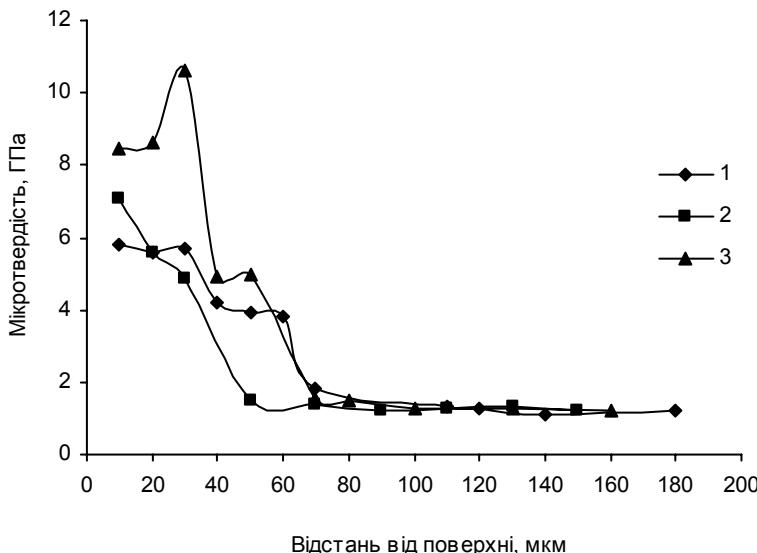


Рис. 2. Мікротвердість поверхневої зони, ЕІЛ Cr-анодом сплавів: 1 — Fe-армко; 2 — сплав Fe + 1,5% (мас.) Cr; 3 — сплав Fe + 2,5% (мас.) Cr

Рентгенофазовим аналізом виявлено наявність в легованому шарі інтерметаліду FeCr. Завдяки виникненню цієї фази відбувається збільшення мікротвердості легованого шару. Підвищення мікротвердості в поверхневих зонах може бути пов'язано з наявністю в електроіскрових покріттях також нітридів, що можуть утворюватися при взаємодії розплавленого металу з азотом повітря. Характеристики отриманих шарів наведено в таблиці.

Таблиця 1
Характеристики легованого шару при ЕІЛ на повітрі сплавів заліза

Матеріал катоду, % (мас.)	Матеріал аноду	Товщина шару, мкм	K_{3M}
Fe-армко	Cr	20-34	4,8
Fe + 1,5 Cr	Cr	25-34	5,4
Fe + 2,5 Cr	Cr	37-53	8,1

Найбільша товщина легованого шару 53 мкм, спостерігається при легуванні сплаву Fe + 2,5% (мас.) Cr. Наведені коефіцієнти зміщення (K_{3M}) розраховуються як співвідношення найбільшого значення мікротвердості легованого шару до мікротвердості основи сплавів.

З використанням гравіметричного методу були отримані експериментальні дані залежностей зміни маси катоду $\Delta m_k^3(t) = m_k(t_{n+1}) - m_k(t_0)$ і аноду $\Delta m_a^3(t) = m_a(t_{n+1}) - m_a(t_0)$, а також приросту маси катоду $\Delta m_k^n(t) = m_k(t_n) - m_k(t_{n-1})$ і ерозії аноду $\Delta m_a^n(t) = m_a(t_n) - m_a(t_{n-1})$,

визначали через кожну хвилину легування 1 cm^2 поверхні (рис. 3–4). Коефіцієнт перенесення матеріалу визначали як відношення приросту маси катоду до величини ерозії аноду за формулою: $K = \Delta m_k^n / \Delta m_a^n, \%$.

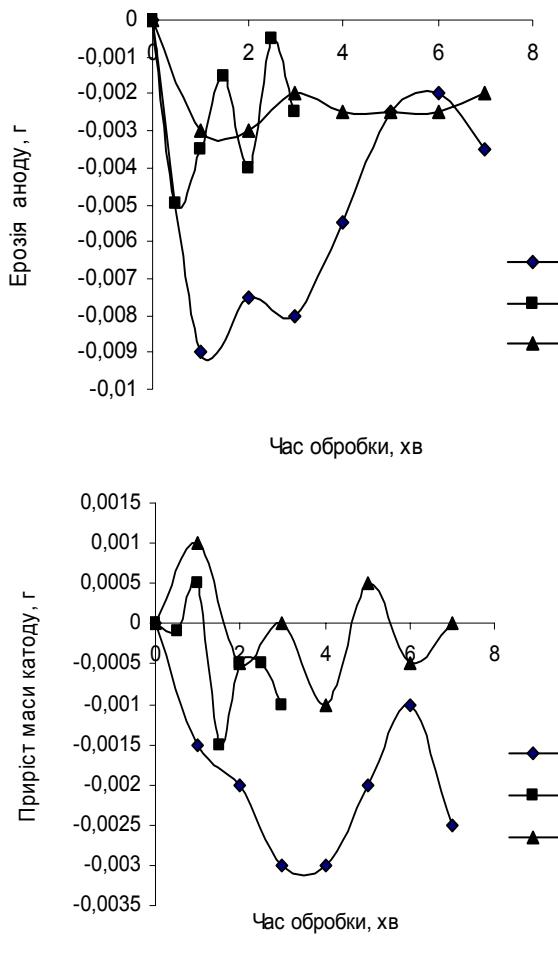


Рис. 3. Залежність ерозії Cr-аноду (а) і приросту маси катоду (б) від часу обробки при ЕІЛ: 1 — сплав Fe + 1,5% (мас.) Cr, 2 — Fe-армко, 3 — сплав Fe + 2,5% (мас.) Cr.

Дослідження кінетики масоперенесення при електроіскровому легуванні сплавів заліза хромовим електродом показало, що найбільше перенесення матеріалу аноду на катод спостерігається при легуванні сплаву Fe + 2,5% (мас.) Cr ($K = 48\%$).

З літературних джерел відомо [4], що в більшості випадків в початковий момент часу ЕІЛ маса катоду зростає, а маса аноду зменшується. При цьому по абсолютному значенню зменшення маси аноду не співпадає з приростом маси катоду, що може свідчити про те, що частина речовини видаляється з поверхні обох електродів у міжелектродний проміжок у вигляді продуктів еrozії. Після досягнення певного часу обробки процес збільшення маси катоду уповільнюється, а потім спостерігається зменшення його маси.

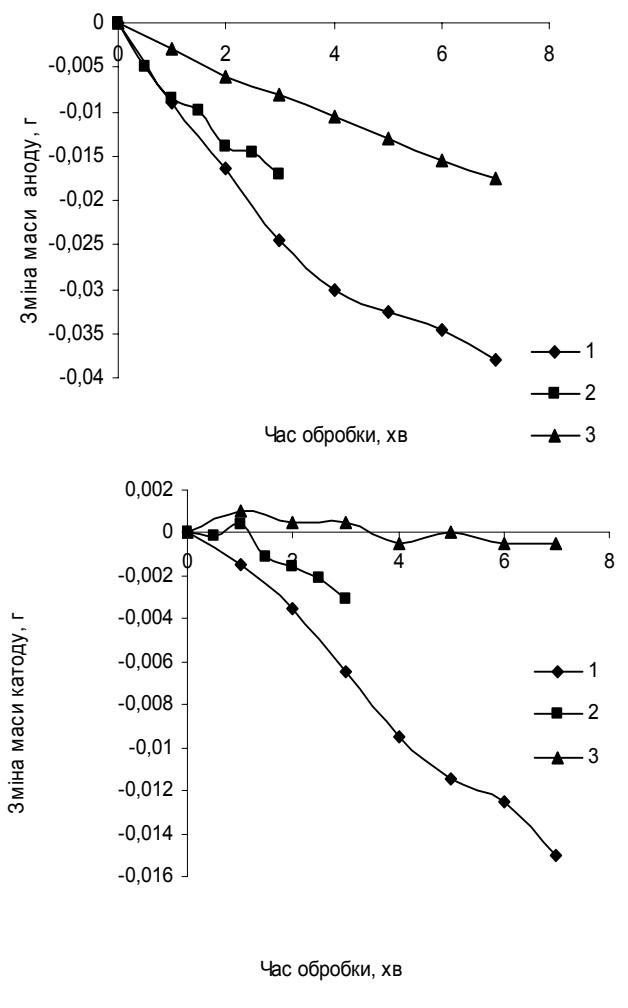


Рис. 4. Залежність зміни маси Cr — аноду (а) і катоду (б) від часу обробки при ЕІЛ:
1 — сплав Fe + 1,5% (мас.) Cr, 2 — Fe-армко, 3 — сплав Fe + 2,5% (мас.) Cr.

На графіках (рис. 3, б; 4, б) показано збільшення маси катоду (до 2 хв. легування), а потім відбувається зменшення маси і при цьому маса катоду стає меншою початкового значення. Це може бути викликано зростанням концентрації напружень в легованому шарі під дією імпульсних і механічних навантажень в процесі обробки та зворотнім масоперенесенням (матеріал катоду переноситься на анод). Підйоми на кривих ерозії аноду (рис. 1, а) можуть свідчити про зворотнє масоперенесення матеріалу катоду на анод з утворенням вторинних структур. В такому випадку наступне легування буде відбуватися вже не чистим елементом — хромом, а сплавом хрому з зміненою структурою. Зменшення маси аноду (рис. 2, а) має залежність близьку до лінійної. Найбільші зміни маси хромового аноду зафіксовано при легуванні Fe-армко.

Було проведено дослідження структури поверхневого шару сплаву Fe + 2,5% (мас.) Cr після ЕІЛ (рис. 5, а) на растровому електронному мікроскопі і визначено розподіл елементів в поверхневому шарі (рис. 5, б).

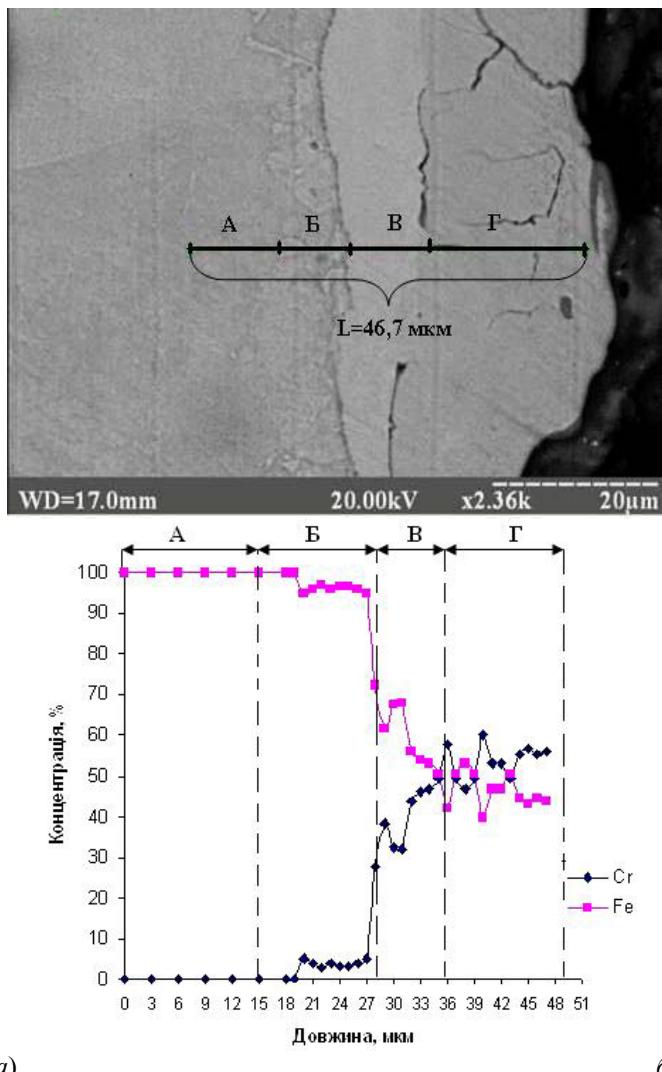


Рис. 5. Структура поверхневої зони (а) і розподіл елементів в поверхневому шарі здовж лінії L (б) після ЕІЛ, Сг-анод, сплав Fe + 2,5% (мас.) Сг

Виявлено, що поверхневий шар складається з двох зон (В і Г), які розрізняються інтенсивністю травлення. Під легованим шаром спостерігається зона термічного впливу (зона Б). Зона А — це матеріал катоду — зразка у вихідному стані. Утворена зона Г, являє собою ділянку взаємного перемішування і кристалізації матеріалу аноду і катоду.

Ймовірно, що формування поверхневих шарів зміщеного матеріалу при електроіскровому легуванні відбувається за рахунок взаємодії матеріалу Сг-аноду і катоду Fe з утворенням твердих розчинів з необмеженою розчинністю та формуванням мілкодисперсних частинок інтерметалідів FeCr, які сприяють підвищенню мікротвердості легованого шару. Наявність хрому в сплаві приводить до інтенсифікації процесу виникнення частинок інтерметаліду, що веде до утворення більш високої мікротвердості поверхневого шару у порівнянні з легованим шаром на залізі. Взаємодія розплавленого матеріалу з повітрям призводить до насичення його азотом, і формування частинок нітридів хрому, що також буде сприяти підвищенню мікротвердості.

Висновки

З використанням гравіметричного, мікроструктурного, мікродюрометричного, растрового електронномікроскопічного та мікрорентгеноспектрального аналізів встановлено, що мікротвердість поверхневих шарів сплавів заліза і Fe-армко після ЕІЛ Сг-анодом підвищується. Найбільша мікротвердість поверхневої зони 10,6 ГПа досягається при легуванні сплаву Fe + 2,5% (мас.) Сг. Це може бути зумовлене виникненням структури з нерівноважно — напруженим станом внаслідок утворення інтерметалідів FeC та, ймовірно, мілкодисперсних нітридів хрому в результаті взаємодії з азотом повітря. Збільшення вмісту хрому в сплавах призводить до підвищення мікротвердості та товщини легованого шару.

При дослідженні кінетики перенесення при ЕІЛ хромом спостерігається збільшення маси катоду (до 2 хв. легування). Зі збільшенням часу легування відбувається зменшення маси катоду нижче початкового значення, що може свідчити про зворотне перенесення матеріалу.

Запропонована обробка може бути використана при зміцненні деталей машинобудівної галузі.

Досліджено вплив хромового аноду на процес легування та властивості сплавів залізо-хром за електроіскрового легування. Показано зміцнення поверхневих шарів в залежності від складу матеріалу, що обробляється.

Ключові слова: електроіскрове легування хромом, зміцнення поверхні, сплави залізо-хром

Influence of Cr-anode on alloying and properties of Fe-Cr alloys were investigated. Strengthening of surface layers from content of Fe-Cr alloys was shown.

Keywords: electro-sparkling alloying by chromium, strengthening of surface, Fe-Cr alloys.

1. Николенко С. В. Исследование модифицированного поверхностного слоя стали 35 после электроискрового легирования / С. В. Николенко, Н. М. Потапова, Л. П. Метлицкая, В. А. Баранов // Вопросы материаловедения. – 2007. – № 2. – С. 53–59.
2. Подчерняева И. А. Электроэррозионная стойкость и структурнофазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем ZrB₂–ZrSi₂ и TiN–Cr₃C₂ / И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. М. Панашенко // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 151–161.
3. Лазаренко Б. Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей / Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко // Электронная обработка материалов. – 1977. – № 3. – С. 12–16.
4. Пячин С. А. О зависимости изменения массы электродов от времени при электроискровом легировании / С. А. Пячин, Н. Е. Аблесимов, Д. Л. Ягодзинский // Электрические методы обработки поверхности. – 2003. – № 1. – С. 19–26.
5. Николенко С. В. Поверхностная обработка титанового сплава ВТ-20 электроискровым легированием / С. В. Николенко, А. Д. Верхотуров, С. В. Коваленко // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 13–19.

УДК 621.926.538.1

**О. Н. Сизоненко, Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко,
Э. И. Тафтай, Г. А. Петасюк, Н. А. Олейник, А. С. Торпаков,
Е. В. Липян, А. Д. Зайченко**

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРШКОВ

Представлено результати дослідження впливу високовольтних імпульсних розрядів в водних суспензіях алмазних мікропорошків ACM 20/14 на зміну їх морфометрических характеристик. Встановлено зв'язок параметрів розрядного контуру, характеристик розрядів та параметрів обробки з морфометрическими характеристиками цих мікропорошків.

Ключові слова: сверхтвердий матеріал, морфометричні характеристики, високовольтний електричний розряд, диспергування, канал розряду, ударна хвія

Введение

Создание новых композиционных материалов на основе дисперсных сверхтвердых материалов невозможно без применения порошков с заданным диапазоном размеров и морфологией поверхности. Эти характеристики порошков влияют на структуру материала, его физико-механические, теплофизические и эксплуатационные характеристики.

Одним из путей создания материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками является подход, который принято называть “сверху — вниз” (top – down), который предусматривает уменьшение размеров элементов структуры, то есть миниатюризацию размеров частиц порошков, что позволяет получать материалы высокой плотности с однородной гетерофазной структурой.

Известно, что наиболее эффективными и экологически безопасными методами воздействия на различные дисперсные системы являются физические методы, которые способствуют изменению их свойств. Одним из таких методов является высоковольтный электрический разряд (ЭР), который характеризуется высокой скоростью ввода энергии в канал разряда. Это приводит к возникновению электромагнитных и термических полей, волн давления в жидкости, близких к ударным, которые трансформируются в акустические волны с широким спектром частот, а также мощные гидропотоки и кавитацию.

Это способствует применению ЭР технологий во многих отраслях промышленности, поскольку позволяют влиять как на изменение геометрических размеров объекта, так и на структуру материалов с целью придания им определенных механических и физических свойств [1–3].

© Сизоненко Ольга Миколаївна, провідний науковий співробітник Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України, доктор технічної наук; Тафтай Едуард Іванович, Торпаков Андрій Сергійович, Липян Євгеній Васильович, Зайченко Андрій Дмитрович – співробітники того ж інституту.

Богатирьова Галина Павлівна, завідуюча лабораторією Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, доктор технічних наук; Майстренко Анатолій Львович, член-кореспондент НАН України, завідуючий відділом цього ж інституту, Петасюк Григорій Андрійович, Олейник Нонна Олександрівна, кандидати технічних наук – співробітники того ж інституту.

В работах [3–5] авторы изучали особенности диспергирования материалов при воздействии энергии электрического разряда в жидкости. В частности, допускалось, что при электрогидравлическом разрушении частиц материала основным фактором воздействия являются ударные волны, генерируемые каналом разряда при скорости его расширения большей скорости звука в среде (больше 1500 м/с). В работах, связанных с исследованием электроразрядного диспергирования различных материалов, в том числе и синтетических алмазов [4–9], не определён физический механизм этого процесса из-за его многофакторности.

Цель работы — исследовать влияние основных факторов высоковольтных импульсных разрядов на морфометрические характеристики алмазных микропорошков.

Методика исследований

Исследования выполнялись на экспериментальном стенде, структурная схема которого представлена на рис. 1.

Стенд состоит из энергетической части, обеспечивающей заряд накопительной емкости C до рабочего напряжения 50 кВ от промышленной сети переменного тока и разрядного контура, обеспечивающего разряд емкости C через межэлектродный промежуток электродной системы разрядной камеры K (элементы разрядной цепи изображены линиями большей толщины). К днищу камеры подведен отрицательный потенциал обкладки накопителя C , а через воздушный разрядник F к электроду-острию — положительный. Острие электрода выполнено в виде сменной вставки, перемещение которой позволяет регулировать величину межэлектродного промежутка.

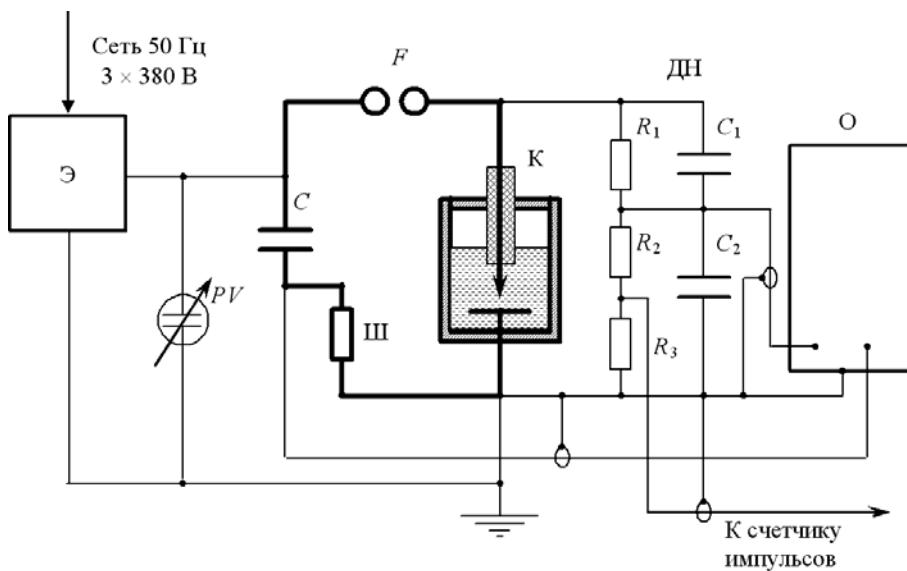


Рис. 1. Структурная схема стенда:

Э — энергетическая часть; PV — киловольтметр; С — накопительная емкость; III — шунт; F — воздушный разрядник; К — разрядная камера; R_1, R_2, R_3, C_1, C_2 — элементы делителя напряжений ДН; О — запоминающий осциллограф

В процесі дослідження реєстрували осциллографи разрядного тока і напруження на двухканальному запомінаючому осциллографі Tektronix. Характеристики разряда записували на USB Flash-накопитель і переносили на комп’ютер для первинної обробки і фільтрації сигналів в програмному забезпеченні “National Instruments Signal Express: Tektronix edition”. При цьому в першому приближенні визначали індуктивність разрядного контура, а потім, по відомим параметрам шунта Ш і делітеля напруження ДН з використанням програмного забезпечення “MathCAD” розраховували характеристики разряда (максимум тока; тривалість першого півперіоду; доля енергії, виділився в першому півперіоді; швидкість ввода енергії). Даниє використовували для оцінки максимального тиску в каналі разряда.

Оцінку впливу дії високовольтних імпульсних разрядів на мікропорошки алмаза марки АСМ 20/14 проводили, порівнюючи розподілення частинок по розмірам і морфометрическі характеристики порошку до і після дії [10–16]. Діагностику морфометрических характеристик проводили на приборі “DiaInspect.OSM” [10]. Сравнітельний аналіз проводили по наступним характеристикам: максимальний (F_{max}) і мінімальний (F_{min}) діаметри Фере, Фере-удлинення (F_e), середній (d_m), і еквівалентний (d_e) діаметри, периметри фактическої (p) і випуклої (p_c) проекцій, площа фактическої проекції (A), шероховатість (R_g), зовнішня удельна поверхня (F_{y0}), форм-фактор випуклого зображення (C_r), еліптичність (El) і удельний периметр (p_{y0}). Описання геометрического смысла і методики визначення характеристик, окрім периметра і площи поверхні зерен, являються общиепринятыми в цифрової обробці зображень і особливо до прибора “DiaInspect.OSM” існує, например, в [10, 12].

С урахуванням досвіду попередніх досліджень [5, 6, 8], параметри дії були обрані так, що обумовлювали тиск в каналі разряда від ~260 до 800 МПа. С цією метою змінювали наступні параметри: напруження заряда накопителя від 40 до 50 кВ; індуктивність разрядного контура — від 0,6 до 3 мкГн. При цьому суммарна енергія обробки становила від 425 до 1600 кДж. Високовольтні електрическі разряди реалізовували в суспензії 1,7% мікропорошків алмаза АСМ 20/14 в дистилірованій воді.

Результати дослідження

Результати діагностики мікропорошків алмаза АСМ 20/14 до і після ЕР обробки на дослідуемых режимах представлені в табл. 1.

Із результатів, представлених в табл. 1, всі проведені дослідження приводять до зменшення середніх значень діаметрів F_{max} , F_{min} , d_c , d_s , характеризуючих величину зерна. При цьому (дослідження № 4–6 і № 8, 9) зростає зовнішня удельна поверхня (F_{y0} , m^2/g) від 2,8 до 7 раз, змінюються характеристики форми зерна (C_r , F_e , El) і топографія поверхні (P_{y0} , R_g) — зустрічається значительний рост удельного периметра частинок, особливо при обробці (дослідження № 4, з 0,3382 до 1,3151 1/m).

Наибільше діє дії на морфометрическі характеристики мікропорошків і зменшення кількості частинок початкового розміру отримано в дослідження № 4. На рис. 2 показано розподілення по розмірам частинок мікропорошка АСМ 20/14, отриманих в результаті обробки в дослідженнях № 3 і № 4 (d — розмір частинки, мкм; $F(d)$ — доля частинок розміром d від загальної кількості частинок, %).

Таблица 1
Средние значения характеристик микропорошков алмаза АСМ 20/14 исходного и после ЭР обработки при различных параметрах обработки

Название характеристики	Исходный	№ опыта						
		1	2	3	4	5	6	7
$W_{\text{р}, \text{кДж}}$	—	960,0000	576,0000	1000,0000	1000,0000	900,0000	437,5000	425,0000
$P_{\text{э}, \text{МВт}}$	—	263,0000	296,0000	717,0000	790,0000	729,0000	786,0000	796,0000
$F_{\text{рез}}$	16,9894	17,5800	17,1200	9,5713	8,9316	10,1645	13,4510	14,4000
$F_{\text{рез}}$	12,2603	12,2600	11,5800	6,6277	5,9975	6,8923	9,5563	9,9838
C_{c}	1,3067	1,3700	1,3900	1,3419	1,3646	1,3794	1,3094	1,3470
E_l	1,3743	1,4400	1,5100	1,3560	1,3732	1,4035	1,3654	1,3335
E_{ϕ}	1,2781	1,2900	1,3100	1,2333	1,2334	1,2487	1,2574	1,2371
F_{c}	1,4002	1,4400	1,4900	1,4524	1,4699	1,4825	1,4252	1,4567
R_g	1,0522	1,0600	1,0600	1,0653	1,0696	1,0703	1,0580	1,0650
$D_{\text{av}, \text{МКМ}}$	14,6248	14,9200	14,3500	8,0995	7,4846	8,5284	11,5037	12,1929
$D_{\text{av}, \text{МКМ}}$	13,7085	13,8000	13,2300	7,6025	6,9552	7,9155	10,8278	11,5135
$d_{\text{av}, \text{МКМ}}^2$	149,4449	161,2800	147,8100	75,8854	72,9226	76,0130	118,1918	136,5050
$ATD, \text{МКМ}^2$	141,8798	130,2400	82,8800	52,4023	47,6148	57,1263	82,7865	94,0809
$relArea$	0,0518	0,2200	0,4900	0,5446	0,5977	0,4933	0,3783	0,4539
$P, \text{МКМ}$	49,1940	51,0900	49,4100	28,0876	26,2866	29,9018	39,0457	42,4538
$P_{\text{э}, \text{МКМ}}$	46,7423	47,8600	46,1900	26,2300	24,2985	27,6201	36,9144	39,5792
$P_{\text{э}, \text{МВт}}$	0,3382	0,3800	0,3900	1,1529	1,3151	0,9064	0,6552	0,6454
$F_{\text{жв}, \text{М}^2\text{Т}}$	385,3800	439,9800	461,6300	1455,9670	2670,2330	1098,6000	773,6000	765,1000

Характерно, что после ЭР обработки форма кривой распределения по размерам частиц микропорошка отличается от нормального распределения Гаусса. Как видно из кривых 2 и 3 на рис. 2, после ЭР обработки в этих опытах в микропорошке остается от 10 до 20% частиц исходного размера, но появляется также значительное количество мелкодисперсных частиц. После обработки № 4 в микропорошке остается наименьшее количество частиц исходного размера среди опытов от № 1 до № 7. Появление некоторого количества частиц размером крупнее исходных может быть объяснено слипанием мелкодисперсных частиц в конгломераты в процессе сушки суспензии.

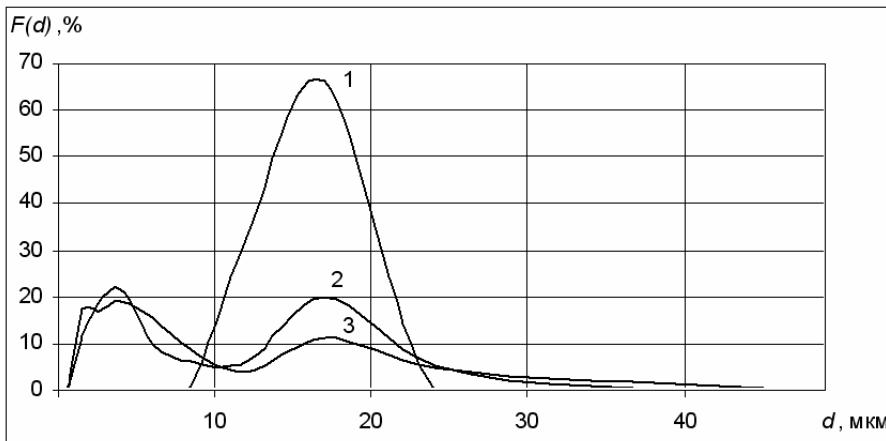


Рис. 2. Распределение частиц микропорошка АСМ 20/14 по размерам:
1 — исходный, 2 — после ЭР обработки в опыте № 3, 3 — после ЭР обработки в опыте № 4

Сравнивая данные по экспериментам № 1, № 3, № 4 и № 5, для которых суммарная энергия обработки примерно одинакова ($W_{\Sigma} \sim 1000$ кДж), следует отметить, что в эксперименте № 4 сочетание параметров разрядного контура и характеристик разряда определило высшее расчетное давление в канале разряда ($P_k \sim 800$ МПа), что, по всей вероятности, и обеспечило лучший результат воздействия.

Сравнивая результаты экспериментов № 5 и № 8, для которых идентична запасаемая энергия единичного разряда, но которые отличаются суммарной энергией обработки (в опыте № 8 она больше), следует отметить следующее.

Увеличение суммарной энергии обработки при сохранении параметров разрядного контура, приводит к существенному увеличению доли получаемых после обработки мелкодисперсных частиц и снижению доли частиц исходных размеров (см. рис. 3, кривые 2 и 3).

Следует отметить, что увеличение суммарной энергии обработки в опыте № 8 (рис. 3, кривая 3) приводит почти к полному разрушению частиц исходного порошка, остается крайне малая (~2%) доля частиц исходного размера, и практически основная масса полученных частиц являются более мелкодисперсной. Кроме того, на кривой распределения частиц по размерам после ЭР обработки не образуется характерного для других опытов пика в диапазоне исходных размеров порошков, что может свидетельствовать о том, что оставшиеся в микропорошке после ЭР обработки частицы исходного размера являются в действительности конгломератами слипшихся мелкодисперсных частиц.

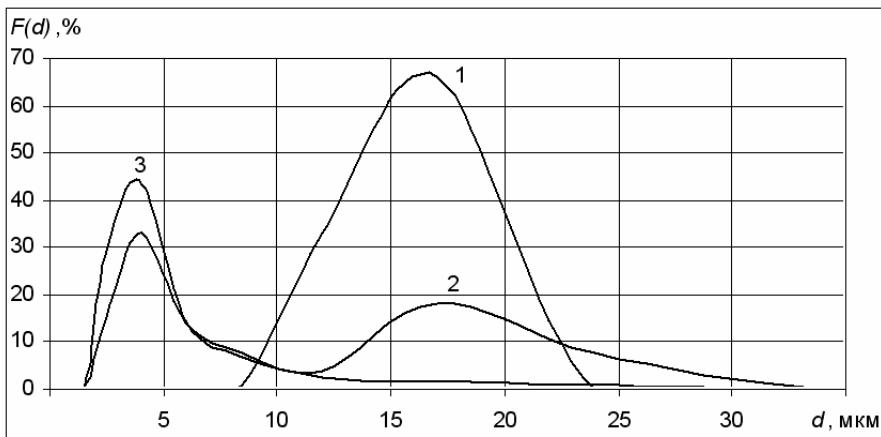


Рис. 3. Распределение частиц микропорошка ACM 20/14 по размерам: 1 — исходный; 2 — после ЭР обработки в опыте № 5; 3 — после ЭР обработки в опыте № 8

Увеличение суммарной энергии обработки в опыте № 8 также способствует существенным изменениям морфометрических характеристик частиц микропорошка, в частности внешняя удельная поверхность $F_{y\phi}$ увеличивается с 385,38 до 1314,4 $\text{m}^2/\text{г}$, что в ~3 раза больше исходной, а средний диаметр частиц D_m уменьшается в ~3 раза (с 14,6248 до 4,7154 мкм). При этом шероховатость Rg увеличивается, а эллиптичность El и коэффициент формы K_ϕ уменьшаются.

В результате сравнительного анализа результатов обработки алмазных микропорошков ACM 20/14 было выдвинуто предположение, что ключевыми факторами, влияющими на результат ЭР обработки, являются давление в канале разряда и суммарная энергия обработки. Для проверки по результатам опытов №№ 1–9 была исследована зависимость основных характеристик микропорошков от максимума давления в канале разряда и суммарной энергии обработки.

Как видно из рис. 4, при увеличении максимального давления в канале разряда происходит снижение среднего диаметра частиц достигая минимума ($D_m = 7,5 \text{ мкм}$) при $P_k = 790 \text{ МПа}$, что коррелирует с результатами, полученными при анализе распределения частиц по размерам после ЭР обработки. Таким образом, для этой серии опытов и возможностей данного технологического оборудования, с точки зрения снижения среднего диаметра частиц микропорошка максимум давления в канале разряда должен быть не менее 800 МПа.

Результаты ЭР воздействия на микропорошки алмаза, представленные в табл. 1, свидетельствуют о существенном изменении внешней удельной поверхности частиц микропорошка в опытах №№ 3; 4; 5; 8; 9. Графическая зависимость внешней удельной поверхности частиц от максимума давления в канале разряда, представленная на рис. 5, свидетельствует, что по мере роста максимума давления в канале разряда к значению ~ 700 МПа наблюдается монотонное увеличение внешней удельной поверхности частиц. А затем, при увеличении давления более 700 МПа, наблюдается резкий рост внешней удельной поверхности частиц и при давлении ~ 800 МПа внешняя удельная поверхность частиц достигает максимума, составляющего $F_{уд} = 2670 \text{ м}^2/\text{г}$.

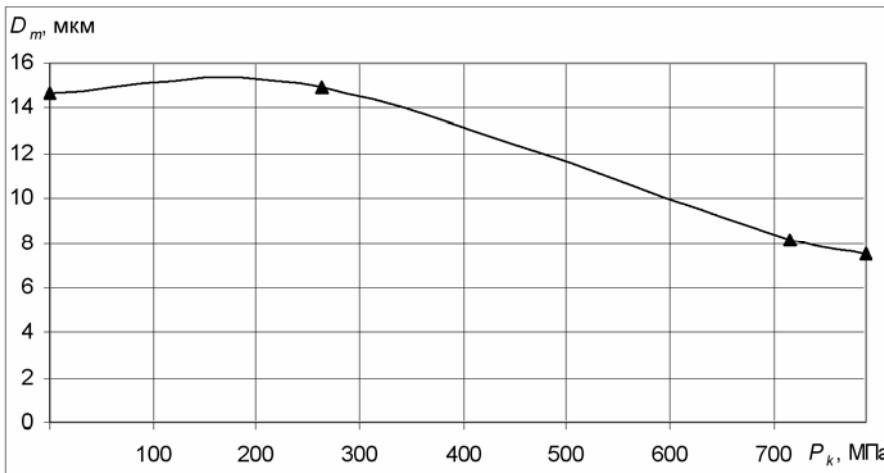


Рис. 4. Залежність середнього діаметра (D_m) частинок мікропорошку ACM 20/14 від максимума тиску в каналі розряду (P_k) при $W_{\Sigma} \sim 1000$ кДж

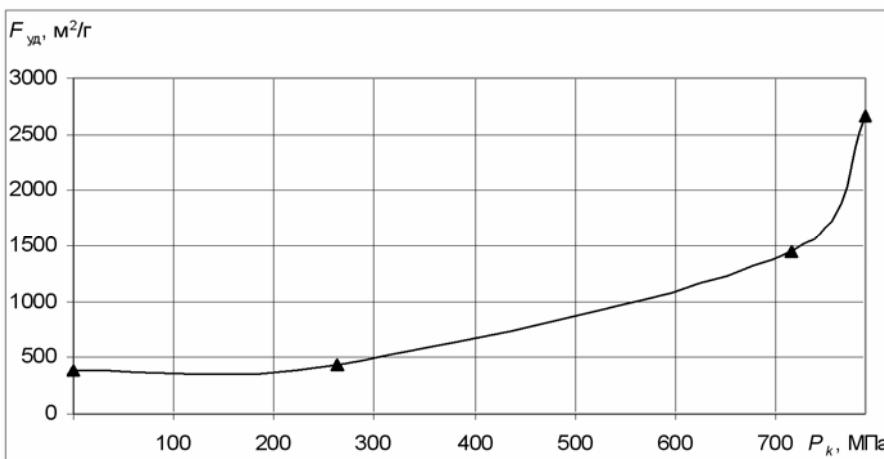


Рис. 5. Залежність зовнішньої уделеної поверхні (F_{yd}) частинок мікропорошку ACM 20/14 від максимума тиску в каналі розряду (P_k) при $W_{\Sigma} \sim 1000$ кДж

Важним фактором, впливаючим на результат ЕР обробки мікропорошков, являється також суммарна енергія обробки (табл. 1). Очевидно, що існує практично пряма пропорціональна залежність суммарної енергії обробки і зменшення середнього діаметра частинок мікропорошку (рис. 6). При збільшенні сумарної енергії обробки середній діаметр частинок мікропорошку зменшується пропорціонально енергії, досягаючи мінімуму ($D_m = 4,72$ мкм) при $W_{\Sigma} = 1560$ кДж. Це коррелює з результатами аналізу розподілення частинок мікропорошку по розмірам після ЕР обробки в різних опытах і свідчить про те, що суммарна енергія обробки є суттєвим фактором при ЕР обробці мікропорошков. Задачею становиться необхідність установлення діапазону значень сумарної енергії обробки, в якому залежність змінення середнього діаметра частинок являє-

ется линейной, а также уровень значений суммарной энергии обработки, при которой средний диаметр частиц уменьшается до 1 мкм и менее.

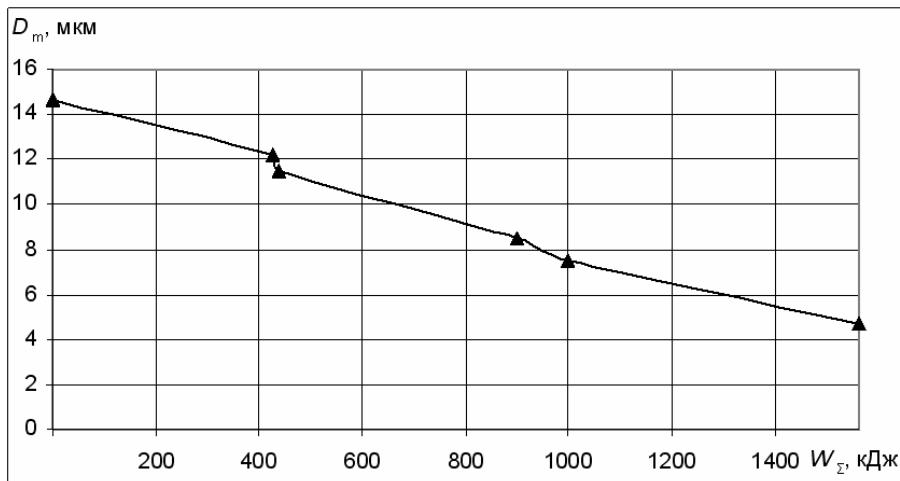


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра (D_m) частиц микропорошка ACM 20/14 от суммарной энергии обработки (W_Σ) при $P_k \sim 800$ МПа

В изменении внешней удельной поверхности частиц микропорошка ACM 20/14 от суммарной энергии обработки при давлении в канале разряда порядка ~800 МПа, по опытам № 4–7 (рис. 7), также наблюдается зависимость, близкая к пропорциональной.

Анализ зависимостей, представленных на рис. 4–7, показывает, что увеличение суммарной энергии ЭР обработки микропорошка ACM 20/14 приводит к существенному изменению всех морфометрических характеристик, и эти изменения носят характер, близкий к линейному.

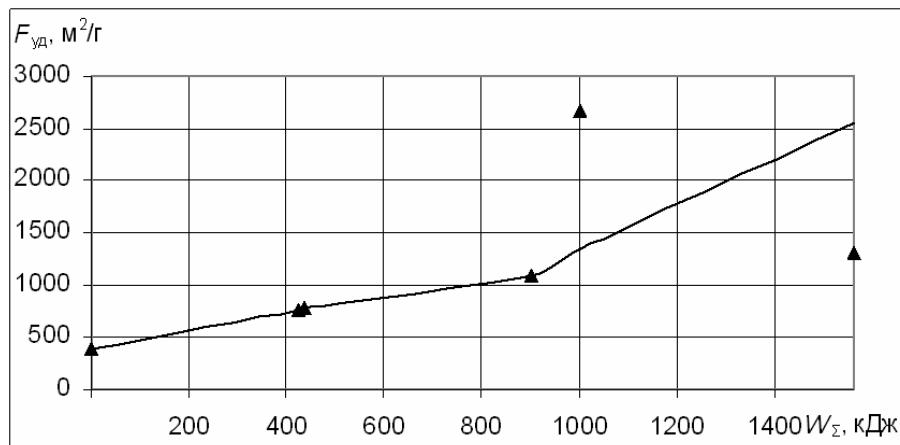


Рис. 7. Зависимость внешней удельной поверхности ($F_{yд}$) частиц микропорошка ACM 20/14 от суммарной энергии обработки (W_Σ) при $P_k \sim 800$ МПа

Наилучшие результаты измельчения и корректировки формы зерен микропорошка алмаза ACM 20/14 получены при уровнях давлений в канале разря-

да ~ 800 МПа. Такой уровень давления оказался достаточным для ЭР измельчения микропорошка алмаза ACM 20/14, который при изготовлении прошел полный цикл переработки продукта синтеза алмаза с многократным постадийным механическим дроблением, промежуточным растворением металлической составляющей и дополнительной химической очистки, в результате чего в кристаллах произошло зарождение микротрещин.

Многократные циклические динамические нагрузки при ЭР воздействии на частицы порошков способствуют развитию микротрещин. ЭР воздействие является импульсным процессом длительностью порядка ~ 10 мкс с фронтом ударной волны порядка $\sim 10^{-10}$ м, что и определяет возможность тонкого диспергирования микропорошка алмаза и способствует повышению их физико-механических характеристик. Так, абразивная способность микропорошков зернистостей 7/5, 5/3, 3/2 возрастает в 1,5 раза.

Основную работу при воздействии высоковольтного электрического разряда в суспензии микропорошка выполняют ударные волны, генерируемые каналом разряда при скоростях расширения его более скорости звука в среде (более 1500 м/с).

Выводы

Экспериментально установлено, что ЭР обработка приводит к измельчению микропорошка алмаза марки ACM 20/14, снижению средних значений размеров частиц, изменению распределения частиц по размерам, увеличению внешней удельной поверхности порошка, что приводит к повышению абразивной способности.

Наибольшее влияние на изменение морфометрических характеристик микропорошков ACM 20/14 под воздействием ЭР обработки оказывают максимальные давление в канале разряда и суммарная энергия обработки. Зависимость среднего диаметра частиц микропорошка и внешней удельной поверхности частиц от максимального давления в канале разряда, а также суммарной энергии обработки носит характер, близкий к линейному.

Можно рекомендовать производить ЭР обработку микропорошков ACM 20/14 при максимальных технически допустимых и экономически обоснованных значениях этих параметров для изготовления тонких полидисперсных алмазных порошков.

Представлены результаты исследований влияния высоковольтных импульсных разрядов в водных суспензиях алмазных микропорошков ACM 20/14 на изменение их морфометрических характеристик. Установлена связь параметров разрядного контура, характеристик разрядов и параметров обработки с морфометрическими характеристиками этих микропорошков.

Ключевые слова: сверхтвердый материал, морфометрические характеристики, высоковольтный электрический разряд, диспергирование, канал разряда, ударная волна

The results of studies of the influence of high-voltage pulse discharge in water suspensions of diamond micropowders ASM 20/14 on the change of their morphological characteristics are given. The connection of the discharge circuit parameters, discharge characteristics and processing parameters with the morphometric characteristics of these micropowders is found.

Keywords: superhard material, morphometric characteristics, high voltage electric discharge, dispersion, discharge channel, shock wave

1. Алимов Л. Ф. Использование энергии электрического разряда для дробления, бурения скальных пород и производства строительных материалов / Л. Ф. Алимов, Г. Н. Гаврилов, А. Г. Рябинин и др. – Л.: Изд-во Ленинградского командного училища железнодорожных войск и военных сообщений имени М. В. Фрунзе, 1975. – 248 с.
2. Гаврилов Г. Н. Разрядноимпульсная технология обработки минеральных сред / Г. Н. Гаврилов, Г. Г. Горобенко, П. П. Малюшевский, А. Г. Рябинин. – К.: Наук. думка, 1979. – 163 с.
3. Курец В. И. Электроимпульсная дезинтеграция материалов / В. И. Курец, А. Ф. Усов, В. А. Цукерман. – Апатиты: Изд-во Кольского научн. центра РАН, 2002. – 324 с.
4. Бакуль В. Н. Способ дробления сверхтвердых материалов / В. Н. Бакуль, Ю. И. Никитин и др. // Электронная обработка материалов. – 1976, вып. 2. – С. 18–22.
5. Сизоненко О. Н. Разрядноимпульсная технология дробления и измельчения абразивных материалов / О. Н. Сизоненко, П. П. Малюшевский, Г. Г. Горовенко // В кн.: Основные проблемы разрядноимпульсной технологии – К.: Наук. думка, 1980. – С. 12–20.
6. Сизоненко О. Н. Модифицирование поверхности порошковых материалов высоковольтным электрическим разрядом // Межд. конф. High Mat Tech. Тезисы докладов. – К.: 2009. – С. 150.
7. Малюшевский П. П., Горовенко Г. Г., Волкова Л. П., Сизоненко О. Н. Особенности измельчения твёрдых и сверхтвёрдых материалов при электровзрывном воздействии / П. П. Малюшевский, Г. Г. Горовенко, Л. П. Волкова, О. Н. Сизоненко // В кн.: Электро-гидравлический эффект и его применение, 1981. – С. 134–139.
8. Богатырева Г. П. Дезинтеграция продукта синтеза алмаза ударными волнами, генерируемыми в жидкости электроизрядными импульсами большой мощности / Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко, О. Н. Сизоненко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 12 – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – С. 191–198.
9. Богатирьова Г. П. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г. П. Богатирьова, А. Л. Майстренко, О. М. Сизоненко та інш. – Патент України на корисну модель № 47738, опубл. 25.02.2010, Бюл. № 4. – 2010.
10. List E., Frenzel J., Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders / E. List, J. Frenzel, H. Vollstadt // Industrial diamond review. – 2006. – No. 1. – P. 42–47.
11. Сопротивление материалов / Под общей редакцией Г. С. Писаренко. – Киев: Вища школа.– 1979. – 696 с.
12. Новиков Н. В. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Г. А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 3. – С. 73–85.
13. Новиков Н. В. Методика определения показателей однородности порошков синтетического алмаза на основе системно-критериального подхода / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк // Інструментальний світ. – 2006. – № 3 (31). – С. 4–6.
14. Петасюк Г. А. Обобщенная математическая модель процедуры ситовой классификации порошков сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. Киев. - 2007. - Вып. 10. – С. 212–216.
15. Петасюк Г. А. Экстраполяционно-аналитический метод определения удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. — 2007. — № 6. — С. 65–76.
16. Богатырева Г. П. К вопросу однородности алмазных микропорошков по морфометрическим характеристикам / Г. П. Богатырева, Г. А. Петасюк, Г. А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 2. – С. 71–81.

УДК 669.7.018

Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, В. П. Логинов, О. Л. Миходуй

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ АМг5 И АМг6 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Досліджено особливості еволюції структуроутворення алюмінієвих сплавів АМг5, АМг6 та їх зварювальних з'єднань при електродинамічній обробці (ЕДО) в умовах пружного навантаження. Встановлено, що при ЕДО збільшується в'язка складова зруйнування, має місце пластична деформація за механізмом ковзання (скрутки), яка викликає деформаційне змінення металу до 40%. Рівень початкової розтягальної напруги при ЕДО знижується на 50–60%, стискаючої — на 90%.

Ключові слова: алюмінієві сплави, зварювальні з'єднання, електродинамічна обробка, імпульсні напруги, напруженно-деформований стан, ямковий злом, гребні відриву, в'язкість, пластичність, крихкість, мікротвердість, фрактографічні дослідження, злом, мікромеханізм руйнації, пластична деформація, смуга ковзання скрутою.

В современной технике растет применение сварных конструкций из алюминиевых сплавов в транспортном машиностроении, судостроении, а в последнее время и в строительстве. Это обусловлено необходимостью минимизации весовых характеристик изделий при повышающихся требованиях к продлению ресурса их эксплуатации.

Перспективным путем повышения ресурса сварных конструкций является их обработка импульсами электрического тока (ИЭТ). Установлено, что воздействие ИЭТ на металлы и сплавы приводит к повышению сопротивления усталости, коррозионной стойкости и других механических характеристик [1].

Одним из методов реализации воздействия ИЭТ на металлы и сплавы является электродинамическая обработка (ЭДО), основанная на инициировании в материале электродинамических сил, возникающих при прохождении токового разряда [2]. При суммировании электродинамических сил с внешними нагрузками, приложенными к обрабатываемой конструкции, в ней возникают пластические деформации, влияющие на ее ресурс. Данное явление было названо электропластичностью; отметим что, управляющий механизм пока достоверно не изучен [3]. При этом воздействие ИЭТ на металлы, подвергаемый растяжению как в упругой области, так и нагруженный до уровня пластичности [4], приводит к релаксации его напряженного состояния.

При изучении механизмов влияния ИЭТ на металлы и сплавы в основном уделяли внимание оценке эволюции механических свойств материалов при токовых воздействиях, таких как предел упругости и текучести, ударная вязкость, напряженно-деформированное состояние. Основное внимание в этой связи обращали на негативные эффекты, инициируемые ИЭТ, в частности, потерю прочности конструктивных элементов электрических машин в условиях сверхпроводимости [5]. Применяемые исследовательские методики тради-

ционно базировались на аппаратурной базе для различных механических испытаний, не затрагивающих структурную составляющую материала. В тоже время применение ИЭТ для обработки металлов не обеспечено достаточным массивом знаний о механизмах структурообразования, инициируемых токовым воздействием. Это диктует необходимость изучения эволюции структуры при воздействии ИЭТ, ее корреляции с напряженным состоянием материала и на этой основе разработки общих закономерностей структурообразования при импульсных воздействиях.

Цель работы — исследовать влияние ИЭТ при ЭДО на особенности эволюции структурообразования алюминиевых сплавов АМг5, АМг6 и их сварных соединений.

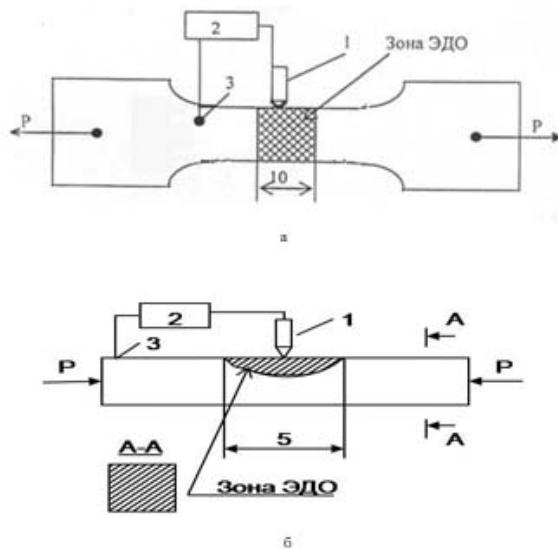


Рис. 1. Схема обработки ИЭТ образцов алюминиевых сплавов, где:
 1 — рабочий инструмент (электрод), 2 — конденсаторная машина, 3 — клемма контактного провода; образец типа “лопатка” для ЭДО в условиях упругого растяжения (а), прямоугольный образец для ЭДО в условиях упругого сжатия (б)

Для оценки влияния ЭДО на изменение напряженного состояния в материале проводили обработку образцов основного металла из сплава АМг6 и сварных соединений сплава АМг5. Для генерирования ИЭТ использовали лабораторную установку на базе конденсаторной машины, принцип работы которой изложен в [6]. ЭДО проводили на образцах двух типов, одни из которых упруго нагружали одноосным растяжением, а другие — сжатием. Для изучения поведения материала при растяжении выбрали образцы типа “лопатка”, для сжатия — столбчатые квадратного сечения. ИЭТ с энергией 300 Дж для растянутых образцов и 500 Дж — для сжатых, подаваемые с батареи конденсаторов, передавали на образец посредством контакта медного электрода с поверхностью металла в зоне ЭДО согласно схеме, представленной на рис. 1. Образцы нагружали до заданной величины и выполняли ИЭТ с фиксацией изменения уровня напряжений в материале. Нагружение проводили дискретно, с минутными временными интервалами для выполнения обработки металла ИЭТ. После выполнения ЭДО образцы, подвергаемые предварительному растяжению, доводили до разрушения.

Для оценки влияния ИЭТ на эволюцию структуры алюминиевых сплавов при растяжении применяли фрактографический метод исследования изломов разрушенных образцов, прошедших и не прошедших ЭДО. Оценка характерных деталей рельефа позволила определить объем металла, вовлеченного в пластическую деформацию до разрушения, стимулируемую ИЭТ. Кроме того, проводили металлографические исследования микроструктуры характерных зон воздействия ИЭТ в образцах после растяжения и сжатия.

Значения предварительных растягивающих напряжений образцов основного металла и сварных соединений задавали равными 100–120 МПа, что близко к уровню остаточных сварочных напряжений в сплаве АМг5 (рис. 2). При этом суммарное относительное снижение уровня растяжения в основном металле и сварном шве составило соответственно 50% и 60% после обработки серией из пяти ИЭТ. Несколько большие значения падения предварительного напряжения при ЭДО сварного соединения по сравнению с основным металлом можно объяснить наличием зоны разупрочнения, прилегающей к линии сплавления, которая обладает повышенной пластичностью по отношению к основному металлу.

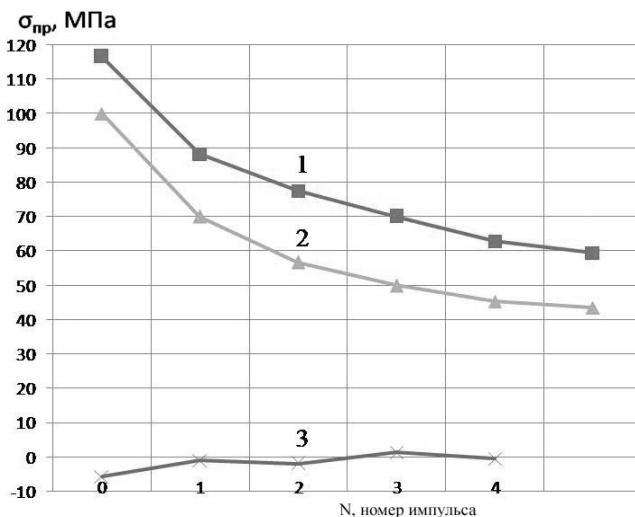


Рис. 2. Релаксация предварительных напряжений в алюминиевых сплавах после ЭДО, где кривые:
1 — растяжение образцов сплава АМг6, 2 — растяжение образцов сварного соединения сплава АМг5, 3 — сжатие образцов сварного соединения сплава АМг5

Столбчатые образцы сплава АМг6 нагружали продольным сжимающим усилием до значений напряжения, равного 56,8 МПа (рис. 2). После ЭДО серией из четырех ИЭТ падение уровня предварительного нагружения составило до 90% от первоначального. При этом после 3-го ИЭТ имело место начало пластического течения материала, а после 4-го — упрочнение. Остаточные значения сжатия составили 14,2 МПа. После предварительного сжатия образцов сварного соединения сплава АМг5 до значений 91,6 МПа, после серии ИЭТ остаточные значения сжимающих напряжений составили 121,4 МПа.

Выполнили сравнение топографии макрорельефа разрушения, полученного в результате одноосного растяжения основного металла сплава АМг6 в исходном состоянии и с применением ЭДО. Фрактограммы изломов обработан-

ного и необработанного материала представлены на рис. 3, из которого видно, что изломы имеют структуру, сформированную по механизму смешанного разрушения [7]. На рис. 3, *б* можно видеть, что излом образца, обработанного ИЭТ с одной стороны, имеет развитое волокнистое строение (по сравнению с исходным материалом — рис. 3, *а*) с глубиной проникновения волокон до 2/3 толщины металла, что свидетельствует об объемном воздействии ЭДО на материал.

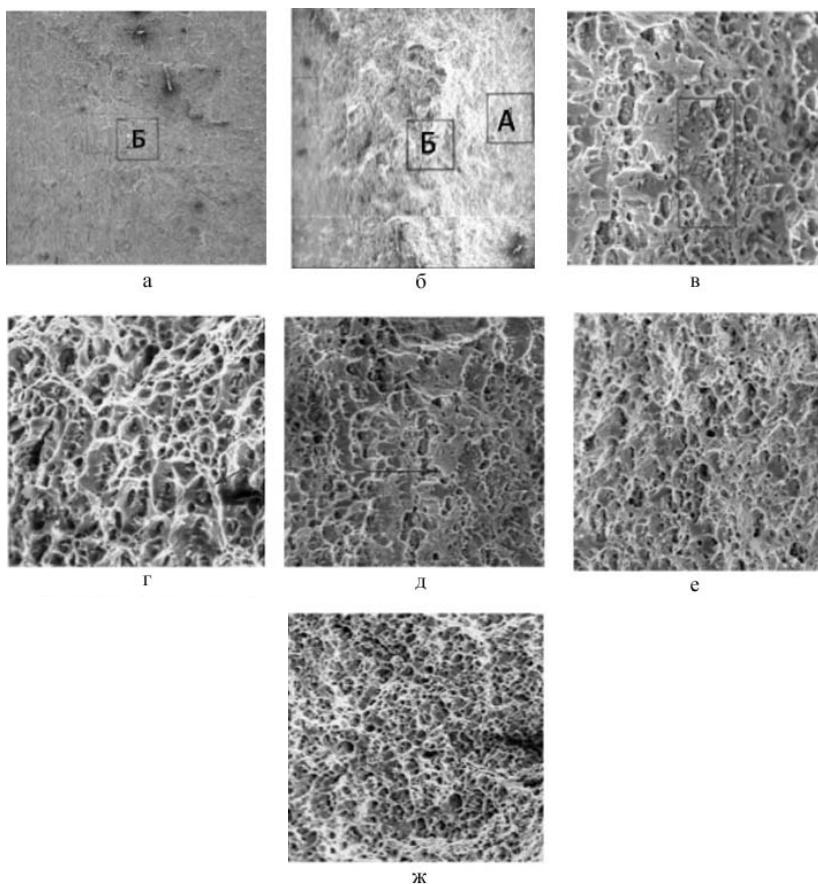


Рис. 3. Общий вид изломов сплава AMg6, полученных при разрушении образцов без ЭДО: *а* — X33; *в* — X300; с ЭДО: *б* — X33; *г* и *д* — X300, где зона А — участок вблизи поверхности материала, зона Б — середина поверхности излома

Микроскопическая оценка механизма разрушения сплава AMg6 в исходном состоянии свидетельствует о его транскристаллитном характере. При этом по всей толщине материала наблюдали ямочное строение излома, определяемое плоскими ямками отрыва овальной формы и средним диаметром 5–15 мкм. На изучаемом рельефе имеют место односторонние гребни отрыва перемычек и развитые фасетки квазискола (зона Б на рис. 3, *в*) с площадью до 2500–3000 мкм. При этом топография излома характеризуется структурной неоднородностью, где гребни отрыва чередуются со фрагментами квазискола и ямочным рельефом.

Воздействие ИЭТ приводит к эволюции обработанной структуры в сторону увеличения доли вязкой составляющей. При этом ямочный рельеф и гребни отрыва более развиты по сравнению с исходным материалом. Сравнивали микроструктуру центральных зон поверхностей излома — зоны Б металла в исходном состоянии (рис. 3, *d*) и после ЭДО (рис. 3, *e*), где при сопоставлении фрактограмм на рельефе изломов сплава АМг6 после ЭДО наблюдается большая глубина и равносность ямок. Если на необработанном металле имеют место плоские ямки и гребни одной ориентации, то в изломе образцов после токового воздействия снижается доля фасеток квазискола. При этом после ИЭТ в материале преобладают мелкие глубокие равносные ямки со средним диаметром 5–10 мкм и гребни отрыва перемычек различной ориентации. Средняя толщина гребней в исходном материале и после ЭДО — 2 и 5 мкм соответственно. Интенсивность формирования зоны мелких равносных ямок повышается в зоне энерговыделения ИЭТ (зона А на рис. 3, *b*), более детально показана на рис. 3, *ж*.

Для сравнительного определения особенностей микромеханизма разрушения сварных соединений алюминиевых сплавов системы Al–Mg и основного металла выполнили оценку изломов стыковых швов из сплава АМг5 в исходном состоянии и после односторонней ЭДО (рис. 4).

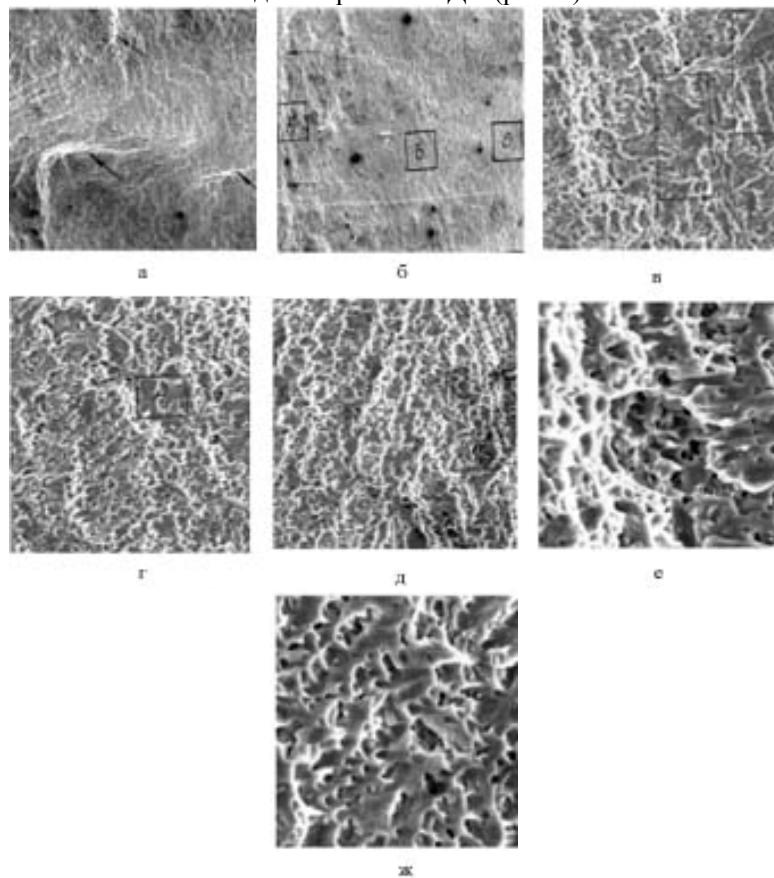


Рис. 4. Общий вид изломов сварных соединений сплава АМг5, полученных при разрушении образцов:
без ЭДО: *а* — X18, *в* — X300, *е* — X1000; с ЭДО: *б* — X18, *г* и *д* — X300, *ж* — X1000

Макроструктура рельєфа изломов по линии сплавления необработанных образцов имеет многоочаговую структуру разрушения (стрелки на рис. 4, *a*), равномерно распределенную по всей поверхности излома. В некоторой степени отличается топография изломов обработанного соединения, где очаги разрушения сконцентрированы в приповерхностной области (зона А на рис. 4, *b*) со стороны обработанной ИЭТ поверхности образца. При этом расположение очагов направлено параллельно обрабатываемой поверхности (стрелки на рис. 4, *b*). Такой рельєф распространяется вглубь до 2/3 толщины образца, что аналогично наблюдаемым на основном металле разрушенных образцов сплава AMg6 (рис. 3, *b*). При более детальном рассмотрении рельєф излома сварного соединения в исходном состоянии (рис. 4, *c*) характеризуется мелкочаечистым строением с подплавленными ямками нормального отрыва, неравномерно чередующихся с развитыми гребнями отрыва перемычек толщиной до 25–30 мкм и протяженными участками квазискола (рис. 4, *c*, зона А). Неупорядоченность структуры необработанных участков имеет место в приповерхностных зонах сварных образцов, где участки квазискола занимают до 70% площади излома. Более упорядочен рельєф излома у поверхности металла околошовной зоны с обработанной стороны (рис. 4, *b*, зона А), более детально показан на рис. 4, *c*. Он характеризуется незначительными по протяженности фасетками квазискола, равномерной структурой равноосных мелких ямок и гребней отрыва, толщина которых не превышает 5–10 мкм. Близка по геометрии и структура серединной поверхности излома (рис. 4, *b*, зона Б), проходящая по границе действия ИЭТ и характеризуемая "строчечным" расположения гребней (рис. 4, *d*).

В целом, анализируя топографию рельєфа изломов основного металла и сварных соединений сплавов AMg6 и AMg5 соответственно, можно отметить, что после ЭДО металл имеет более развитую поверхность микровязкого разрушения с пониженным содержанием структур скола. На основании работы [8], это позволяет за счет увеличения доли вязкой составляющей разрушения регулировать пластические свойства металлов, что позитивно влияет на релаксацию их напряженного состояния.

Металлографические исследования линии сплавления сварных соединений сплава AMg6 в исходном состоянии и после ИЭТ показали (рис. 5), что структура необработанного током сплава состоит, в основном, из дисперсных выделений β -фазы Al_3Mg_2 в обрамлении силицида магния MgSi. β -фаза имеет большую площадь и более светлый оттенок в окружении темных линий и точечных включений силицида магния (рис. 5, *a*, *b*) [9]. Близка по составу и структура центральной зоны обработанного сплава (рис. 5, *c*).

При изучении приповерхностного слоя сплава AMg6 после ЭДО (рис. 5, *c*) вблизи обработанной поверхности на глубине 1,0–1,5 мм наблюдали протяженные и развитые группы линий скольжения (Стрелка на рис. 5, *c*), что, на основании [10], характеризует объемное пластическое деформирование материала, инициируемое ИЭТ. Общая направленность линий совпадает с плоскостью поверхности металла, подвергаемой ЭДО, а сами они объединены в однонаправленные группы полос, что свидетельствует о высокой интенсивности пластического течения материала, инициируемого ИЭТ. Конфигурация линий скольжения, характерна для развитого пластического течения — скольжения с элементами кручения, когда деформация поликристаллической структуры протекает по двум и более направлениям (рис. 6). Закручивание, по данным [10], приводит к существенным объемным искажениям структуры алюминиевых сплавов, о чем в настоящей работе свидетельствует характер изменения рельєфа в зоне ЭДО, особенно у обрабатываемой поверхности в зоне энерговыделения ИЭТ (рис. 7).

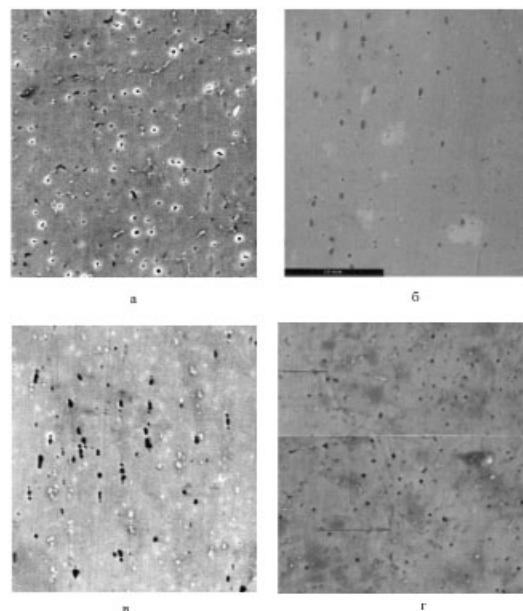


Рис. 5. Структура зоны коло шва сварного соединения сплава АМг5, выполненных аргонодуговой сваркой (Х1000) без ЭДО:

а — центральная зона, б — приповерхностная зона; с ЭДО: в — центральная зона, г — приповерхностная зона со стороны ЭДО

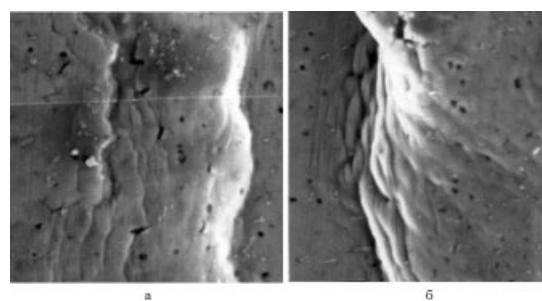


Рис. 6. Линии скольжения в микроструктурах (Х1000) сварных соединений сплава АМг5 с ЭДО:

а — плоское скольжение; б — скольжение с кручением

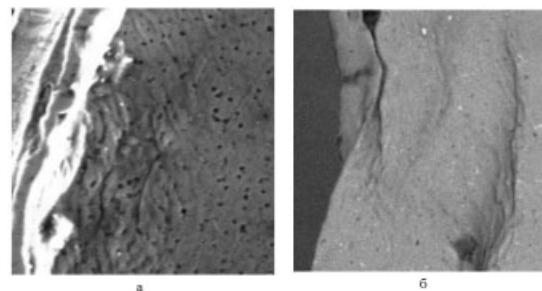


Рис. 7. Линии скольжения в микроструктурах (Х1000) поверхности сварных соединений из сплава АМг5 с ЭДО: а — плоское скольжение; б — скольжение с кручением

При этом имеются различия микрорельефа: плоский тип скольжения (рис. 5, *a* и 6, *a*), скольжение с кручением (рис. 5, *б* и 6, *б*), а также их суперпозиции. Следствием интенсивного пластического течения в приповерхностных слоях материала при ЭДО является деформационное упрочнение, для количественного определения которого измеряли микротвердость H_μ на шлифах сварных соединений сплава АМг5 в исходном состоянии и после ЭДО. Измерения проводили на приборе ПМТ-3 "Leco" при величине нагрузки — 10 гр. Значения H_μ для материала в исходном состоянии составляли 82,4 ед. Максимальные значения микротвердости $H_\mu = 129\text{--}131$ ед. наблюдали в зоне очага разрушения, где имело место скольжение по обоим механизмам. Несколько ниже значения $H_\mu = 119\text{--}121$ ед. непосредственно у обработанной поверхности в зоне плоского скольжения. Измерения показали, что ЭДО сварного соединения сплава АМг5, вызывает в материале по сравнению с необработанным, деформационное упрочнение на 35–40% которое является следствием развитой пластической деформации. В результате можно прийти к выводу о том, что суперпозиция упругих напряжений растяжения и ИЭТ вызывает в сплавах системы Al–Mg интенсивное пластическое течение, результатом которого является снижение уровня начального напряженного состояния.

Выполнены металлографические исследования микроструктуры металла шва столбчатых образцов сварных соединений сплава АМг6 в исходном состоянии и после ИЭТ в состоянии упругого сжатия. Структура материала в исходном состоянии (рис. 8, *a*) близка к представленной на рис. 5 и состоит, в основном, из выделений β -фазы Al_3Mg_2 в обрамлении силицида магния $MgSi$. Деформированная структура металла после перегрузки сжатием и ЭДО представлена на рис. 8, *б*.

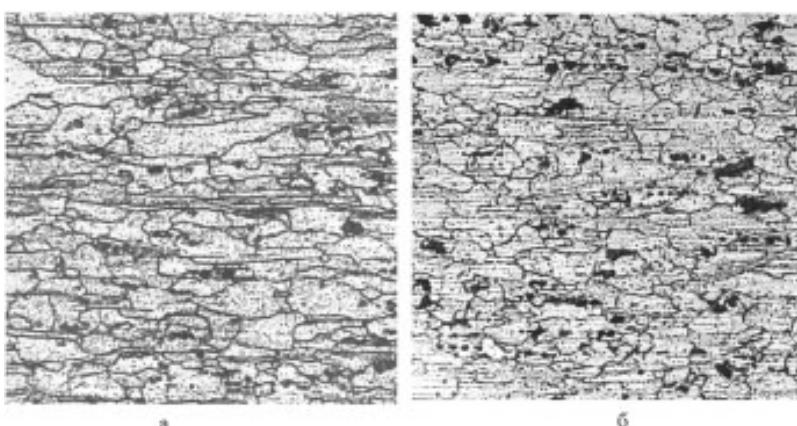


Рис. 8. Микроструктуры сварного шва сплава АМг6 (x320): *а* — исходное состояние; *б* — после ЭДО

Это говорит о том, что ИЭТ вызывают релаксацию упругих деформаций сжатия, преобразуя их в пластические, следствием чего является искашение зерен. Следовательно, можно предположить, что совместное действие сжимающих нагрузок и ИЭТ могут инициировать в материале формирование локальных зон пластического сжатия, позволяющих регулировать его замедленное разрушение.

Выводы

Предложена экспериментальная методика изучения механизма релаксации напряженного состояния прямоугольных образцов металлов и сварных соединений при воздействии ИЭТ.

На основании результатов обработки образцов основного металла и сварных соединений сплавов АМг5 и АМг6 установлено, что ЭДО может вызывать относительное снижение исходного уровня напряжений на 50–60% при растяжении и на 90% — при сжатии.

Фрактографические исследования сплавов АМг5, АМг6 и их сварных соединений показали, что ЭДО повышает долю микровязкого разрушения материала за счет увеличения площади ямочной структурой и снижения фасеток квазискола.

На основании металлографических исследований микрошлифов сварных соединений сплава АМг5 установлено, что ЭДО вызывает в металле пластическое течение, характеризующееся полосами скольжения различной ориентации, результатом которого является деформационное упрочнение обрабатываемого материала на 35–40%.

Исследования микрошлифов образцов сварных соединений сплава АМг6 после ЭДО в состоянии сжатия показали, что ИЭТ совместно с упругим нагружением инициируют в металле пластические деформации, результатом которых является искажение структуры зерен.

Исследованы особенности эволюции структурообразования алюминиевых сплавов АМг5, АМг6 и их сварных соединений при электродинамической обработке (ЭДО) в условиях упругого нагружения. Установлено, что при ЭДО увеличивается вязкая составляющая разрушения, имеет место пластическая деформация по механизму скольжения (кручения), вызывающая деформационное упрочнение металла до 40%. Уровень начальных растягивающих напряжений при ЭДО снижается на 50–60%, сжимающих — на 90%.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, сварные соединения, электродинамическая обработка, импульсы тока, напряженно-деформированное состояние, ямочный излом, фасетки квазискола, гребни отрыва, вязкость, пластичность, хрупкость, микротвердость, фрактографические исследования, излом, микромеханизм разрушения, пластические деформации, полосы скольжения, скольжение кручением.

The features of structure formation evolution of AMg5, AMg6 aluminium alloys and their welded connections at electrodynamic treatment (EDT) in the elastic loading conditions are investigated. It is found that at EDT the fracture viscous component is increased, there is a plastic deformation on the sliding (torsion) mechanism causing the deformation strengthening of metal to 40%. The level of initial tensile stresses at EDT reduced by 50–60% and compression ones — by 90%.

Keywords: aluminium alloys, welded connections, electrodynamic treatment, current pulses, mode of deformation, hole fracture, quazicleavage facets, detachment ridges, plasticity, brittleness, microhardness, fractographic investigations, fracture, fracture micromechanism, plastic deformations, slide bands, sliding by torsion.

1. *Лобанов Л. М.* Исследование влияния импульсной обработки на повышение ресурса металлических конструкций / Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, В. П. Логинов и др. // Автомат. сварка. – 2005. – № 11. – С. 28–32.
2. *Теория электрических аппаратов* / Г. Н. Александров, В. В. Борисов, В. Л. Иванов и др. – М.: Высш. школа, 1985. – 312 с.
3. *Батаронов И. Л.* Механизмы электропластичности // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 93–99.
4. *Лобанов Л. М.* Влияние электродинамической обработки на напряженное состояние сварных соединений алюминиевого сплава АМг6 / Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, В. П. Логинов // Автоматическая сварка. – 2007. – № 6. – С. 11–13.
5. *Стрижало В. А.* Прочность материалов при криогенных температурах с учетом воздействия электромагнитных полей / В. А. Стрижало, Л. С. Новогрудский, Е. В. Воробьев. – К.: Ин-т пробл. прочности НАН Украины, 2008. – 504 с.
6. *Лобанов Л. М.* Влияние электродинамической обработки на напряженно-деформированное состояние теплоустойчивых сталей / Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, В. М. Скульский // Автоматическая сварка. – 2006. – № 5. – С. 28–32.
7. *Разрушение алюминиевых сплавов. Атлас фрактограмм* / С. М. Кишкина, В. Л. Браташев, Н. В. Гук и др. – М.: ВИАМ, 1988. – 168 с.
8. *Деформация и механика разрушения конструкционных материалов* / Хорцберг Р. В. – М.: Металлургия, 1989. – 576 с.
9. *Металловедение сварки плавлением* / В. Ф. Грабин. – К.: Наук. думка, 1982. – 416 с.

УДК 678.5.046:621.039.7

А. Ю. Андрианов, С. А. Божко, А. В. Кулик, Д. А. Орлянский, А. Ф. Санин

ОТРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Представлено результати відпрацювання чотирьох методів відкритого формування дисперсно-наповнених епоксидних композитів, призначених для розробки засобів ізоляції радіоактивних матеріалів. Досліджено рівномірність розподілення важкої фракції наповнювача в епоксидному зв'язувачі на мікро- та макрорівні. Запропоновано методи формування зразків композиту для подальших досліджень його експлуатаційних властивостей.

Ключові слова: епоксидний композит, метод формування, дисперсний наповнювач, рівномірність розподілення

Введение

Камнем преткновения для развития атомной энергетики является не только сложность обеспечения высокой степени защиты от возможных аварий и катастроф, но и неизбежные проблемы, связанные с возникновением в результате эксплуатации значительных объемов радиоактивных отходов и отработанного ядерного топлива. По данным МАГАТЭ ядерный реактор мощностью 1000 МВт вырабатывает каждый год около 27 тон высокоактивных, 300 т среднеактивных и 450 низкоактивных радиоактивных отходов [1]. Данная проблема является причиной необходимости разработки высокоеффективных средств обращения с радиоактивными материалами, которые могут быть как отходами, так и полезными топливными ресурсами. Для обращения с радиоактивными материалами существует несколько стратегий, и все они включают контейнеризацию как один из обязательных этапов. Контейнеры для изоляции радиоактивных материалов сочетают в себе совокупность эксплуатационных свойств, которые очень сложно реализовать с помощью одного конструкционного материала. Поэтому для разработки высокоеффективных контейнеров авторами совместно с сотрудниками ННЦ “Харьковский физико-технический институт” была предложена концепция создания нового гетерогенного конструкционного материала в рамках проекта украинско-технологического центра.

Материал представляет собою интеграцию двух композитов: многослойного полиметаллического, состоящего из совокупности микрослоев различных металлов в определенном порядке, обеспечивающего высокую степень ослабления потока гамма-излучения, и полимерного, содержащего высокодисперсный наполнитель на основе тяжелых металлов. Данный материал сочетает в себе высокую степень защиты от гамма-излучения при низкой плотности, а также высокую интегральную прочность и коррозионную стойкость.

Данная публикация посвящена экспериментальной отработке процессов формирования образцов одного из компонентов гетерогенного конструкцион-

© Андрианов Артем Юрійович, науковий співробітник Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, доцент, кандидат технічних наук, Санін Анатолій Федорович, професор, доктор технічних наук; Божко Сергій Анатолійович, доцент, кандидат технічних наук; Кулик Олексій Володимирович, доцент, кандидат технічних наук; Орлянський Дмитро Олександрович, студент, співробітники того ж інституту.

ного материала, а именно полимерного композиционного материала (ПКМ), состоящего из дисперсно-наполненного эпоксидного связующего, армированного стеклотканью. Отличие данного материала от известных стеклопластиков заключается в высокой степени наполнения связующего высокодисперсным наполнителем и низким объемным содержанием армирующего компонента, что позволяет фактически отнести данный материал к упрочняемым полимерным покрытиям. Основная цель выполненных работ заключалась в выборе методов получения ПКМ, обеспечивающих наиболее равномерное распределение дисперсного наполнителя и соответственно наибольшие защитные свойства, заключающиеся в максимальном ослаблении потока гамма-излучения.

Выбор методов формообразования

При выборе методов формообразования ПКМ был проведен детальный анализ существующих методов изготовления армированных полимерных материалов. Кроме обеспечения необходимых свойств и структуры материала в основе выбора методов формообразования учитывались два аспекта: возможность его реализации в условиях интеграции ПКМ с многослойным полиметаллическим пакетом, а также возможность изготовления изделий в виде емкости.

К рассмотрению принимались открытые методы получения ПКМ, а также их комбинации (рис. 1). Открытыми методами формируют материалы и изделия, одна из поверхностей которых контактирует с жесткой поверхностью формы, а вторая остается свободной или формируется при незначительных давлениях. Выбор данных методов обусловлен необходимостью соединения ПКМ с другим компонентом конструкционного материала.

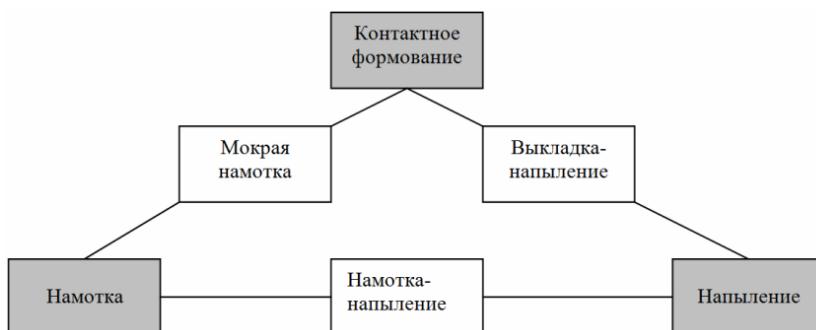


Рис. 1. Открытые методы формообразования армированных ПКМ

Преимущества и недостатки методов широко описаны в литературе, поэтому остановимся на организационных аспектах реализации процессов отработки формирования ПКМ. Наиболее производительным методом, позволяющим получить практически готовые изделия, является намотка. Метод позволяет изготавливать изделия в форме тел вращения и реализуем при необходимости объединения ПКМ с другим компонентом конструкционного материала, используемого в качестве оправки. Однако отработка методов намотки рациональна в условиях организации производства готовых изделий, а задача в работе заключалась в получении опытных образцов материала для анализа одного из основных его свойств — степени ослабления гамма-излучения. В

связи с этим рассматривали способы формирования образцов ПКМ (табл. 1), которые можно использовать в процессе намотки конкретных изделий.

Методология

Приведенные в табл. 1 способы отрабатывали в лабораторных условиях с целью определения равномерности распределения наполнителя по поверхности ПКМ. Сущность метода заключалась в изготовлении однослоистого образца ПКМ с использованием фирменной эпоксидной смолы (ТУ У 23981176.015–2008) и наполнителя на основе порошков вольфрама и мела с общим содержанием в связующем 32%.

Таблица 1
Краткое описание способов формирования ПКМ

Способ	Описание	Сравнительная оценка		
		по произ- води- тельности	по трудо- емкости	по стои- мости обо- рудования
Контактный	нанесение предварительно подготовленной неотверженной эпоксидной композиции с наполнителем на стеклоткань вручную	низкая	высокая	низкая
Распылением	распыление эпоксидной композиции с наполнителем по поверхности стеклоткани послойно с добавлением растворителя для обеспечения необходимой вязкости	высокая	средняя	средняя
Насыпкой	насыпка наполнителя на стеклоткань, пропитанную эпоксидной композицией	средняя	низкая	высокая
Пропитыванием	пропитка стеклоткани смесью наполнителя в растворителе с последующим нанесением слоя связующего контактным способом	средняя	высокая	низкая

После полимеризации ПКМ, которую выполняли при комнатной температуре на протяжении 7 суток, его разделяли на 12 образцов, для каждого из которых определяли массу. Количество наполнителя в каждом образце определяли взвешиванием остатков после выжигания органической составляющей (связующего). Выжигание образцов выполняли в муфельной печи при температуре не менее, чем 600 °С на протяжении 20 мин. Массовую долю наполнителя определяли по формуле:

$$m_f = \frac{m_r - m_g}{m_s} \cdot 100\% ,$$

где m_r — вес образца после выжигания за вычетом веса тигля; m_g — вес стеклоткани; m_s — вес образца до выжигания.

Эпоксидную композицию изготавливали смешиванием в пластиковой емкости при комнатной температуре расчетных количеств исходных компонентов связующего с погрешностью взвешивания не более 0,5%. Компоненты перемешивали шпателем на протяжении 2–3 мин до получения однородной массы с выдержкой в течении 5–10 мин для удаления пузырьков воздуха. В полученную композицию вводили расчетное количество наполнителя и перемешивали на протяжении 5–10 мин, пока струя полученной смеси, стекающей со шпателя, не становилась однородной и без сгустков.

ПКМ изготавливали так, чтобы его толщина позволяла проанализировать на макроскопическом уровне равномерность распределения наполнителя по поверхности методом рентгеновской денситометрии. Для анализа образцов ПКМ использовали рентгеновский аппарат РУП-120, рентгеновскую пленку марки KODAK и денситометр на базе микроамперметра М95. Вместе с образцами использовались наборы свинцовых эквивалентов с шагом 50 мкм и 125 мкм. При определении оптической плотности каждый образец делили на 10 равных частей, по которому определяли среднее значение оптической плотности.

Исследование равномерности распределения тяжелых частиц вольфрама проводили также с помощью оптического микроскопа.

Контактное формование выполняли с помощью общепринятых инструментов (валик, кисть, шпатель) выливанием подготовленной смеси на поверхность стеклоткани, которая укладывалась на жесткую металлическую форму. На рабочую поверхность формы наносили слой полиэтиленовой пленки с целью исключения адгезии смеси к форме (для стыков в качестве антиадгезива использовали технический вазелин).

Изготовление ПКМ распылением смеси выполняли сжатым воздухом с применением краскораспылителя типа СО-71А, сопло которого подбирали экспериментально. Нанесение выполняли на поверхность стеклоткани, которую укладывали на жесткую металлическую форму. Равномерность нанесения смеси по поверхности стеклоткани в значительной степени определялась на-выками исполнителя. В смесь добавляли растворитель в количестве 5–10% для уменьшения ее вязкости.

Формирование насыпкой выполняли на лабораторной установке для пропитки стеклоткани, которую дооборудовали виброситом с храповым механизмом для регулирования подачи наполнителя на поверхность стеклоткани. В данном случае использовали препрег без наполнителя. Для фиксации наполнителя дополнительно наносили слой связующего, не содержащий наполнитель.

Формирование ПКМ путем пропитывания производили в два этапа. На первом этапе стеклоткань пропитывали в лабораторной центрифуге со смесью наполнителя и растворителя, а на втором — на пропитанную стеклоткань наносили связующее без наполнителя. Содержание наполнителя определяли степенью его адсорбции тканью.

Результаты

Наименьшее расхождение в содержании наполнителя в образцах наблюдали при их формировании пропитыванием (табл. 2), однако и содержание его в связующем было также наименьшим 8,8%. Частицы наполнителя осаждались на поверхности волокон стеклоткани, что приводило к их локализации в отдельных местах (согласно узору ткани), которая повышает ее контрастность на

рентгеновском снимке (рис. 2). Это является основной причиной уменьшения сплошности материала. Наименьшее расхождение (6,9%) в содержании наполнителя было получено в образцах контактным формированием. С помощью рентгеновской денситометрии было установлено, что наиболее равномерную оптическую плотность имеют именно образцы, которые изготовлены контактным методом (рис. 2).

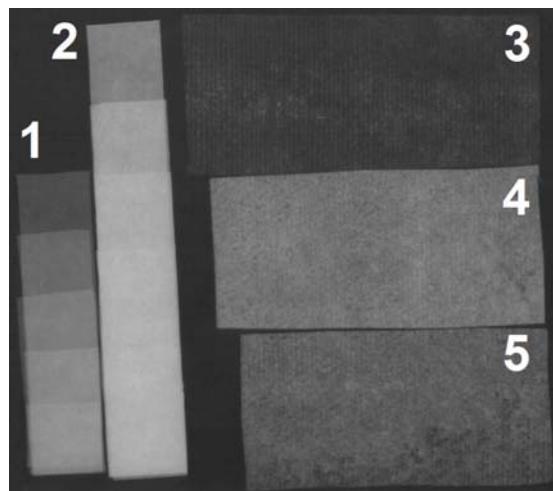


Рис. 2. Рентгеновский снимок (86 кВ, 60 мА, 0,25'') образцов ПКМ: 1, 2 — свинцовые эквиваленты 50 и 125 мкм; 3 — образец, полученный пропиткой; 4 — образец, полученный контактным методом, 5 — образец, полученный распылением

Таблица 2
Содержание наполнителя в образцах ПКМ, изготовленных разными способами

Способ изготовления ПКМ	Содержание наполнителя в связующем (весовое), %			
	минимальное	максимальное	среднее	расхождение
Контактным методом	26,5	33,4	31,9	6,9
Распылением	25,3	34,1	31,8	8,8
Насыпкой	25,8	34,8	30,6	9,0
Пропитыванием	5,5	10,0	8,8	4,5

Равномерность распределения наполнителя по поверхности стеклоткани была обусловлена больше технологией подготовки смеси, чем методом формирования образца. Адгезия смеси со стеклотканью, которая определяет прочность композиции, в значительной степени зависит от ее вязкости, уменьшение которой может привести к быстрой седиментации наполнителя.

Формирование насыпкой, даже с учетом большого расхождения (9,0%), является достаточно технологичным методом, который не сложно воссоздать в промышленных условиях, что было реализовано при изготовлении стеклопластиковых контейнеров на предприятии “ПО Южный машиностроительный завод им. А. М. Макарова”. Важным недостатком мето-

да, однако, является отклонение от заданной концепции структуры ПКМ на основе высокодисперсных наполнителей, для которых сложно исключить контактное сближение частиц наполнителя, что важно с точки зрения обеспечения наибольших радиационно-защитных свойств материала [2]. В процессе отработки методики изготовления композита с помощью данного метода рационально рассмотреть вариант предварительного внесения наполнителя в связующее при изготовлении препрега.

Равномерность распределения наполнителя при распылении в наибольшей степени зависит от самой технологии. При ручном распылении расхождение достигло значительной величины 8,8%. Возможной причиной этого является то, что распыление выполнялось таким образом, чтобы струя смеси не выходила за границы образца. Это вызывало краевой эффект, при котором приграничные зоны стеклоткани недополучили смеси (толщина образца на периферии стеклоткани значительно меньше, чем в середине). Дефицит смеси по границе образцов хорошо наблюдается на приведенном рентгеновском снимке. Для дальнейшей отработки этого метода необходимо: откорректировать состав смеси по содержимому и типу растворителя, обеспечить автоматическую подачу форсунки вдоль поверхности для получения одинаковой толщины нанесения, доработать конструкцию форсунки с целью распыления смеси высокой вязкости.

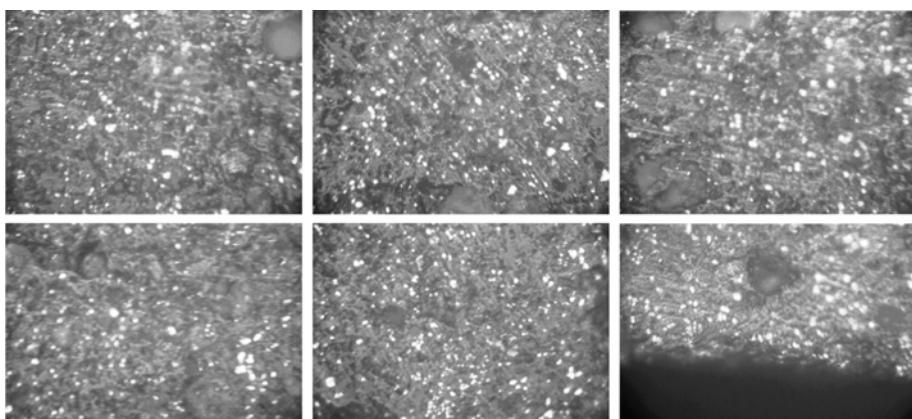


Рис. 3. Несколько полей зрения $K = 300$ для образцов с 48-процентным объемным содержанием наполнителя из порошка вольфрама и железного суртика в сечении, совпадающем с направлением осаждения тяжелых частиц (на правом нижнем поле представлено "дно" образца)

Для качественной оценки процессов седиментации и коагуляции дисперсного наполнителя были подготовлены шлифы эпоксидных образцов, наполненных смесью порошков вольфрама и железного суртика. Микроскопический анализ образцов в сечении, совпадающим с направлением осаждения частиц под действием силы тяжести, не выявил значительного скопления частиц на дне образцов (рис. 3). Таким образом, используемые составы с заданным содержанием дисперсного наполнителя и вязкостью связующего, позволяют обычным смешиванием обеспечить достаточно высокую равномерность распределения частиц наиболее тяжелой фракции.

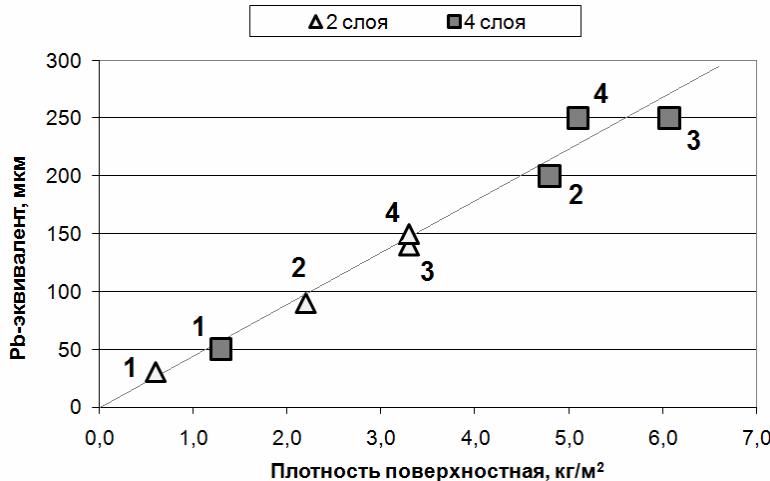


Рис. 4. Залежність свинцового еквівалента, отриманого з допомогою оптическої денситометрії рентгеновських снимків (86 кВ, 60 мА, 0,25''), від поверхневої плотності образців, отриманих різними методами: 1 — пропіткою; 2 — распыленім; 3 — насыпкою; 4 — контактним формуванням

По результатам определения оптической плотности образцов, изготовленных разными методами в несколько слоев, установлено, что линейная зависимость защитных свойств материала (свинцовый эквивалент) от содержимого наполнителя (поверхностная плотность) сохраняется (рис. 4).

Выводы

Было установлено, что наибольшая равномерность распределения эпоксидной смеси с высокодисперсным наполнителем, включающим порошок вольфрама, на поверхности стеклоткани достигается методами контактного формования и распыления. Объемное распределение частиц вольфрама на микроуровне обеспечивается обычным механическим смешиванием наполнителя с эпоксидным связующим, при этом процессов седиментации и коагуляции частиц вольфрама не обнаруживается. Необходимая степень защиты от гамма-излучения достигается путем увеличения количества слоев в ПКМ: увеличение свинцового эквивалента в рентгеновском диапазоне пропорционально количеству слоев.

Для изготовления ПКМ были рекомендованы различные методы в зависимости от организации производства и назначения самих образцов ПКМ. Так, для исследований радиационно-защитных свойств ПКМ образцы небольших размеров изготавливали методом контактного формования. Для испытания эксплуатационных свойств ПКМ образцы значительных габаритных размеров рационально изготавливать методом распыления. Все указанные методы требуют предварительной подготовки смеси эпоксидного связующего с наполнителем, компоненты которого предварительно смешиваются до внесения в связующее.

При организации производства ПКМ или изделий из него в виде емкостей необходимо рассмотреть варианты получения образцов высокотехнологичным методом намотки, который можно комбинировать с методом насыпки или распыления.

Представлены результаты отработки четырех методов открытоого формирования дисперсно-наполненных эпоксидных композитов, предназначенных для разработки средств изоляции радиоактивных материалов. Исследована равномерность распределения тяжелой фракции наполнителя в эпоксидном связующем на микро- и макроуровне. Предложены методы формирования образцов композита для последующих исследований эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: эпоксидный композит, метод формирования, дисперсный наполнитель, равномерность распределения

Results of experimental working-out of four manufacturing methods of disperse-filled epoxy composites for containment of radioactive materials are presented. Uniformity of filler's heavy fraction in epoxy pitch in micro and macro level is investigated. Methods of manufacture of composite's specimens are recommended for further research of its operating properties.

Keywords: epoxy composite, formation method, dispersed filler, uniformity of distribution.

1. Choosing the nuclear power option: factors to be considered. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 1998. – 73 p.
2. Андрианов А. Ю. Оценка прироста радиационно-защитных свойств композитов на основе полидисперсных наполнителей / А. Ю. Андрианов, Е. А. Джур, Ю. А. Крикун // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2. – С. 220–225.

УДК 678.01:537.311

М. Н. Загорний, А. Г. Жигоцкий, Т. Ф. Лобунець, А. В. Рагуля

МЕЗОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАНИЛИНА

Досліджено особливості структури поліаніліну (ПАн) з неорганічними допантами різного хімічного складу. Показано, що ПАн характеризується мезопоруватою структурою з середнім діаметром пор 10–14 нм та питомою поверхнею 20–40 м²/г в залежності від хімічного складу допанта. Зразок ПАн, що отримано, є аморфно-кристалічним матеріалом пластинчатої структури з щільовидними порами.

Ключові слова: поліанілін, допант, структура, мезопора, питома поверхня, пластина

Введение

Существенное влияние на электрические и оптические свойства полианилина (ПАн) оказывает его структура. Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о глобулярной структуре ПАн, допированного камфорасульфоновой кислотой (КСК), с размером глобул от 10 до 1000 нм [1]. В работе [2] синтезированы одномерные структуры ПАн (волокна) диаметром 37–39 нм, длиной 1–2 мкм. Установлено, что при концентрации мономера 0,1–0,5 М и 0 °С удается получить волокна длиной менее 1 мкм. Авторами [3] методом окислительной полимеризации анилина в присутствии додецилсульфата натрия в соляной кислоте при температуре 4–5 °С в ледяной бане в течение 2 ч были получены образцы ПАн (темплатный метод) с размером частиц 50–100 нм и удельной поверхностью по BET 1–15 м²/г. При этом удельная поверхность ПАн в присутствии неорганического допанта HCl составила всего 0,78 м²/г. В работе [4] синтезированы частицы полианилина фибриллярной формы путем окислительной полимеризации анилина в присутствии стабилизатора полиэтиленгликоля ПЭГ-600 в течение 3 ч при комнатной температуре с последующей выдержкой в течение 24 ч. Размер частиц в зависимости от соотношения анилина: ПЭГ-600 составил 20–120 нм.

Вместе с тем в указанных работах уделено недостаточное внимание исследованию пористой структуры образцов ПАн, которая влияет на электрические и фотокаталитические свойства ПАн.

Цель исследования — изучить особенности структуры ПАн, допированного неорганическими допантами различного химического состава.

Методика эксперимента

Образцы ПАн получали монофазным синтезом согласно методике [5] при температуре 0 °С, используя неорганические допанты различного химического состава.

Исследования пористой структуры образцов ПАн проводили адсорбционно-структурным методом на приборе ASAP 2000 измерением изотерм ад(де)сорбции азота при 77К от его относительного давления.

© Рагуля Андрій Володимирович, член-кореспондент НАН України, заступник директора ІПМ ім. Францевича НАН України; Загорний Максим Микитович, Жигоцький Олександр Григорович, Лобунець Тетяна Федорівна – наукові співробітники того ж інституту.

Электронномикроскопические исследования ПАН проводили с помощью электронного просвечивающего микроскопа JSM-6450 при напряжении 200 кВ. Для этого суспензии образцов (1г/л) в спирте диспергировали и наносили на углеродную пленку, находящуюся на медной сетке. Образцы сушили при 10 Па и температуре 50 °С.

Рентгеновские дифракционные исследования полученных полимеров ПАН проводили на дифрактометре ДРОН-3М, используя $\text{Cu}K\alpha$ -излучение ($\lambda = 0,154$ нм).

Обсуждение результатов

В процессе синтеза ПАН возможно протекание реакций кислотно-основного допирования/дедопирования по стадиям, которые в зависимости от pH среды, химического состава допанта и степени окисления полимера могут определять структуру полимера [5]. Результаты, представленные в табл. 1, показывают влияние pH среды, времени синтеза, химического состава допанта на выход синтезированного полимера. Эффективнее полимеризация протекает в кислой среде, в которой анилин находится в виде катиона. В этой среде удается достигнуть выхода больше на 80% по сравнению с нейтральной средой. Для образца ПАН-5, допированного серной кислотой, наблюдали высокое значение выхода полимера по сравнению с выходом в соляной кислоте и воде.

Данные проведенных электронномикроскопических исследований (рис. 1) образцов ПАН показывают, что в полимерах присутствует щелевая пористость (пластиинки размером 50–70 нм).

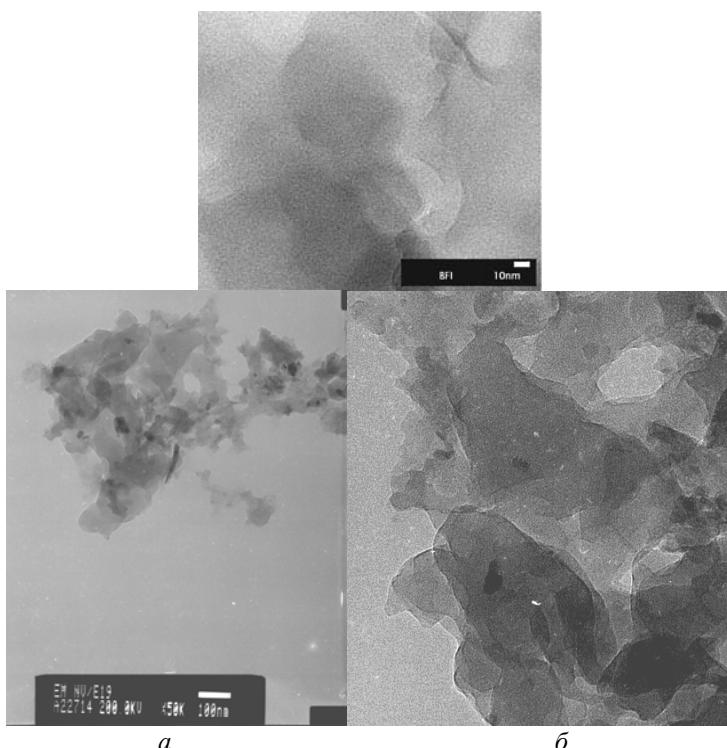


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения структуры ПАН: *а* — щелевая пора; *б* — пластиинки

Таблиця 1

Вихід поліаніліну, отриманого з гідрохлориду аниліну (ГХА) в присутності окислювача $-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 0 °C в залежності від середи та тривалості полімеризації

№ образца ПАН	Допант	pH середи синтеза	Время синтеза, ч	Выход полимера, %
1	H ₂ O	3,0	2	70,3
2	H ₂ O	2,8	6	69,0
3	HCl	2,0	2	79,3
4	HCl	1,5	6	72,0
5	H ₂ SO ₄	1,0	2	84,0
6	H ₂ SO ₄	0,5	6	78,0

Основні данні дослідів пористої структури отриманих полімерів наведені на рис. 2 та в табл. 2. При цьому аналізували вплив умов отримання ПАН на пористу структуру.

Таблиця 2

Характеристики пористої структури образців ПАН

№	Среда	Время синтеза	pH среды	V _{сум} , см ³ /г	BET		BJH	
					S _{BET} , м ² /г	D _{срBET} , нм	V _{мезопор} , см ³ /г	S _{мезопор} , м ² /г
1	H ₂ O	2	3	0,06	23,2	7,9	0,06	23,9
2	H ₂ O	6	2,8	0,06	19,9	8,3	0,06	20,9
3	HCl	2	2	0,09	29,0	8,8	0,08	31,1
4	HCl	6	1,5	0,14	39,5	9,0	0,14	41,4
5	H ₂ SO ₄	2	1,0	0,13	35,5	10,3	0,13	38,9
6	H ₂ SO ₄	6	0,5	0,08	25,5	9,7	0,08	26,9

Дослідження показали, що ізотерми, отримані на дослідженнях образців ПАН (рис. 2, а), відносяться до IV типу класифікації ізотерм та типу Н3 класифікації петель гистерезиса, що характеризує їх як мезопористі тіла з переважно щелевою моделлю пор. Незалежно від умов отримання досліджені полімери (середа полімеризації, час синтезу, суšка) проходить формування подібних пластинчатих елементів структури.

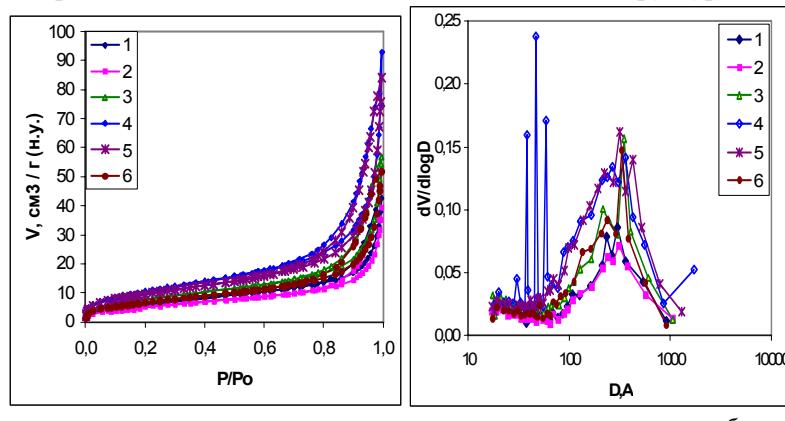


Рис. 2. Ізотерми ад(де)сорбції азота при 77К (а) та розподіл пор за розмірами (б) образців ПАН

Влияние условий синтеза прослеживается на кривых дифференциального распределения объемов пор по размерам (рис. 2, б), рассчитанных из изотерм сорбции азота на образцах полимеров, и общих характеристиках пористости синтезированных образцов аморфного полимера. Установлено, что образец ПАН-5 обладает развитой мезопористой структурой: удельная поверхность по BET увеличивается в 1,53 раза, объем мезопор в 2 раза, диаметр пор в 1,3 раза по сравнению с ПАН-1 и ПАН-3.

При синтезе полимеров в среде воды (табл. 2) время синтеза практически не оказывает влияния на выход и пористую структуру полимера. Увеличение времени синтеза приводит к незначительному уменьшению характеристик пористости. При этом наблюдается незначительное образование более крупных пор свыше 100 нм (ПАН-2).

При синтезе полимеров в среде HCl увеличение времени синтеза способствует развитию пористой структуры полимера. При двухчасовом синтезе образуется бипористая структура полимера, при шестичасовом — разнородно-пористая. При этом кроме основного диапазона пор образуется еще и дискретный набор пор в области 4–6 нм. Кроме того, для данного полимера ПАН-4 наблюдается рост крупных пор свыше 100 нм. Увеличение среднего размера пор свидетельствует о более крупных фрагментах структуры.

Структура полимера ПАН-5, полученного в среде H_2SO_4 при двухчасовом синтезе, и по распределениям пор по размерам и по характеристикам пористости подобна структуре полимера ПАН-3, полученного в среде HCl при длительности синтеза 2 ч. Структуры образцов, полученных в среде H_2SO_4 при двухчасовом синтезе и в среде HCl при шестичасовом синтезе, отличаются только наличием в последнем дискретного набора пор в области 4–6 нм. Именно благодаря такому набору пор полимер имеет более высокое значение площади поверхности. Появление дискретного набора в диапазоне пор 4–6 нм может быть обусловлено повышением степени аморфности полимера.

В связи с тем, что механические и электрические свойства связаны не только со степенью кристалличности полимера, но и с размером и структурой кристаллических областей [6], было выполнено детальное изучение структуры Пан: проведены рентгено-дифракционные исследования порошков исходного мономера ГХА и образцов ПАН-3, ПАН-1, полученных при двухчасовом режиме перемешивания. Спектр дифракции рентгеновских лучей мономера ГХА в области 10–40° представлен узкими интенсивными рефлексами, отвечающими кристаллической структуре (рис. 3, а). Для образцов полимеров ПАН характерно уменьшение числа рефлексов, ширина рефлекса для ПАН в области 20–24° больше, чем для ГХА. Это связано с уменьшением размеров кристаллитов, при этом кристаллические области малы и порядок в них выполняется не так строго, как в низкомолекулярном ГХА. Кристаллических областей мало по сравнению с аморфными (широкое гало в области 10–40°). Спектры дифракции рентгеновских лучей порошков ПАН-7 и ПАН-8 (рис. 3, б), полученные для двухчасового режима синтеза при различном мольном соотношении окислитель: мономер, показали наличие широкого аморфного гало с двумя кристаллическими пиками в области 20–25°, что согласуется с данными в работах [7, 8]. То есть, при изменении мольного соотношения мономер:окислитель ПАН остается аморфно-кристаллическим полимером, в котором доминирует аморфная фаза.

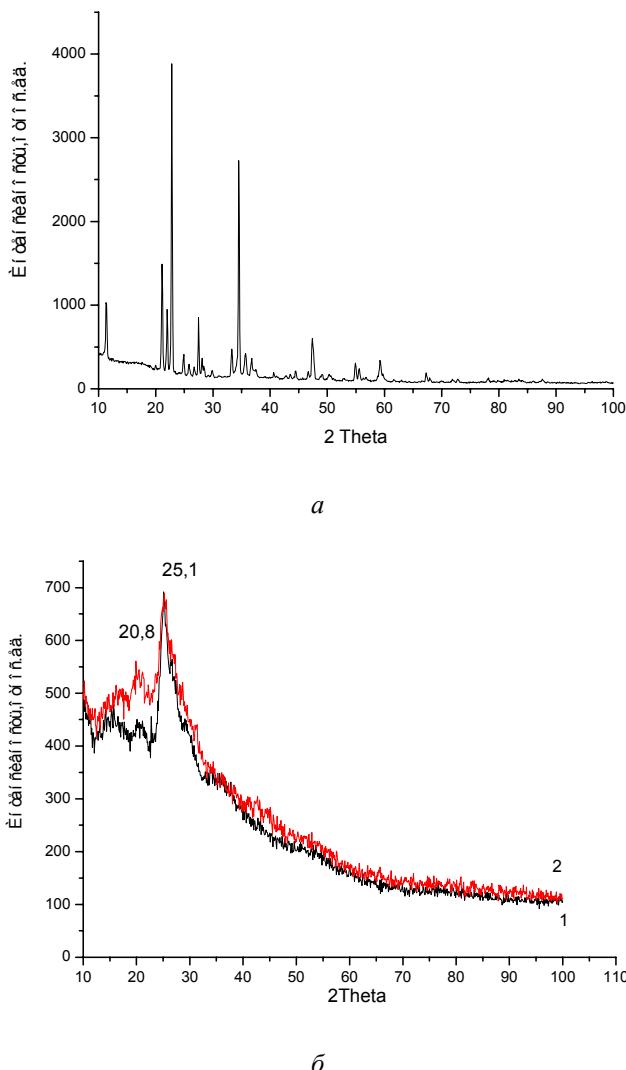


Рис. 3. Спектри дифракції рентгеновських лучей: а — мономер ГХА; б — допированые ПАН-7 (1), ПАН-8 (2), полученные из ГХА при мольном соотношении мономер: окислитель — 1:1,25 и 1:1,4, соответственно

Таким образом, на основании результатов просвечивающей микроскопии, изотерм ад(де)сорбции азота при 77К на полимерах, полученных из растворов ГХА в кислых средах, рентгеновских дифрактограмм следует, что образующаяся пористая структура является аморфнокристаллической — пластинчатой, независимо от условий синтеза. Влияние условий получения прослеживается на значениях общих характеристик пористости и дифференциальных распределениях объемов и поверхностей пор по размерам. В процессе изменения условий синтеза полимеров изменяется степень его кристалличности — соотношение его аморфной и кристаллической составляющих структуры. Результаты исследования структуры ПАН важны для установления связи пористой структуры с электрическими и фотокаталитическими свойствами полимера [5, 9] при его использовании в качестве фотокатализатора и фильтрующих мембран.

Выводы

Установлено, что с понижением pH среды после полимеризации полианилин, синтезированный химическим методом характеризуется высокоразвитой мезопористой структурой с удельной поверхностью $20\text{--}35\text{ м}^2/\text{г}$.

Показано, что с увеличением длительности процесса полимеризации и использования в качестве допанта соляной кислоты формируется полианилин с экстремальной зависимостью параметров пористой структуры от pH среды. При этом наблюдается дискретный набор в диапазоне пор 4–6 нм в связи с повышенной степенью аморфности ПАН.

На основании проведенного комплекса структурного исследования синтезированных полианилинов можно рассматривать длительность синтеза полимера 2 ч оптимальным для формирования электроактивного материала с высокоразвитой пористой структурой.

Исследованы особенности структуры полианилина, дopedированного неорганическими допантами различного химического состава. Показано, что ПАН характеризуется мезопористой структурой со средним диаметром пор 10–14 нм и удельной поверхностью 20–40 м²/г в зависимости от химического состава допанта. Полученный образец ПАН является аморфно-кристаллическим материалом, который имеет пластинчатую структуру с щелевидными порами.

Ключевые слова: полианилин, допант, структура, мезопора, удельная поверхность, пластина.

The features of polyaniline structure doped by various inorganic dopants of different chemical composition were investigated. It was shown that doped PANI is characterized by mesopore structure with the average pore diameter of 10–14 nm and surface area of 20–40 м²/г independently of dopant chemical composition. PANI is an amorphous-crystalline polymer, with the lamellate slide-like pores.

Keywords: polyaniline, dopant, structure, mesopore, surface area, lamellar.

1. *Douget J. P. Structural investigation of metallic PANI-CSA and some of its derivatives / J. P. Douget, C. H. Hsu, A. Mac Diarmid, A. J. Epstein // Synth. Met. – 1995. – Vol. 96, No 3. – P. 119–120.*
2. *Rahy A. Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxodisulfate and sodium hypochlorite / A. Rahy, M. Sakrout, S. J. Cho, J. Ferraris // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 4808–4814.*
3. *Nandi M. Mesoporous polyaniline having high conductivity at room temperature / M. Nandi, R. Gangopadhyay, A. Bhaumik // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – Vol. 109. – P. 239–247.*

4. *Chen J.* The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials / J. Chen, Y. Xu, Y. Zhang et al. // C. R. Chimie. – 2008. – P. 84–89.
5. *Загорний М. Н.* Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических донантов различного химического состава / Загорний М. Н., Жигоцкий А. Г., Лашкарев Г. В. и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – № 1. – С. 14–19.
6. *Сажсин Б. И.* Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1970.
7. *Загорний М. Н.* Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина / М. Н. Загорний, Т. Ф. Лобунец // Соврем. пробл. физ. материаловедения. – 2007. – Т. 16. – С. 64–68.
8. *Bian C.* Nanocomposites based on rutile — TiO₂ and polyaniline / C. Bian, G. Xui // Mater. Lett. – 2007. Vol. 61. – P. 1299–1302.
9. *Жигоцкий А. Г.* Фотокаталитические свойства нанокомпозитов на основе полианилина и диоксида титана / А. Г. Жигоцкий, М. Н. Загорний, А. В. Рагуля и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – №3. – С. 86–92.

УДК 539.431+620.178.32

**Ю. О. Похил, Л. Ф. Яковенко, Є. М. Алексенка, В. О. Лотоцька,
П. М. Желтов, М. А. Малий, А. Ф. Санін, А. М. Алієв** ^{‡‡}

СТАТИЧНА І ВТОМНА МІЦНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛАСТИКІВ З РІЗНИМИ МАТРИЧНИМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 293 ТА 77 К

Приведены результаты исследований влияния матричного компонента и температуры деформирования (293, 77 К) на статические и динамические прочностные характеристики некоторых углепластиков, перспективных для использования в криогенно-вакуумной технике. Выявлены скачкообразные срывы напряжения на деформационных кривых углепластика с бакелитовой матрицей, связанные с разрушением композита по механизму межфазного расслоения и отделения матрицы от волокон.

Ключевые слова: многослойные углепластики, напряжение разрушения, усталостная прочность, матричный компонент, одноосное растяжение, характер разрушения.

Вступ

Сучасні композиційні матеріали з неметалевою матрицею, зокрема вуглецеві пластики, мають значні потенційні можливості використання в багатопрофільних конструкціях та приладах кріогенно-вакуумної і аерокосмічної техніки завдяки високим питомим механічним характеристикам, таким як міцність і жорсткість, а також прийнятному рівню теплофізичних властивостей.

Комплекс фізико-механічних властивостей неметалевих композиційних матеріалів надзвичайно чутливий до складу і технології виготовлення. Ця обставина надає можливість шляхом варіювання цих параметрів створювати матеріали з заздалегідь заданими характеристиками.

Оптимізація композиційних матеріалів за складом, технологією виготовлення і комплексом фізико-механічних властивостей неможлива без наявності систематичних даних про взаємозв'язок наведених вище факторів. Ця проблема становить надзвичайно складну багатопараметричну задачу, але в ній можуть бути сформульовані часткові задачі, вирішення яких наближає до побудови причинно-наслідкового ланцюжка "хімічний склад-технологія виготовлення-структура-взаємодія з оточуючим середовищем-функціональні властивості-експлуатаційне використання".

В [1] розглядалася одна з таких задач, а саме, досліджувався вплив орієнтації осі навантаження відносно напряму укладення вуглецевих волокон на статичні і втомні характеристики одношарових односпрямованих вуглецевих пластиків в інтервалі температур 373–77 К. Вибір такого модельного

© Похил Юрій Онисимович, завідувач відділу Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, кандидат фіз.-мат. наук, Яковенко Леонід Федорович, Алексенка Євген Миколайович, Лотоцька Вікторія Олександрівна — співробітники того ж інституту, Желтов Павло Миколайович, перший заступник директора ВАТ Український науково-дослідний інститут технології машинобудування, Малий Микола Андрійович, Алієв Андрій Мамедович — співробітники тієї ж установи, Санін Анатолій Федорович, професор кафедри технології виробництва Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара, доктор техн. наук.

матеріалу дозволив встановити відносний внесок армуючого і матричного компонентів у жорсткість та статичну і втомну міцність вуглецевого композита.

Ця робота спрямована на експериментальне дослідження залежності статичних і втомних властивостей багатошарових вуглецевих перехресно-армованих композиційних матеріалів від хімічного складу та агрегатного стану матричного компонента при температурах деформування 293 і 77К. Важливість визначення низькотемпературних механічних властивостей вуглецевих композитів обумовлена необхідністю з'ясування можливості їхнього використання в кріогенних оболонкових конструкціях (наприклад, баках для зберігання кріогенних рідин).

Матеріали та методи дослідження

Об'єктами дослідження обрані багатошарові (7 шарів) ортогонально-армовані вуглепластики з різними типами матричного компонента. Як армуючий компонент було використано вуглецеву тканину УРАЛ Т-22 марки А (ГОСТ 28005-88). Композиції формували на базі трьох матричних компонентів:

- бакелітового лаку ЛБС-1;
- порошкоподібного компоненту (смола СФ-010 з додаванням уротропіну);
- суміші лаку бакелітового ЛБС-1 з порошкоподібним компонентом.

Формування заготовок всіх типів вуглепластиків розміром 350×350 мм з пакетів, що складалися з 7 шарів перехресно укладених під кутом 90° армуючих і стількох же матричних компонентів, здійснювали методом трьохстадійного гарячого пресування зі ступеневим зростанням тиску (в межах 20–30 кг/см²) і температури витримки (80–160 °C). В результаті були отримані пластиини завтовшки 2,5 мм, з яких виготовлялися стандартні дволопаточні зразки для механічних випробувань.

Дослідження статичної міцності зразків виконували одноосьовим розтягом зі швидкістю $8 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ на розривній машині FPZ-100/1, що оснащена низькотемпературною приставкою конструкції Фізико-технічного інституту низьких температур НАН України [2]. В разі проведення випробувань у рідкому азоті зразки попередньо витримувалися 30 хв в кріоагенті.

Втомні випробування при температурах 293 і 77 К в широкому діапазоні циклічних довготривалостей при змінному одноосьовому розтязі проводили на низькотемпературній втомній машині [3]. Параметри навантаження: коефіцієнт асиметрії циклу $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0,1$, частота змінного навантаження $f = 10$ Гц і базове число циклів $N = 1 \cdot 10^6$.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 проілюстровано вплив матричного компонента і температури деформування на статичні та втомні характеристики досліджених вуглепластиків. Вздовж осі абсцис нанесені значення напруги руйнування σ_p у вигляді заштрихованих у межах розкиду смуг, а також значення втомної міцності в координатах “амплітуда напруги в циклі σ_{\max} — число циклів навантаження N ” при температурах 293 і 77 К.

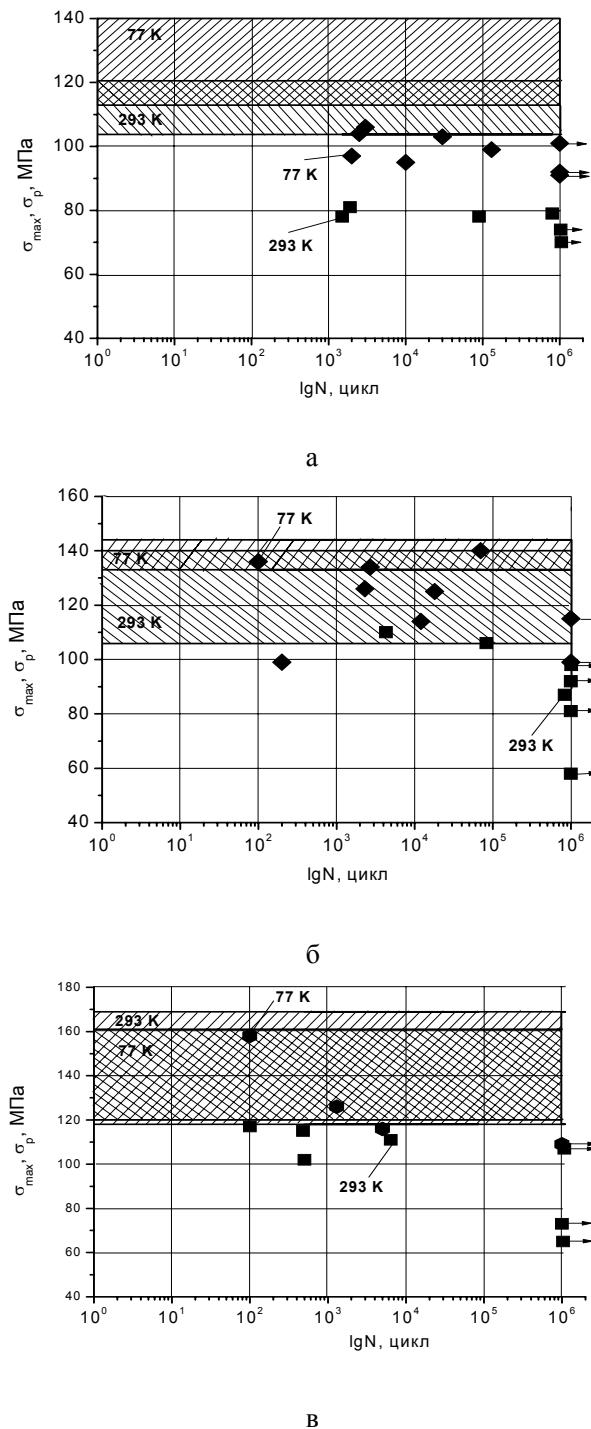


Рис. 1. Результати випробувань при статичному та циклічному одноосівому розтязі багатошарових ортогонально армованих вуглепластиків при температурах 293 і 77 К: а — бакелітова матриця; б — комп'юнована матриця; в — порошкоподібна матриця

Для всіх вуглепластиків, незалежно від виду матричного компонента спостерігаються такі особливості:

i) перехід від малоциклової втоми до багатоциклової відбувається у досить вузькому інтервалі напруг, втомні криві скоріше лягають майже на горизонтальну лінію, аніж криві для більшості металевих конструкційних матеріалів;

ii) напруга руйнування при втомних випробуваннях, в тому числі і межа витривалості на базовому числі циклів, наближаються до смуги розкиду статичної міцності і складає 70–80% від її середнього значення; при напругах ледь нижчих нижнього краю смуги розкиду статичної міцності зразки не руйнувалися при $N \geq 10^6$ циклів, тоді як для більшості металів межа витривалості на базі 10^6 циклів зразків становить 30–55% від середнього рівня статичної міцності [4];

iii) зниження температури випробувань від 293 К до 77 К викликає змінюючий ефект як для статичних, так і для втомних міцнісних характеристик, але величина ефекту залежить від типу матричного компонента; ефект найвищий при застосуванні бакелітового лаку і найменший — для порошкоподібної матриці;

iv) абсолютне значення міцнісних характеристик при статичному і втомному навантаженнях також залежить від типу матричного компонента, досягаючи найбільших значень для порошкоподібної матриці і найменших для бакелітової.

На перші дві з означених особливостей співвідношення статичних і втомних міцнісних характеристик вуглепластиків звертається увага в роботі [5].

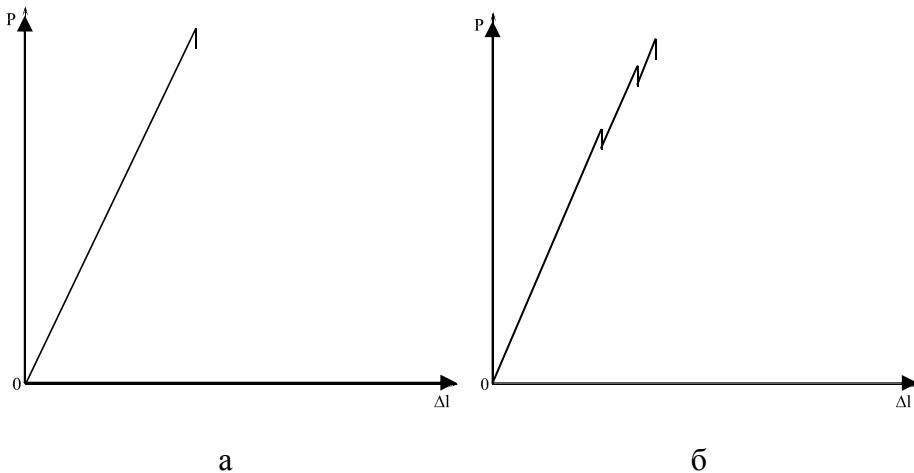


Рис. 2. Характерні діаграми розтягу зразків багатошарових вуглепластиків з порошкоподібною (а) і бакелітовою (б) матрицями при температурі 293 К

Експериментальні результати показали, що тип матричного компонента визначає загальний вигляд деформаційних кривих і характер руйнування вуглепластиків. На рис. 2 наведено характерні діаграми розтягу зразків при температурі 293 К для порошкоподібної і бакелітової матриць. В обох випадках деформаційні криві лінійні аж до розриву зразків, однак, якщо для зразків з порошкоподібною матрицею деформаційна крива є гладкою, то для бакелітової матриці на кривих спостерігається декілька стрибкоподібних зривів деформуючої напруги.

З відмінностями в деформаційних кривих композитів з різними матричними компонентами корелюють і фронтографічні особливості поверхонь руйнування зразків (рис. 3). Так, якщо у випадку порошкоподібної матриці (гладка деформаційна

крива) поверхня руйнування відповідає нормальному відриву шляхом крихкого руйнування, то в зразках з бакелітовою матрицею спостерігаються ознаки комбінованого крихкого руйнування з витяганням армуючих волокон та розшаруванням вздовж площини зразка. Аналогічні деталі мають і поверхні зламів зразків, що пройшли втомні випробування. Такий же характер мають деформаційні криві і поверхні руйнування зразків вуглепластиків, що були випробувані при температурі 77 К. Це дозволяє стверджувати, що механізми зароджування і поширення руйнування вуглепластиків при статичному розтязі і циклічному втомному розтягуючому навантаженні мають спільну природу.

Дійсно, коли композит піддають розтягуючому навантаженню або змінюють його температуру, на мікрорівні виникають складно напружений або складно деформований стани через різницю модулів пружності, коефіцієнтів Пуассона та коефіцієнтів теплового лінійного розширення армуючого і матричного компонентів. Релаксація цих станів супроводжується виникненням розшарувань або розтріскувань на межах поділу волокно-матриця (з урахуванням низької міцності в поперечному напрямку), і це є основною причиною зародження руйнування перехресно армованих вуглепластиків.

Крім того, ортогональноармовані вуглепластики, виготовлені гарячим пресуванням, містять так звані температурні тріщини, походження яких пов'язують із залишковими термонапруగами, що виникають під час охолодження пресформ внаслідок анізотропії пружних і теплофізичних характеристик композита [5]. Такі тріщини також є місцями зародження руйнування композита.

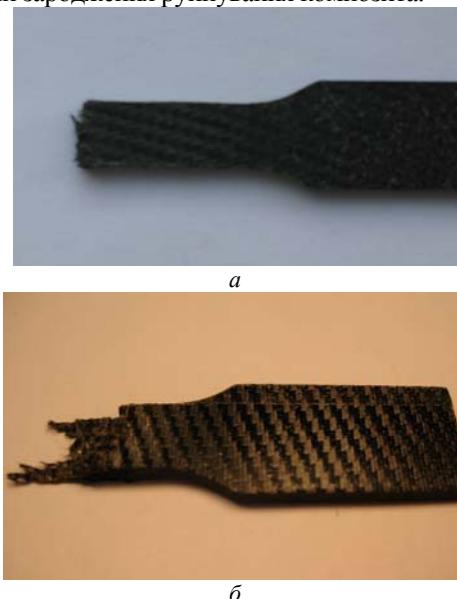


Рис. 3. Характерний вид зламів зразків багатошарових вуглепластиків з порошкоподібною (а) і бакелітовою (б) матрицями при температурі 293 К

Вирогідно, поверхня розподілу між фазами композита відіграє вирішальну роль в процесі зародження руйнування, а також в передачі і перерозподілі зусиль між сусідніми ділянками матеріалу. Тип зв'язків і міцність міжфазних меж обумовлюють також характер руйнування композита. У випадку міцного адгезійного міжфазного зв'язку спостерігається руйнування нормальним відривом (рис. 3, а). а при слабкому зв'язку руйнування виникає за типом "щітки" з відокремленням матриці від волокон (рис. 3, б). Таким чином, міжфазна зсувна міцність у вирішав-

льній мірі визначає макроскопічну статичну і втомну міцність композита, що підтверджується співвідношенням, що спостерігається, міцнісних характеристик композитів із різними матричними компонентами і різним характером їхнього руйнування при механічних випробуваннях.

Слід також відзначити, що наявність декількох зривів навантаження вздовж діаграми розтягу означає, що при руйнуванні першого шару (перший зрив) композит не втрачає здатності сприймати і нести навантаження, відбувається перерозподіл напружень між шарами і матеріал вчиняє опір подальшому деформуванню. Тобто, в нашому випадку не працює так званий критерій “руйнування першого шару” [6].

Висновки

Отримано характеристики міцності при статичному і циклічному розтязі трьох багатошарових промислових вуглепластиків з різними матричними компонентами при температурах 293 і 77 К. Незважаючи на великий розкид значень, відзначається наближення величин втомної і статичної міцності при розтязі.

вуглепластики, що досліджені, не втрачають статичних і втомних міцнісних характеристик в середовищі рідкого азоту. Для всіх типів композитів спостерігається тенденція зростання втомної міцності при зниженні температури деформування.

Найбільші значення міцнісних характеристик мають вуглепластики з порошкодобінним матричним компонентом, найнижчі — з бакелітовою матрицею.

Вигляд деформаційних кривих вуглепластиків з різними матричними компонентами при розтязі (гладкий або стрибкоподібний) і корелюючий з ним характер відповідних поверхонь зламу (нормальний крихкий відрив або розшарування з відокремленням матриці від волокон) визначаються імовірніше зсувною міцністю міжфазного прошарку композита.

Отримані результати необхідні для вибору розрахункової моделі прогнозування граничних силових навантажень шаруватих вуглецевих композитів за нормальної та кріогенної температур у випадках статичного та циклічного навантажень. Ці дані мають також довідковий характер.

Наведено результати досліджень впливу матричного компонента і температури деформування (293, 77 К) на статичні і динамічні міцнісні характеристики деяких вуглепластиків, перспективних для використання в кріогенно-вакуумній техніці. Виявлено стрибкоподібні зриви напруги на деформаційних кривих вуглепластика з бакелітовою матрицею, які пов’язуються з руйнуванням композита за механізмом міжфазного розшарування та відокремлення матриці від волокон.

Ключові слова: багатошарові вуглепластики, напруга руйнування, втомна міцність, матричний компонент, одноосовий розтяг, характер руйнування.

The results of investigations of matrix component type and deformation temperatures (293, 77 K) influence on static and dynamic strength properties of the some carbon-plastics, which are perspective for usage in cryogenic -vacuum technics, are brought. The jump-like failures of stress on deformation curves of carbon- plastic with bakelite matrix are revealed. Jumps are connected with composite fracture by the mechanism of interphase stratification and matrix —fibers separation.

Keywords: multilayered carbon- plastics, rupture stress, fatigue strength, matrix component, uniaxial tension, fracture character.

1. *Похил Ю. А.* Механические характеристики основных элементов солнечных батарей / Ю. А. Похил, Р. В. Гаврилов, Л. Ф. Яковенко и др. // Космічна наука і технологія. – 2006. – Т. 12, № 4. – С. 24–32.
2. *Воликова Л. М.* Низкотемпературная приставка к разрывной машине 123IV10 / Л. М. Воликова, В. К. Чернецкий // Прикладное криогенное и вакуумное материаловедение. – К.: Наук. думка, 1991. – С. 137–143.
3. *Абушенков И. Д.* Установка для испытания материалов на усталость при криогенных температурах / И. Д. Абушенков, В. К. Чернецкий, В. Я. Ильичев // Зав. лаб. – 1986. – № 18. – С. 59–63.
4. *Форрест П.* Усталость металлов. – М.: Машиностроение, 1968. – 352 с.
5. *Оуэн М. Дж.* Усталость углепластиков // Композиционные материалы. / Под ред. Браутмана Л., Крока Р. Т. 5. Разрушение и усталость. – М.: Мир, 1978. – С. 363–393.
6. *Композиционные материалы: Справочник* / Под общ. ред. Васильева В. В., Тарнопольского Ю. М. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

УДК 621.793.71

В. М. Кисель, Ю. И. Евдокименко

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКО-СКОРОСТНОГО ВОЗДУШНО-ТОПЛИВНОГО НАПЫЛЕНИЯ
(Обзор)

Наведено результати аналізу стану та розвитку технологій високоскоростного повітряно-топливного напилення. Показано, що це є перспективні технології отримання покриттів з високотемпературних матеріалів.

Ключові слова: покриття, повітряно-топливне напилення, газодинамічне покриття, високотемпературні матеріали.

Введение

По оценкам экономических экспертов Европейского Союза объем услуг по газотермическому нанесению покрытий в странах ЕС возрастает с начала 90-х годов не менее, чем на десять миллионов евро в год и составил в 2000-м году 400 млн. евро, а в 2010 году по прогнозам составит 500 млн. евро [1], а общемировой — 4–5 млрд. долларов [2].

За сто лет своего существования газотермическое напыление (ГТН) превратилось, с одной стороны, в комплекс индустриальных технологий, обеспечивающих создание функциональных покрытий при производстве высокотехнологичной продукции машиностроения, конструирование устройств для их осуществления, а с другой — в прикладную научную дисциплину, изучающую закономерности формирования покрытий, а также разрабатывающую физические способы создания высокоэнергетичных двухфазных потоков. В процессе своего развития ГТН, начинавшееся с газопламенного напыления (ГПН) и электродуговой металлизации (ЭДМ), обогащалось новыми методами напыления (плазменное (ПН), детонационное (ДН)), расширяющими его возможности и сферы применения. Последние десятилетия ознаменовались появлением и стремительным развитием технологий высокоскоростного кислородно-топливного напыления (ВКТН) и “холодного” газодинамического напыления (ГДН) [3]. В этих методах разгон частиц напыляемого материала осуществляется сверхзвуковым потоком высокотемпературных продуктов сгорания углеводородных топлив в кислороде при ВКТН или подогретого воздуха (в особых случаях — гелия или водорода) при ГДН. При ГДН адгезионные и когезионные связи в покрытии образуются только за счет пластической деформации напыляемых частиц без термического воздействия на них. Это позволяет получать высококачественные покрытия из материалов, нагрев которых недопустим из-за термического разложения или иных физико-химических превращений. Однако эта технология экономически недостаточно эффективна в силу своей низкой производительности. К тому же она применима только к порошкам пластичных материалов, частицы которых способны выдержать высокоскоростное соударение без разрушения.

Методом ВКТН наносят покрытия практически из всех применяемых в ГТН материалов с качеством не хуже, чем у детонационных покрытий, и с

производительностью, не уступающей ГПН и ЭДМ. Серьезным толчком к интенсивному внедрению и аппаратурному совершенствованию метода в середине 90-х годов прошлого века послужило ужесточение в США и странах ЕС санитарных требований к технологии гальванического хромирования [4, 5]. Эти требования касаются снижения содержания в отходах производства канцерогенного шестивалентного хрома. ВКТН оказалось серьезной альтернативой гальваническому хромированию и постепенно вытесняет его в таких применениях, как износостойкие покрытия. ВКТН-покрытия на основе карбида вольфрама имеют более высокую твердость и стойкость к истиранию по сравнению с гальваническими и при этом существенно дешевле их [6].

Недостатками ВКТН является избыточная для многих напыляемых материалов температура несущего газового потока, приводящая, в частности, к окислению материала покрытия и возникновению в нем недопустимых термических напряжений, а также необходимость использования относительно дорогостоящего кислорода.

Основы технологии высокоскоростного воздушно-топливного напыления

Высокоскоростное воздушно-топливное напыление (ВВТН), запатентованное в 1992 г. [7] и интенсивно развивающееся в последние годы, в значительной мере унаследовало достоинства газодинамического и высокоскоростного кислородно-топливного напыления и, в то же время, позволило преодолеть основные их недостатки. При ВВТН нагрев и ускорение частиц напыляемого материала происходят в потоке продуктов сгорания воздушно-топливной смеси, истекающем под давлением из камеры сгорания (КС) горелки через протяженный сопловой канал. На рис. 1 показана наиболее общая конструктивная схема горелки с осевой подачей порошка.

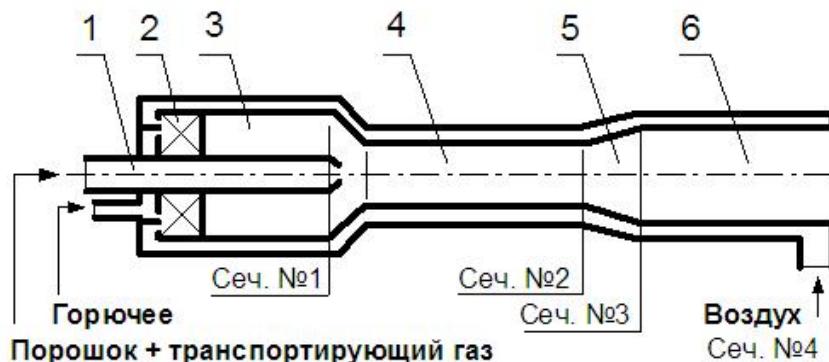


Рис. 1. Конструктивная схема ВВТН-горелки:

1 — трубка подачи порошка; 2 — смеситель-завихритель; 3 — камера сгорания; 4 — дозвуковой участок соплового канала; 5 — сверхзвуковой конфузор; 6 — сверхзвуковой разгонный канал

На схеме указаны наиболее характерные сечения газодинамического тракта (№ 1 — КС перед соплом, № 2 — критическое сечение сопла, № 3 — сечение с максимальной скоростью газового потока, № 4 — выходное сечение), а в табл. 1 — значения температуры и скорости газового потока для различных горючих смесей при давлении в КС 1,0 МПа, полученные расчетом по методике [8].

Таблиця 1

Максимальные параметры потока продуктов сгорания воздушно-топливных смесей с различными горючими в характерных сечениях горелки для ВВТН при давлении в КС 1,0 МПа

Горючее	Температура (К) и скорость (м/с) газа в сечении							
	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	
	<i>T</i>	<i>V</i>	<i>T</i>	<i>V</i>	<i>T</i>	<i>V</i>	<i>T</i>	<i>V</i>
Водород	2370	< 100	2153	895	1570	1650	1650	1570
Метан	2205	< 100	1995	800	1440	1500	1510	1430
Пропан	2270	< 100	2065	805	1495	1507	1568	1438
Керосин (1 МПа)	2255	< 100	2040	810	1483	1485	1555	1418

Как следует из данных табл. 1, водород является наиболее термодинамически эффективным горючим, но его применение ограничено экономическими соображениями. Промышленные установки ВВТН работают, как правило, на пропане, метане, газовых смесях или керосине. При этом конструкции современных горелок позволяют варьировать температуру перед сопловым каналом в пределах от максимального до 1000 К и менее.

Анализ табл. 1 показывает, что энергетические возможности метода позволяют нагревать частицы различных материалов до температур 1400–1600 К и разгонять их до скоростей порядка 1000 м/с. Такие параметры процесса достаточны для формирования покрытий из большинства металлических материалов. Хотя первоначально метод предназначался для нанесения антикоррозионных покрытий из легкоплавких металлов, уже в начале 90-х годов на экспериментальных установках были получены покрытия из суперсплавов и твердых сплавов на основе карбида вольфрама [7, 9]. В настоящее время с разработкой новых схем организации рабочих процессов в горелках [10, 11], технология ВВТН позволяет наносить высококачественные покрытия из большинства металлических материалов и композиций со связкой из них. При этом ВВТН превосходит остальные методы газотермического напыления по производительности и экономической эффективности.

Механизм формирования ВВТН-покрытий

В зависимости от теплофизических свойств, и дисперсности напыляемого материала и режима работы горелки формирование покрытий в процессе ВВТН может происходить как из частиц, находящихся в расплавленном (полностью или частично) состоянии, так и из твердых частиц. В первом случае реализуется традиционный для газотермических методов механизм образования покрытий с характерной ламельной структурой, состоящей из плоских “чешуек”, образованных при растекании соударяющихся жидких капель по препятствию [3]. Во втором случае формирование покрытий происходит по характерному для ГДН механизму [12], когда налетающие с высокой скоростью

частицы в процессе ударного нагружения претерпевают значительное пластическое деформирование и закрепляются в покрытии за счет связей, подобных образующимся при сварке давлением. Из практики ГДН известно, что для образования покрытия частицы должны иметь скорость, превышающую некоторое критическое значение, характерное для каждой пары “напыляемый материал–материал подложки” и для большинства металлов лежащее в диапазоне 500–800 м/с [13]. При этих скоростях кинетическая энергия частицы оказывается достаточной для ее пластической деформации при формировании контактной площадки и активации на ней химических связей между атомами материалов частицы и подложки с суммарной энергией, превышающей энергию накопленной при соударении упругой деформации. Уменьшение работы пластической деформации и энергии активации атомов материала частиц с увеличением их температуры приводит к снижению критической скорости “напыляемости” частиц, что проявляется, в частности, в возрастании коэффициента использования порошка при ГДН, отмеченном в [14]. Нагрев частиц газовым потоком в этом случае оказывается средством повышения их пластичности для предотвращения разрушения или растрескивания при высокоскоростном соударении. Для ГДН-покрытий характерна структура, состоящая из плотно упакованных частиц, сжатых в направлении соударения. Эти покрытия характеризуются повышенной твердостью и изменением других механических свойств, сопутствующих деформационному наклепу, при этом химический и фазовый состав их полностью соответствует исходному порошку. Подобную же структуру имеют ВГПН-покрытия, когда температура формирующих их высокоскоростных частиц при нагреве в потоке остается существенно ниже температуры плавления. Этот режим напыления был впервые получен Дж. Браунингом (James Browning), обнаружившим, что ВКТН-покрытия, полученные при захолаживании несущего газового потока, и ВВТН-покрытия отличаются структурой из плотно упакованных и направленно деформированных частиц, низким содержанием оксидов, а также повышенной адгезионной прочностью [15]. Позднее было замечено, что увеличение степени деформации частиц, определяемой их скоростью при соударении и пластичностью, сопровождается уменьшением пористости покрытия и повышением его прочности [16].

Технология ВВТН с ее относительно низкой температурой газовой фазы потока оказалась наиболее удобным методом для нанесения покрытий из мелкодисперсных (менее 40 мкм) порошков без плавления и перегрева частиц и связанных с этим изменений структуры и состава материала. По данным [17] содержание кислорода в ВВТН-покрытии состава Ni–45 Cr–1 Ti составляет 0,28% (при 0,06% в исходном порошке), в то время как в ВКТН-покрытии из этого порошка — 1,9%, в плазменном — 3,8%, а в ЭДМ-покрытии — 7% при содержании кислорода в распыляемой проволоке 0,02%. В работе [18] указывается, что эрозионная стойкость ВВТН-покрытий из WC–CoCr на 25% выше, чем у ВКТН-покрытий при относительной декарбидизации в процессе напыления 13% и 54%, соответственно. Сравнение свойств покрытий из твердого сплава на основе карбида вольфрама, полученных методами ВКТН и ВВТН, указывают на более высокую износостойкость ВВТН-покрытия [19]. Комплексное исследование химического состава никромового (Ni80/Cr20) ВВТН-покрытия показало сохранение в нем содержания оксидов на уровне исходного в порошке [20]. На рис. 2 показана характерная микроструктура ВВТН-покрытия из сферических частиц порошка никель-хром-молибденового сплава Inconel 625 [21].

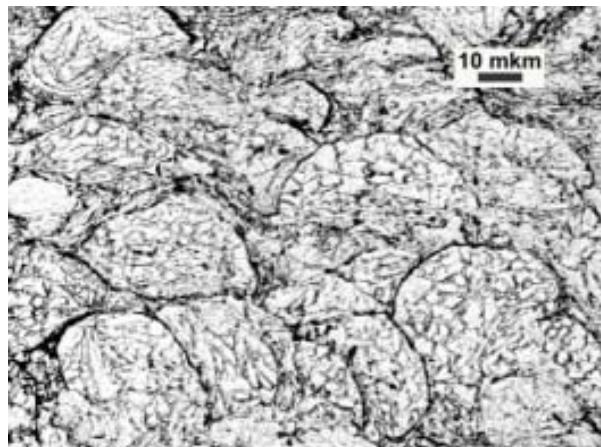


Рис. 2. Структура ВВТН-покриття из порошку суперсплава Inconel 625 (травленій шліф)

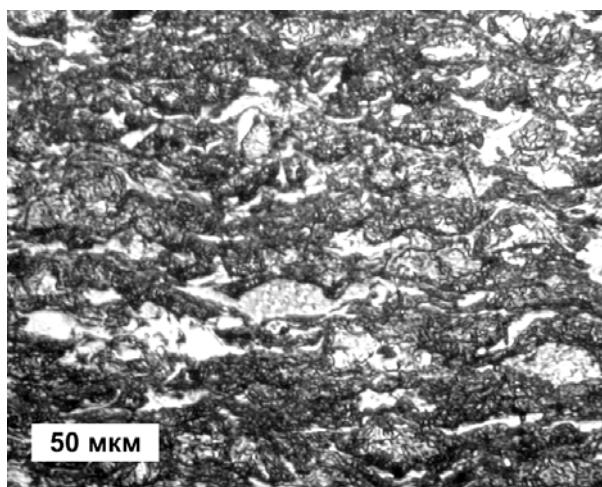
Структура покриття образована частицами, неоднородно деформованими в напрямлении удара — верхняя их часть сохраняет круглую форму. Особенностью структуры покрытия является плотное прилегание частиц друг к другу с деформационным заполнением пустот между ними. Малочисленные поры в покрытии имеют незначительные (менее 5 мкм) размеры и локализованы, как правило, в зонах контакта нескольких частиц.

Ударное взаимодействие твердых частиц с преградой сопровождается их как пластической, так и упругой деформацией, которая приводит к возникновению в покрытиях напряжений сжатия [17]. Эти напряжения соизмеримы по величине с термическими напряжениями растяжения, возникающими при осаждении покрытия, и в значительной мере компенсируют их. В результате такие покрытия отличаются существенно меньшими величинами остаточных напряжений, которые могут быть как растягивающими, так и сжимающими в зависимости от степени деформации и температуры частиц, коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки. Это повышает адгезионную и когезионную прочность покрытий и позволяет создавать их с толщиной, значительно превосходящей достижимую при напылении жидких частиц. В работе [22] приведен пример ВВТН-покрытия из твердого сплава WC-12 Co толщиной 12,5 мм, не уступающего по своим свойствам ВКТН-покрытию из этого материала и заметно превосходящего его по сопротивлению эрозии при повышенных температурах и трещиностойкости.

Очевидно, что существуют условия проведения ВВТН, при которых покрытие формируется одновременно из твердых и расплавленных частиц. Так, в случае гранулометрической неоднородности напыляемого порошка мелкие частицы могут быть расплавлены, а более крупные — наноситься в твердом состоянии.

На рис. 3 показана микроструктура ВВТН-покрытия, полученная при напылении порошка ПН85Ю15 с размером сферических частиц менее 40 мкм [23].

Покрытие образовано сильно деформированными крупными частицами и ламелями, сформированными из более мелких расплавленных частиц. По данным рентгенофазного анализа основными фазами в порошке и в покрытии являются интерметаллидные соединения Ni_3Al и Ni_5Al_3 , в значительном количестве присутствуют свободный никель и NiAl , а так же имеется небольшое количество NiAl_3 .



Rис. 3. Структура покрытия ПН85Ю15 (травленый шлиф)

Таким образом, выбор гранулометрического состава порошка и режима работы горелки, определяющего температуру несущего газового потока, обеспечивает протекание процесса напыления с реализацией того или иного механизма формирования покрытия, позволяя получать различные типы его структуры и, соответственно, присущие им физико-механические свойства. Для каждого порошкового материала в конкретных условиях ВГПН существуют ограничения на максимальные и минимальные размеры частиц, определяющие оптимальный гранулометрический состав порошка. Верхний предел соответствует максимальному размеру частиц, имеющих минимально необходимые для формирования покрытия значения энергетических параметров. Нижний — определяется условием недопущения плавления частиц в дозвуковой части тракта горелки из-за возможности их осаждения на его стенках.

В работе [23] представлены результаты расчета скорости и теплового состояния частиц интерметаллидных соединений Ni_3Al и NiAl в зависимости от их дисперсности, достигаемые на выходе из ВВТН-горелок двух типов, а также их сопоставление со свойствами и структурами полученных покрытий. Эти соединения имеют температуры плавления 1663 К и 1911 К, плотности — 7,35 г/см³ и 6,4 г/см³, соответственно, и очень близкие значения остальных теплофизических свойств, определяющих темп их нагрева. Результаты расчета показывают, что при ВВТН горелкой традиционной схемы (рис. 1) нанесение покрытий из интерметаллидов системы Ni-Al возможно лишь в очень узких диапазонах дисперсности порошков: 10–20 мкм для Ni_3Al и 5–15 мкм для NiAl . В то же время, напыление горелкой с предварительным нагревом частиц в трубке подачи порошка обеспечивает необходимые значения параметров частиц Ni_3Al в диапазоне размеров 45–65 мкм и частиц NiAl — в диапазоне 20–45 мкм.

Аналогичные расчеты, проведенные для металлов и сплавов с температурой плавления 1600–2000 К, показывают, что при нанесении их порошков методом ВВТН минимальный диаметр сферических частиц составляет 5–30 мкм, максимальный — 30–60 мкм, а наиболее характерным является диапазон размеров 20–45 мкм. В настоящие времена все основные мировые производители порошков для ГТН интенсивно осваивают этот сегмент рынка, расширяя ли-

нейку своей продукции порошковыми материалами, специально предназначеными для ВВТН, что позволяет оптимизировать технологический процесс и значительно облегчает промышленное внедрение технологии ВВТН. Так, компания Praxair (США) выпускает широкий ассортимент сплавов на основе никеля и кобальта с размерами частиц (мкм) $-45/+5$, $-45/+10$, $-45/+15(16)$, $-45/+20$, $-53/+10$, $-53/+20$, $-63/+20$, $-63/+20$ [24].

Области применения и свойства ВВТН-покрытий

Анализ парка производственного оборудования основных промышленных отраслей определил номенклатуру изделий, на которые нанесение покрытий газотермическими методами на стадиях производства и ремонта наиболее экономически целесообразно. Их далеко не полный перечень охватывает не менее 60% комплектующих основного промышленного оборудования, определяющих его ресурс и составляющих не менее 30% его стоимости [25]. Результаты этого исследования показывают, что значительная доля перспективных задач связана с напылением металлических материалов на основе сплавов железа, никеля, хрома, кобальта и композиционных материалов на основе карбидов (WC, Cr_2C_3) и оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2) с металлической связкой из этих сплавов. Многие из этих задач направлены на создание альтернативных гальваническому твердому хромированию газотермических покрытий, работающих в различных эксплуатационных условиях. К ним, в первую очередь, относятся покрытия на штоках цилиндров гидро- и пневматических приводов, плунжерах гидромашин, штоках гидроамортизаторов, то есть покрытия на поверхностях подвижных соединений, сопрягаемых с уплотнениями высокого давления. Характерным примером таких изделий могут служить штоки амортизаторов механизмов шасси авиатехники с ВВТН-покрытиями из твердого сплава WC-10 Co-4 Cr [26]. Общими требованиями к таким изделиям являются высокая износостойкость в условиях абразивного износа в сочетании с высокой чистотой поверхности, необходимой для обеспечения герметичности соединения. Еще более высокие требования к качеству поверхности предъявляются в барабанах и валах печатных машин и каландров, где необходима обработка поверхности до состояния оптического зеркала. Другая группа задач объединяет износостойкие покрытия на валах и корпусах в посадочных местах подшипников, рабочие поверхности подшипников скольжения, и другие поверхности трения. Эти покрытия, как правило, также требуют механической обработки (шлифования) не ниже седьмого класса шероховатости (менее Ra 1,0), а при высоких скоростях вращения — не ниже девятого класса (менее Ra 0,32).

Свойства гальванического хромового покрытия могут служить эталонными индикаторными величинами при оценке качества альтернативных покрытий, получаемых другими методами. В зависимости от эксплуатационных требований разрабатываемые газотермические покрытия должны иметь более высокую температуру эксплуатации (у твердого хрома — более 400°C, длительно — 200°C), превосходить твердое хромирование по коррозионной и износостойкости [27]. В настоящее время, в авиационной промышленности ведущих стран происходит интенсивная замена гальванического хромирования ВВТН-покрытиями из твердых сплавов на основе карбида вольфрама, например, WC-10 Co-4 Cr [26], как перспективные рассматриваются также композиции на основе карбида хрома со связкой из высоколегированных никелевых сплавов и суперсплавы [28]. В цикле работ [22, 29, 30] представлены результа-

ты исследования BBTH-покрытий, нанесенных из этих материалов методом AC-HVAF, и показано их существенное превосходство над аналогичными BKTH-покрытиями и твердым хромированием. Покрытия полностью удовлетворяют требованиям стандартов и технических условий авиапромышленности США, превосходя, в частности, в 30 раз по абразивному износу гальванический хром и в 10 раз по износостойкости BKTH-покрытия из расплавленных частиц [29]. В [21] указывается, что твердость BBTH-покрытий состава WC–10 Co–4 Cr достигает $1500 HV_{300}$, составов WC–20 Cr₃C₂–7 Ni и Cr₃C₂–25 Ni составляет 1270–1400 HV_{300} и 950–1020 HV_{300} , соответственно, а согласно данным [31] твердость BBTH-покрытия Cr₃C₂–NiCr — 1150 HV_{300} . Коэффициент использования порошка при напылении композиций на основе карбида хрома современным оборудованием составляет до 75% [21]. В [32] показано, что адгезионная прочность покрытия из WC–20 Ni превышает 100 МПа.

Еще одна большая группа задач — это нанесение защитных покрытий, работающих в условиях эрозионного, химического и термохимического воздействия на поверхности относительно большой площади. Они, как правило, не нуждаются в дополнительной механической обработке, но требуют высокой сплошности покрытия или, как минимум, недопущения сквозной пористости. Особенно актуальны эти задачи в нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности, оборудование которой характеризуется большими габаритами, мощностями и, соответственно, стоимостью. Так, BBTH внутренних поверхностей только одной колонны адсорбера установки очистки природного газа на Астраханском ГПЗ обеспечило экономический эффект более 1 млрд. рублей [33].

Компанией ТСЗП (РФ) было произведено нанесение двухслойного покрытия из высоколегированных сталей составов Fe–Cr–Ni–B–Si–C и Fe–Cr–Ni–Mo–Si–C с толщиной каждого слоя 100⁺²⁰ мкм, первый из которых (микротвердость 650–800 МПа) обеспечивает защиту от “подпленочной коррозии”, а второй (микротвердость 500–570 МПа) — основную защиту. Адгезионная прочность покрытия превышает 70 МПа, пористость — не более 1%. Дополнительно на покрытие наносился полимерный слой на эпоксидной, акриловой или фторполимерной основе. Эрозионно-коррозионный износ покрытия составляет 0,1 мм/год, в то время как непокрытой стали — 8–10 мм/год [34].

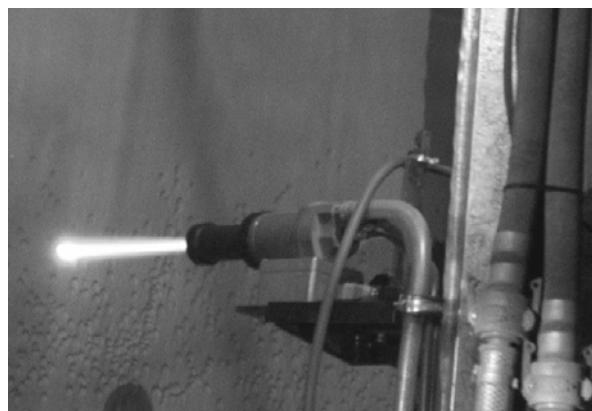


Рис. 4. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление колонны адсорбера горелкой SB500 [33]

В обзоре материалов и покрытий, предназначенных для теплообменников и парогенераторов энергетических мусоросжигающих установок [35], указывается, что наиболее высокой стойкостью к химической коррозии и эрозии при повышенных температурах обладают многокомпонентные сплавы систем Fe–Cr–Ni и Ni–Cr. К материалам покрытий этих агрегатов предъявляются требования длительной работы (не менее 25 тыс. ч) при температурах 400–550 °C в условиях воздействия различных соединений серы, хлора, щелочных металлов, находящихся в газообразном и жидком состояниях, и эрозионного воздействия твердых частиц сажи. В работе приведен список из 24 перспективных материалов из сплавов указанных систем. Все они с успехом могут быть нанесены методом ВВТН.

Эффективную защиту от высокотемпературной коррозии обеспечивают покрытия из материалов на основе интерметаллидов системы Ni–Al и сплавов NiCoCrAlY, в которых одной из основных является γ -фаза NiAl. Эти соединения применяют в качестве подслоев, блокирующих доступ агрессивной среды к основному металлу в термобарьерных покрытиях в горячих зонах газовых турбин [32]. Как правило, эти подслои наносят ВКТН. Как показано в [23] ВВТН-покрытия из материалов на основе алюминидов никеля не уступают покрытиям, полученным другими газотермическими методами, в частности, имеют адгезионную прочность не ниже 50 МПа.

Высокое качество покрытий в сочетании с экономической эффективностью технологии способствует быстрому распространению установок для ВВТН на рынке оборудования для газотермического напыления. Процесс внедрения ВВТН развивается по двум направлениям — нанесению анткоррозионных покрытий на крупногабаритные стальные конструкции в полевых условиях и нанесению функциональных покрытий в производственных условиях.

Для установок, предназначенных для первой задачи, характерны автономность и мобильность, что определяет простоту как их структурных схем, так и конструктивных схем горелок. Обычно такие установки ориентированы на работу с передвижным дизель-компрессором для подачи сжатого воздуха в горелку, электроприводы в системах подачи и регулирования рабочих компонентов не применяются, порошок подается из самоопорожняющегося бункера, в качестве горючего используется жидкое топливо (дизтопливо или керосин), подаваемое за счет наддува сжатым воздухом напорного топливного бака. Преимуществами жидкого топлива является простота его транспортировки и хранения, относительная безопасность применения, стабильность подачи вне зависимости от температуры окружающей среды, высокая теплота сгорания; недостатками — большой объем КС, необходимый для полного сгорания, что увеличивает вес и теплонапряженность горелки, а также сложность осуществления надежного зажигания.

Этот путь развития оборудования ВВТН наиболее характерен для Украины и России, где и производится большая часть мобильных термоструйных установок. Необходимо отметить, что приоритет в разработке сверхзвуковых воздушнотопливных горелок технологического назначения в СССР принадлежит Харьковскому авиационному институту [37]. В настоящее время в Украине термоструйные установки для термоабразивной обработки (ТАО) и ВВТН выпускают ГИЦ “Львівантікор” (установка “Беркут”), НИЦ “Градієнт”, г. Киев (установка “Струмінь”) (рис. 5), НТФ “Спецтехавтоматика”, г. Харьков (установка для газоструйной термоабразивной очистки поверхностей, напыления покрытий и генерирования технологического парогаза), в РФ — фирма ТЕХМЕД, Туапсе.



Рис. 5. Установка термоабразивной очистки и напыления антикоррозионных покрытий “Струмінь”

Мобильные термоструйные позволяют производить очистку и подготовку поверхностей крупногабаритных металлоконструкций методом ТАО и последующее нанесение на них антикоррозионных ВВТН-покрытий из порошков или проволок цинка, алюминия и их сплавов. Порошковые покрытия имеют пористость на уровне 1–2%, высокую адгезионную прочность (например, у алюминиевых покрытий до 35 МПа) [38] и превосходят по своему качеству ЭДМ-покрытия. Установки позволяют получать покрытия столь же высокого качества и из других металлов и сплавов — олова, баббита, меди, латуни, бронзы, высоколегированного чугуна, нержавеющих сталей, и даже самофлюсующихся никелевых сплавов, хотя их напыление, как правило, производится на детали машин и механизмов в производственных условиях. Но основной сферой применения мобильных установок является антикоррозионная защита крупногабаритных стальных конструкций (мостов, трубопроводов, резервуаров, судов, гидротехнических сооружений и другого промышленного оборудования) при их производстве, монтаже и ремонте. Стоимость их в Украине и РФ не превышает \$15000 (без учета стоимости компрессора).

Установки ВВТН для нанесения функциональных покрытий из никелевых сплавов, суперсплавов и металлокерамических композиций на изделия машиностроения относятся к высокотехнологическому оборудованию, отличаются высоким уровнем автоматизации. Первой на рынке ГТН в середине 90-х годов появилась система AeroSpray 150 американской компании Browning Thermal Systems Inc., горелка которой была выполнена по схеме с радиальной подачей порошкового материала и работала на керосине [40]. Подобное оборудование производится и сейчас (Hyper-Sonic HVAF System компании Coaken Techno Co., Ltd, Япония) [41], но настоящий прорыв в развитии технологии высокоскоростного воздушно-топливного напыления был достигнут с реализацией концепции “активированного горения” (Activated Combustion HVAF) [10], во-

площенню в начале нынешнего десятилетия в горелках SB250 и SB500 установки Intelli-Jet (фирмы UniqueCoat Technologies, LLC, США). Оригинальная организация внутрикамерных процессов в этих горелках значительно повысила тепловую эффективность горелки, что позволило сократить расход топливных компонентов, уменьшить ее габариты по сравнению с громоздкими предшествующими образцами. Недостатком этой схемы является невозможность использования жидкого горючего и связанная с этим сложность повышения рабочего давления в КС горелки более 1,2 МПа и, значит, увеличения скорости напыляемых частиц.

В настоящее время компания UniqueCoat Technologies выпускает установки на базе контрольных стоек “UltraCoat” и “Quasar” с горелками M2 и M3 [21], также подобное оборудование под торговой маркой AcuKote производит компания Kermetico (США) [17]. В России оно распространяется группой компаний “Технологические системы защитных покрытий” (ТСЗП) как комплекс высокоскоростного напыления ТСЗП-HVAF-AK07 [42]. Последние модели установок для ВВТН отличает высокий уровень автоматизации управления режимами горелки (в том числе ее запуском) и порошкового питателя, позволяющий успешно интегрировать их в состав роботизированных комплексов с большим количеством степеней свободы манипуляторов горелки и обрабатываемой детали. На рис. 6 показана горелка M3 Supersonic Spray Gun, оснащенная датчиком контроля средней температуры частиц в потоке за ней и обратной связью с контрольной стойкой, позволяющей автоматически корректировать ее режим [21].



Рис. 6. Горелка M3 Supersonic Spray Gun

Такие установки для ВВТН ориентированы на применение исключительно порошковых материалов, их высокотехнологичные порошковые питатели-дозаторы с постоянным контролем расхода порошка позволяют автоматически выдерживать его с высокой точностью. Стоимость установок этого класса составляет \$45000–75000.

Кроме промышленных установок имеется несколько экспериментальных установок ВВТН в университетах и научных центрах, специализирующихся на проблематике ГТН. Примером может служить созданная на базе хорошо из-

вестной в СНГ горелки для ТАО установка Университета Н. Мандэлы, которая подробно описана в работе [43].

В Украине работы по созданию оборудования для высокоскоростного газопламенного напыления проводятся в ИПМ НАН Украины, где была разработана оригинальная схема газодинамического тракта горелочных устройств для ВГПН, позволяющая более чем в полтора раза повысить эффективность процесса теплообмена между газовой и дисперсной фазами потока [11]. На основе этой схемы разработаны горелки для ВКТН и ВВТН, работающие на газообразном и на жидким топливе [44]. Показанная на рис. 7 двухкамерная ВВТН-горелка "Град-ВМ" позволяет наносить покрытия, которые по своим свойствам не уступают покрытиям, полученных по технологии АС-НВАФ [45].

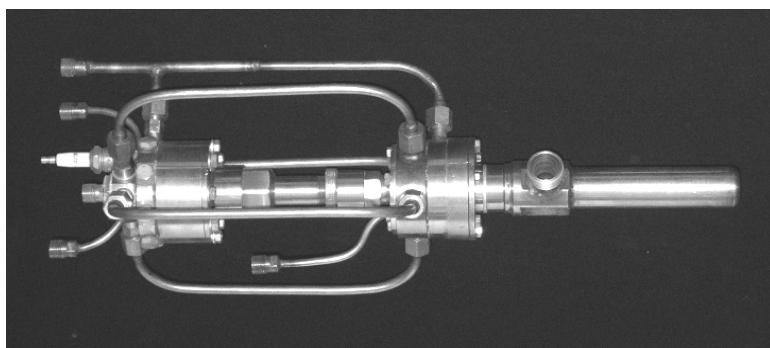


Рис. 7. Двухкамерная горелка для ВВТН "Град-ВМ"

Ориентировочный технико-экономический анализ показывает, что замена широко распространенного в промышленности процесса ВКТН процессом ВВТН обеспечивает снижение затрат на энергоносители более, чем в 10 раз, а затрат на оплату труда — более чем втрое.

Выводы

Технология высокоскоростного воздушно-топливного напыления является одной из наиболее интенсивно развивающихся технологий газотермического напыления, обеспечивающей получение покрытий из порошковых металлических и композиционных материалов с металлической связкой.

Формирование покрытий при ВВТН может происходить из расплавленных или твердых частиц. Во втором случае ВВТН-покрытия отличаются исключительно плотной упаковкой сильно деформированных в направлении соударения частиц. Для ВВТН-покрытий характерны пористость на уровне менее 1% и высокая адгезионная прочность (до 100 МПа), обусловленные минимумом дефектов на границах частиц с подложкой и между собой, а также низким уровнем оксидов в них.

Технология ВВТН является перспективным методом нанесения износостойких покрытий, альтернативных гальваническим хромовым покрытиям, что определяется высоким качеством и многообразием их составов с соответствующими эксплуатационными свойствами, высокой производительностью и экономической эффективностью технологии. Метод ВВТН при равном или лучшем качестве металлических покрытий обеспечивает втрое большую производительность по порошку при равной тепловой мощности в сравнении с методом ВКТН.

Приводяться результати состояния и развития технологий высокоскоростного воздушно-топливного напыления. Показано, что это есть перспективные технологии получения покрытий из высокотемпературных материалов.

Ключевые слова: покрытия, воздушно-топливное напыление, газодинамические покрытия, высокотемпературные материалы.

Results of development of high-speed air-oil coatings are shown. These technologies are very perspective for obtaining of high temperature materials coatings.

Keywords: coatings, air-oil coatings, gas-dinamic coatings, high-temperature materials.

1. *Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty)* // Tahar Sahraoui, Nour-Eddine Fenineche, Ghislain Montavon, Christian Coddet / J. Mater. Proces. Techn. – No. 152. – 2004. – P. 43–55.
2. *Oxidation Behavior of Aluminum During Thermal Spray* // Donna Guillen / Publisher: VDM Verlag Dr. Müller – 2009. – Germany. – 128 p.
3. *Газотермическое напыление: учебное пособие* / под ред. Л. Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС. – 2007. – С. 344.
4. http://www.hcat.org/replace_hc.html
5. http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_id=18599&p_table
6. *Sartwell B. D. HVAF vs. HVOF* / B. D. Sartwell, P. M. Natishan, K. O. Legg, J. D. Schell, J. P. Sauer // Proceedings of the AESF Aerospace / Airline Plating Forum. – 1998. – P. 97–104.
7. *Пат. 5120582 США. Maximum combustion energy conversion air fuel internal burner.* James A. Browning. Publication Date: Jun. 09.1992.
8. *Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник* / под ред. Глушко В. П. Том 1. Методы расчета. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. – М. ВИНИТИ. – 1971. – С. 266.
9. *Comparative study of WC-cermet coatings sprayed via the HVOF and the HVAF Process* // Jacobs L., Hyland M., Bonte M. / J. Therm. Spray Techn. – V. 7. – No. 2. – 1998. –P. 213–218.
10. *Пат. 6245390 США. High-velocity thermal spray apparatus and method of forming materials.* Baranovski V., Verstak A. Publication Date: 06.12.2001.
11. *Пат. 57147 UA. Способ газотермичного напыления порошковых материалов* // Ю. И. Євдокименко, В. М. Кисиль и др. / Промислова власність. – 2003. – № 6.
12. *An Exploration of the Cold Gas-Dynamic Spray Method for Several Materials Systems* // McCune R. C., Papyrin A. N. et al. / Advances in Thermal Spray Science & Technology, ed. by Berndt C. C. and S. Sampath. Materials Park, OH. ASM International. 1995. – P. 1–5.
13. *Grujicic M. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process* / M. Grujicic, C. L. Zhao, W. S. DeRosset, D. Helfritch // Materials and Design. – 2004. – V. 25. – No. 8. – P. 681–688.
14. *Пат. 1773072 РФ, МПК 6 B23C4/00. Способ нанесения металлопорошковых покрытий* / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, Н. И. Нестерович – 10.03.95. – Бюл. № 7.
15. *Browning J. A. Hypervelocity Impact Fusion. A Technical Note* // J. Therm. Spray Techn. – 1992. – Vol. 1. – № 4. – P. 289–292.

16. *Hanson T. C. Independent Control of HVOF Particle Velocity and Temperature / T. C. Hanson, C. M. Hacket, G. S. Settles // Ibid.* – 2003. – Vol. 12. – No. 3. – P. 403–415.
17. *Офіциальний сайт* компанії Kermetico, Inc. Електронний ресурс. Режим доступа: <http://www.kermetico.com/tech-oxidation.html>
18. *Heimann R. B. Recently Patented Work on Thermally Sprayed Coatings for Protection Against Wear and Corrosion of Engineered Structures / R. B. Heimann, H. D. Lehmann // Rec. Pat. Mat. Sci.* – 2008. – Vol. 1. – No. 1. – P. 41–55.
19. *Jacobs L. Comparative study of WC-cermet coatings sprayed via the HVOF and the HVAF Process / L. Jacobs, M. M. Hyland, M. De Bonte // J. Ther. Spray Techn.* – 1998. – No. 2. – P. 213–218.
20. *Trompeter W. J. Role of oxides in high velocity thermal spray coatings / W. J. Trompeter, A. Markwitz, M. Hyland // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2002. – Vol. 190, No. 1–4. – P. 518–523.
21. *Офіциальний сайт* компанії UniqueCoat Technologies, LLC. Електронний ресурс. Режим доступа: www.uniquecoat.com.
22. *Verstak A. Activated Combustion HVAF Coatings for Protection against Wear and High-Temperature Corrosion / A. Verstak, V. Baranovski // Proc. of the International Thermal Spray Conference "Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology".* – 2003. – Vol. 1. – P. 369–376.
23. *Кисель В. М. Нанесение покрытий из интерметаллидных Ni–Al соединений методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления / В. М. Кисель, Ю. И. Евдокименко, Г. А. Фролов, С. В. Бучаков // Авиационно-космическая техника и технология.* – 2009. – № 10 (67). С. 50–54.
24. *Офіциальний сайт* компанії Praxair Surface Technologies, Inc. Електронний ресурс. Режим доступа: www.praxair.com.
25. *Балдаев Л. Х. Перспективы применения методов газотермического напыления при ремонте и производстве оборудования в промышленности / Л. Х. Балдаев, Е. А. Панфилов // Конверсия в машиностроении.* – 2006. – № 2. – С. 34–39.
26. *Nestler M. S. HVOF-spraying vs. hard chrome plating coating characteristics and aircraft application / M. S. Nestler, G. Prenzel, T. Seitz // Proc. 15th Intern. Thermal Spray Conf.* – 1998. – P. 1073–1078.
27. *Evans B. HVOF as a Hard Chrome Replacement on Landing Gear / B. Evans, R. Panza-Giosa, E. Cochien Brikaras // ITSC 2006 (2006, May 12–17). Seattle, Washington, USA.* [Електронный ресурс]. Режим доступа: http://asm.confex.com/asm/itsc06/techprogram/paper_12113.htm.
28. *Sahraoui T. Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty) / T. Sahraoui, N.-E. Fenineche // J. Mater. Proces. Techn.* – 2004. – V. 152, No. 1. – P. 43–55.
29. *Verstak A. Deposition of carbides by Activated Combustion HVAF Spraying / A. Verstak, V. Baranovski // Proc. Inter. Thermal Spray Conf. Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application* – 2004. – P. 551–555.
30. *Verstak A. AC-HVAF sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications / A. Verstak, V. Baranovski // IEEE ITSC (2006, September 17–20). Toronto, Canada.* [Електронный ресурс]. Режим доступа: www.kermetico.com/docs/Manuscript_ITSC_2006.pdf.
31. *Matthews S. Single impact erosion studies of Cr₃C₂-NiCr coating: the role of microstructure variation / S. Matthews, M. Hyland, B. James // Proceedings of ITSC 2008, Maastricht, The Netherlands.* – 2008. – P. 1371–1378.
32. *Кисель В. М. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление — современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий / В. М. Кисель, Ю. И. Евдокименко, В. Х. Кадыров, Г. А. Фролов // Авиационно-космическая техника и технология.* – 2007. – № 8 (44). – С. 31–35.

33. *Балдаев Л. Х.* Эффективность применения современных методов газотермического напыления для защиты оборудования химической промышленности от коррозии и изнашивания / Л. Х. Балдаев, С. Л. Балдаев и др. // Химическая техника. – 2007. – № 11. – С. 32–33.
34. *Лурье А. З. В.* Защита от коррозии нефтегазового оборудования и сооружений методами газотермического напыления / А. З. Лурье, В. В. Гераськин // Коррозия ТНГ. – 2008. – 1 (9). С. 46–56.
35. *Kawahara Yu.* Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environment in waste-to-energy boilers / Journal of Thermal Spray Technology. – 2007. Vol. 16. – № 2. – P. 202–213.
36. *Евдокименко Ю. И.* Высокоскоростное газопламенное напыление порошковых алюминиевых защитных покрытий / Ю. И. Евдокименко, В. М. Кисель, В. Х. Кадыров // Порошковая металлургия. 2001. – № 3/4. – С. 30–37.
37. *Голдаев И. П.* Основы теории газоструйных инструментов / В кн.: Новые физические методы разрушения минеральных сред. – Л.: Недра. – 1970. – С. 66–75.
38. *Кисель В. М.* Термоабразивне очищення та високошвидкісне повітряно-паливне нанесення антикорозійних покрівель на великогабаритні об'єкти / Кисель В. М., Євдокименко Ю. І. та ін. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин. Збірник наукових статей. – ІЕЗ НАН України. – Київ, – 2006. – С. 361–364.
39. *Gorlach I. A.* Development of the Thermal Spraying Process for Anticorrosion Surface Protection // Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists 2008. 19–21 March, 2008, Hong Kong. – Vol.II IMECS 2008. – P. 1831–1836.
40. *Withy B. P.* The Effect of Substrate Parameters on the Morphology of Thermally Sprayed PEEK Splat // The University of Auckland, New Zealand/ – 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://researchspace.auckland.ac.nz/feedback>
41. *Офіційний сайт компанії Coaken Techno Co., Ltd.* [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.coaken-techno.co.jp
42. *Офіційний сайт групти компаній ТСЗП.* Электронный ресурс. Режим доступа: www.tspc.ru.
43. *Gorlach I. A.* The Application of HVAF for Thermal Spraying of Hard Coatings // R & D Journal of the South African Institution of Mechanical Engineering. – 2009. – № 25. – P. 40–43.
44. *Пат. 55558 Україна.* Пристрій для газотермічного напилення порошкових матеріалів //. Євдокименко Ю.І., Кадиров В.Х., Кисель В.М. – Промислова власність. – 2003. – № 4.
45. *Евдокименко Ю. И.* Высокоскоростное газопламенное напыление двухкамерными горелочными устройствами / Ю. И. Евдокименко, В. М. Кисель, В. Х. Кадыров и др. // Порошковая металлургия. – 2003. - № 11/12. – С. 45–54.

УДК 621.785:621.793

Ю. А. Микаелян

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ БОРИРОВАНИЯ

Аналіз існуючих способів борування показав, що з точки зору надійності отримання високоміцних зносостійких покрівтів сталевих деталей та простоти реалізації в умовах машинобудівних підприємств, є безелектролізне рідинне борування в розплавах боратних шлаків у "твердо-рідкій присипці" або псевдоорідненому шарі. Розроблений новий склад насичуючого шлаку і режим хіміко-термічної обробки, який включає борування при температурі 950 °C протягом 40 хв., що дозволяє гарантовано одержати достатньо глибокий і суцільний боридний шар на поверхні сталей.

Ключові слова: борування, поверхневе змінення, синтетичні шлаки, боридний шар.

Введение

Улучшение качества продукции машиностроения в значительной мере определяется надежностью и долговечностью деталей современной техники. Особенно это важно для узлов трения, так как 80% отказов машин и механизмов происходит в результате поверхностного разрушения трущихся деталей, работающих в экстремальных условиях (высокие скорости скольжения, большие удельные нагрузки, высокие температуры, вибрация и т. д.). Для работы в таких условиях требуются материалы с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Эффективным решением этой проблемы является научно обоснованный подбор материалов трущихся (комплементарных) пар с необходимым уровнем триботехнических характеристик. Такие свойства можно обеспечить различными методами поверхностного упрочнения, в частности, с помощью получения износостойких борсодержащих покрытий на поверхности деталей. В значительной мере повысить свойства поверхностных слоев позволяет насыщение их одновременно с бором такими элементами, как углерод, азот, алюминий, кремний, фосфор, сера, титан, ванадий, хром, магний, молибден, вольфрам и др. В настоящее время для поверхностного упрочнения используются такие многокомпонентные покрытия, как боросилицирование, борохромирование, алюмоборосилицирование и ряд других [1–5]. Однако широкое внедрение борсодержащих покрытий с высокими эксплуатационными свойствами сдерживается отсутствием систематизированных исследований по достаточно надежной и легко реализуемой технологии их получения.

Анализ способов борирования

В основе классификации разработанных и применяемых в настоящее время процессов борирования лежит агрегатное состояние насыщающей среды при химико-термической обработке (ХТО). В соответствии с этим классификационным признаком можно выделить три основных метода борирования: в твердых, жидких и газообразных средах [6–12] (рис. 1).

© Мікаелян Юлія Олександрівна, науковий співробітник Національної металургійної академії України.

Из основных способов борирования в порошках наиболее перспективными для промышленного использования являются борирование в герметизируемых контейнерах и борирование в защитных средах.

Из жидкостных способов борирования наибольший практический интерес представляют борирование электролизное и жидкостное (безэлектролизное) в расплавах на основе солей или оксидов бора.

Нашло применение и борирование в обмазках (пастах). Различают борирование в условиях скоростного электронагрева, медленного (обычного печного) нагрева и борирование в энерговыделяющих пастах. Наибольшее использование находят первые два способа.

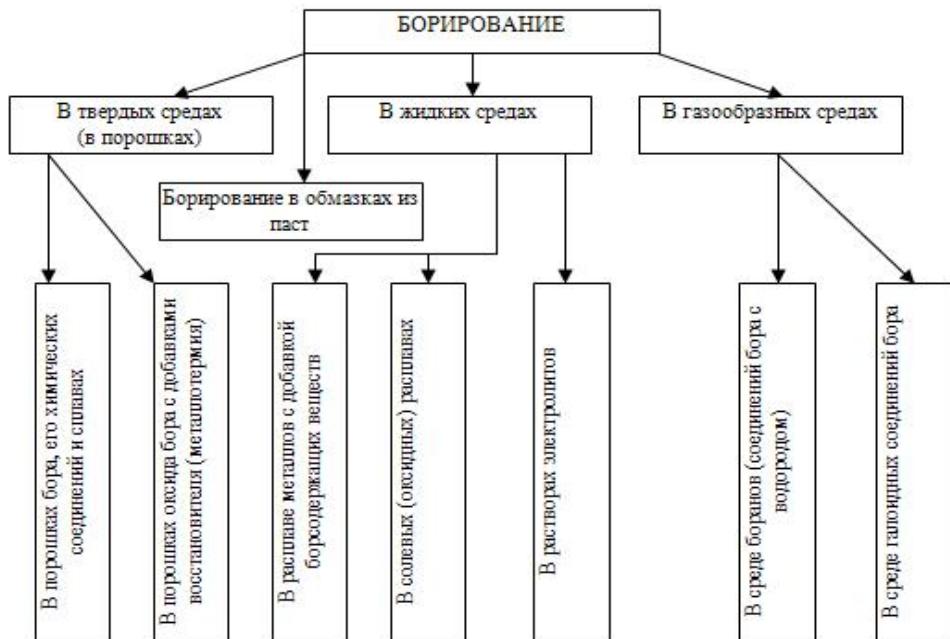


Рис. 1. Классификация способов борирования [7]

Сравнительная оценка способов борирования

В настоящее время не существует метода борирования, который бы по своим технико-экономическим показателям значительно превосходил все остальные. Каждый из методов борирования имеет достоинства и недостатки. Выбор метода должен проводиться с учетом характера обрабатываемых изделий, условий их работы, объема производства и т. д.

При сравнительной оценке существующих методов борирования в первую очередь необходимо учитывать их технологические достоинства и недостатки, производительность (скорость насыщения) и стоимость (экономическую эффективность). Кроме того, необходимо иметь в виду неизбежное различие фазового состава покрытий, а следовательно, и свойств боридных слоев.

С точки зрения технологической простоты наиболее выигрышным является жидкостное борирование. Для проведения этого процесса не требуется специальное оборудование — процесс осуществляется в обычных печах-ваннах. Насыщение проводится в расплавленной буре с добавкой восстановителя: бора, силикоциркония, кремния, силикомарганца, карбида бора, карбида кремния и др.

Однако расплавы, применяемые при жидкостном борировании, как правило, имеют повышенную по сравнению с чистой бурой вязкость, что приводит к заметному уносу расплава с обрабатываемыми деталями. Это один из главных недостатков указанного способа борирования.

Второй нерешенной до конца проблемой жидкостного борирования является необходимость очистки борированных изделий от остатков расплава и их повторное использование. Этому вопросу не уделялось достаточного внимания.

Электролизное борирование нашло более широкое промышленное применение. Оно высокопроизводительно, результаты хорошо воспроизводимы, качество получаемых боридных слоев высокое и т. д. Однако для осуществления этого способа насыщения необходима специальная энергоемкая установка. Насыщающей средой при электролизном борировании обычно является расплавленная бура. Чистая бура более агрессивна по отношению к материалам, из которых изготавливаются тигли, чем расплавы, используемые для жидкостного борирования. Стойкость тиглей может быть повышена применением катодной защиты, но это заметно усложняет и удорожает установку для электролизного борирования. Электролизное борирование может быть рекомендовано в массовом производстве для деталей сравнительно простой конфигурации.

Борирование в порошкообразных смесях получает все большее промышленное применение. Однако это обусловлено не столько достоинствами этой технологии, сколько нерешенными проблемами и технологическими недоработками других методов борирования.

В аппаратурном оформлении процесс насыщения из порошков достаточно прост, но культура производства остается низкой, а трудоемкость высокой.

Насыщению можно подвергать изделия любой конфигурации. Качество боридных слоев, полученных насыщением из порошков (чистота поверхности и сплошность), ниже качества диффузионных слоев, полученных другими методами борирования.

На наш взгляд, наиболее перспективным направлением является разработка промышленной технологии борирования в твердо-жидкой засыпке порошкообразными смесями (синтетическими шлаками) на основе борсодержащих веществ.

В существующем технологическом варианте борирование в порошкообразных смесях можно рекомендовать для упрочнения изделий сложной формы, если они после борирования не подвергаются термической обработке, так как коробление и деформация при этом методе борирования минимальная.

При необходимости упрочнения крупногабаритных изделий или совмещения борирования с термической обработкой целесообразно использование насыщения из паст. Производительность основных способов борирования в первом приближении может быть оценена по скорости формирования боридного слоя при одинаковых условиях насыщения. Скорость формирования боридного слоя при электролизном борировании примерно вдвое больше, чем при жидкостном, и втрое больше скорости насыщения из твердой фазы.

Поскольку бура является дешевым насыщающим веществом, электролизное борирование оказалось не только самым производительным, но и достаточно экономичным способом борирования. Жидкостное борирование в расплаве буры с карбидом бора в этом отношении уступает электролизному. Однако его стоимость можно существенно снизить путем замены (полной или частичной) карбида бора более дешевыми восстановителями. Кроме того, следует иметь в виду возможность интенсификации процесса соответствующим подбором состава расплава и различными механическими и физическими методами, например перемешиванием расплава, воздействием ультразвуковых колебаний и т. д.

Экономическая эффективность порошкового борирования определяется кратностью использования смеси и используемым борсодержащим веществом. Стоимость обработки порошковым методом, как правило, выше, чем жидкостным. В этом отношении особого внимания заслуживает металлотермический способ борирования как наиболее экономичный из всех порошковых способов.

В последнее время разработаны новые методы диффузационного термоциклического борирования поверхности стальных изделий с одновременным введением титана и хрома [13]. Для интенсификации насыщения и пластифицирования диффузационного слоя используют комплексное диффузационное насыщение бором совместно с другими элементами (медь, никель, хром в псевдоожиженном слое) [14].

В то же время все более широкое применение находят способы жидкостного безэлектролизного борирования в синтетических боратных шлаках. Бораты — соли боратных (полиборатных) кислот, из которых наиболее известна бура. К важнейшим боратам относятся: бура, кернит ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), улексит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), инвоит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и калиборит ($\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Тяжелые металлы образуют основные бораты переменного состава вследствие изоморфизма. Большинство двухвалентных металлов образуют с боратами щелочных металлов и аммония двойные бораты ($\text{K}_2\text{CdB}_{12}\text{O}_{20} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Температура плавления боратов от 600 до 1700 °C. Наиболее высокие температуры плавления (1550—1660 °C) у ортоборатов редкоземельных металлов. Бораты получают из водных растворов действием борной кислоты на основания, двойным обменом между растворами солей двухвалентных металлов и буры, действием борной кислоты на низшие бораты.

Жидкостное безэлектролизное борирование в синтетических боратных шлаках наиболее перспективно с точки зрения экономичности и сравнительной простоты, однако широкое применение этого метода в промышленности сдерживается недостаточной изученностью механизма диффузационного насыщения в процессе борирования, совместного влияния нескольких элементов на толщину и свойства получаемого при этом покрытия.

Из-за простоты реализации на промышленных предприятиях и достаточно высококачественных покрытий, не менее перспективным является способ борирования в псевдоожиженном слое или твердо-жидкой присыпке порошками боратных шлаков.

Разработка способов борирования в боратных шлаках

В настоящее время широкое применение нашли синтетические шлаки [15, 16], предназначенные для защиты поверхности стальных изделий при нагреве под закалку и нормализацию на основе борного ангидрида с добавками окислов натрия, калия и лития. Их отличительным преимуществом является то, что они не разлагаются при длительных циклических нагревах, не взаимодействуют в рабочем интервале температур от 780 до 1150 °C с материалом стального тигля, не выделяют коррозионных или токсических паров. В отличие от соляных ванн, шлаковые ванны не реагируют на попадание в них воды. Поверхность деталей при нагреве и выдержке в шлаковых расплавах не окисляется и не обезуглероживается. Расплавы синтетических шлаков хорошо смачивают металл: тонкая пленка шлака защищает поверхность стальных деталей от окисления. Наличие в шлаке окислов натрия, калия и лития обуславливает появление в расплаве щелочных боратов, типа MeBO_2 , Me_3BO_3 , $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и т. д., а их термодиссо-

циация может быть использована для получения на поверхности борированного слоя [17].

В работе были выполнены исследования процессов борирования в специально подготовленных смесях, в которых в качестве источника активного бора были выбраны бура, карбид бора, окись бора и бор аморфный. В качестве активаторов процесса, разжижающих расплавы насыщающих сред и способных образовывать сложные ионные комплексы, ускоряющие и интенсифицирующие образование поверхностных боридных слоев, были опробованы добавки в разных сочетаниях. Наиболее перспективной из исследованных, на наш взгляд, является смесь следующего состава: 25% KBF₄ + 25% B₂O₃ + 25% Na₂CO₃ + 25% Ваморф.

Для установления закономерностей роста боридной зоны в исследуемых шлаках образцы размером 10×10×50 из стали 45 обрабатывали по следующим режимам: выдержка при температурах 850, 900, 950 и 1000 °С в течение 5, 15, 25, 40 и 300 мин. При этом было два варианта получения насыщающей среды: борирование в порошках боратных шлаков и борирование в твердо-жидкой за-сыпке.

Анализ микроструктуры обработанных образцов показал, что поверхностный слой состоит из боридов, образовавшихся в результате реактивной диффузии и подслоя, имеющего структуру распада бористого аустенита (в результате атомной диффузии). В свою очередь, боридный слой состоит из композиции двух боридов Fe–B, содержащий около 16% В весовых или 50% атомных и гемиборид железа 8,89% весовых или 34% атомных (рис. 2). Они ориентированы перпендикулярно поверхности и имеют игольчатую границу раздела FeB–Fe₂B и Fe₂B–перлит.

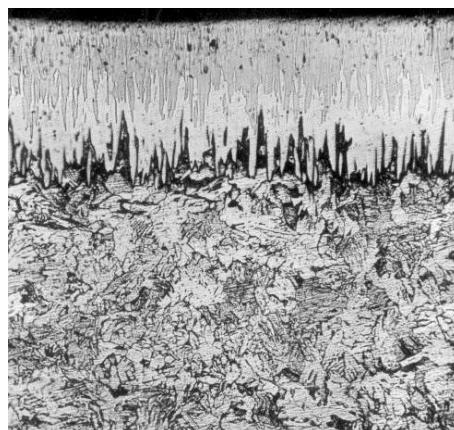


Рис. 2. Микроструктура боридного слоя, содержащего иглы FeB и Fe₂B, ×400.

Максимальная толщина боридного слоя наблюдается после обработки при 1000 °С и составляет 100 мкм.

В качестве показателя эффективности насыщения была выбрана величина боридного слоя, которая оценивалась коэффициентом сплошности $k = l_v/l_k$, — отношением длины боридного участка в сечении шлифа к общей длине отрезка.

Выполненный сравнительный анализ топографии боридных слоев, полученных по различным режимам (табл. 1) показал, что после обработки стали 45 при 860 °С в течение 10 мин. в любом варианте сплошной слой боридов отсутствовал вообще ($k = 0$).

Бориды, сформировавшиеся отдельными группами, во время работы на поверхности скальваются и образуют абразивную среду в месте контакта трущейся пары, что существенно интенсифицирует износ.

Сплошной боридный слой образуется после обработки стали 45 в течение 20 мин. при температуре 860 °C. В этом случае коэффициент сплошности боридного слоя $k = 1$. При этом полуширина слоя смыкания составила 30 мкм. Изучение морфологии боридного слоя, выросшего в исследуемых образцах, позволяет уточнить механизм образования и роста сплошного слоя.

Отдельные "островки" боридов начинают образовываться по границам блоков и зерен. Причем, скорость роста вглубь поверхности значительно превышает скорость роста по двум другим взаимоперпендикулярным направлениям, то есть скорость роста $v_x << v_z$. Поэтому значительное время боридный слой имеет прерывистый характер. Когда же происходит смыкание отдельных боридных участков сплошной слой имеет уже значительную величину.

Установлено, что глубина слоя растет с повышением температуры. Однако, несмотря на более высокие показатели толщины боридного слоя после обработки при 1000 °C, чем при 950 °C, более предпочтительной, на наш взгляд, является именно последняя температура XTO, так как при этом процессы окисления значительно менее интенсивны, и боридный слой отличается более высокой сплошностью и равномерностью.

Таблица 1

Характеристика структуры боридных слоев на поверхности стали 45

№ п/п	860 °C			950 °C		
	τ , мин			τ , мин		
	10	20	30	10	20	30
1	Отсутствие боридов	Отдельные иглы Fe_2B	Слой Fe_2B , появление следов FeB	Отдельные иглы Fe_2B	Слой Fe_2B , появление следов FeB	Сплошной слой Fe_2B , иглы FeB
2	Отдельные иглы Fe_2B	Слой Fe_2B	Слой Fe_2B , иглы FeB	Рядом стоящие иглы Fe_2B , иглы FeB	Слой Fe_2B , рядом стоящие иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , рядом стоящие иглы FeB
3	Отдельные иглы Fe_2B	Рядом стоящие иглы Fe_2B , отдельные иглы FeB	Слой Fe_2B , рядом стоящие иглы FeB	Иглы Fe_2B , иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , слой игл FeB
4	Рядом стоящие иглы Fe_2B	Сплошной слой Fe_2B , отдельные иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , рядом стоящие иглы FeB	Рядом стоящие иглы Fe_2B	Сплошной слой Fe_2B , рядом стоящие иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , слой игл FeB
5	Отсутствие боридов	Иглы Fe_2B	Рядом стоящие иглы Fe_2B	Отдельные иглы Fe_2B	Рядом стоящие иглы Fe_2B , иглы FeB	Сплошной слой Fe_2B , иглы FeB

Анализ микротвердости образцов по глубине показал, что после обработки стали в расплатах разработанных боратных шлаков по исследованным режимам показатели микротвердости структурных составляющих не уступают аналогичным показателям, полученным другими исследователями и справочным значениям, что свидетельствует о достаточно высокой адгезии боридного слоя с матрицей.

Сравнение полученных результатов по насыщению в синтетическом шлаке с известными на сегодняшний день показателями, в частности, показателями жидкостного борирования, показывают несомненное преимущество разрабо-

танного состава как по стойкости полученного боридного слоя, так и по технико-экономическим показателям. Кроме этого, несомненным преимуществом разработанной технологии является простота ее реализации в условиях термических цехов машиностроительных предприятий, не требующей значительных дополнительных капиталовложений и энергозатрат.

Выводы

Анализ современного состояния методов борирования свидетельствует о том, что перспективным способом получения износостойких боридных покрытий на стальных деталях из-за своей простоты и экономичности является безэлектролизное жидкостное борирование в расплавах боратных шлаков в «твердо-жидкой присыпке» или псевдоожженном слое.

Проведенные исследования позволили разработать новый состав насыщающего шлака состава 25% KBF_4 + 25% B_2O_3 + 25% Na_2CO_3 + 25% $B_{\text{аморф.}}$, использование которого при проведении химико-термической обработки позволяет получать достаточно глубокий сплошной борированный слой; при этом общее время обработки, а, следовательно, и энергозатраты сокращаются.

Установлен оптимальный режим химико-термической обработки, включающий борирование при температуре 950 °C в течение 40 мин., который позволяет получить качественный боридный слой на поверхности стальных подложек.

Анализ существующих способов борирования показал, что с точки зрения надежности получения высокопрочных износостойких покрытий стальных деталей и простоты реализации в условиях машиностроительных предприятий, есть безэлектролизное жидкостное борирование в расплавах боратных шлаков в “твердо-жидкой присыпке” или псевдоожженном слое. Разработан новый состав насыщающего шлака и режим химико-термической обработки, включающий борирование при температуре 950 °C в течении 40 мин., который позволяет гарантировано получить достаточно глубокий и сплошной боридный слой на поверхности сталей.

Ключевые слова: борирование, поверхностное упрочнение, синтетические шлаки, боридный слой.

The analysis of existent methods of boronizing showed that from point of reliability of receipt of high-strong wearproof coverages of steel details and simplicity of realization in the conditions of machine-building enterprises, there is no electrolysis liquid boronizing in fusions of boriding slags in “firmly-liquid powder” or fluidized-bed layer. A new composition of satiating slag and mode of chemico-thermal treatment is developed, including boronizing at a temperature 950 °C during 40 min., that allows it is assured to get a deep enough and continuous boron layer on the surface of steels.

Keywords: boronizing, superficial consolidating, synthetic slags, boron layer.

1. *Бородин И. Н.* Упрочнение деталей композиционными покрытиями. – М.: Машиностроение, 1982. – 141 с.
2. *Пермяков В. Г.* Влияние циркония, ванадия и титана на кинетику роста и микротвердость борированного слоя / В. Г. Пермяков и др. // Защитные покрытия на металлах. – 1975. – № 9. – С. 57–61.
3. *Труш И. Х.* Термостойкость борированного слоя железа, легированного ванадием / И. Х. Труш, Б. С. Кирчев, И. Р. Атанасова. – МиТОМ. – 1974, № 10.
4. *Дудко Д. А.* Новые износостойкие наплавочные композиционные сплавы / Д. А. Дудко, В. И. Зеленин, И. В. Нетеса и др. // Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 3–5.
5. *Лоскутов В. Ф.* Многокомпонентные покрытия на сталях / В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, А. В. Бякова, Е. М. Гриненко // Защит. покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1985. – Вып. 19. – С. 46–47.
6. *Ляхович Л. С.* Борирование стали / Л. С. Ляхович, Л. Г. Воронин. – М: Металлургия, 1967. – 119 с.
7. *Лабунец В. Ф.* Износостойкие боридные покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 135 с.
8. *Ворошин Л. Г.* Борирование промышленных сталей и чугунов: справ. пособие. – Мин.: Беларусь, 1981. – 205 с.
9. *Глухов В. П.* Боридные покрытия на железе и сталях. – К.: Наук. думка, 1970. – 208 с.
10. *Носовский И. Г.* Износостойкость детонационных покрытий из легированных порошков при сухом трении скольжения / И. Г. Носовский, В. В. Щепетов, Л. Ф. Котляренко, В. Х. Кадыров // Порошковая металлургия. – 1983. – № 9. – С. 62–65.
11. *Ионная имплантация* / Под ред. Дж. К. Хирвонена. – М.: Металлургия, 1985. – 392 с.
12. *Лашко Н. Ф.* Исследование по жаропрочным сплавам / Н. Ф. Лашко. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 127 с.
13. *Гурьев А. М. и др.* Новые методы диффузационного термоциклического упрочнения поверхности стальных изделий бромом совместно с титаном и хромом / Гурьев А. М. и др. // Усп. совр. естествознания – 2007. – № 10. – С. 3–8.
14. *Баландин Ю. А.* Кинетика борирования инструментальных сталей в виброкипящем слое // Известия Челябинского научного центра, 2003. – Вып. 1 (18).
15. *Фрумин Е. И.* Нагрев стали в синтетических шлаках. – М.: Техника, 1973. – 132 с.
16. *Жлуктенко Е. И.* Применение синтетических шлаков АН-ШТ1, АН-ШТ2 в качестве электролита при электролизном борировании / Е. И. Жлуктенко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – Промінь, 1977, № 4. – С. 35.
17. *Микаэлян Ю. А.* Влияние процессов борирования на структуру и свойства низко- и среднеуглеродистых сталей / Ю. А. Микаэлян, Т. С. Хохлова, И. М. Спиридонова, С. А. Божко // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету ім. М. Остроградського. – № 6/2008, Ч. 1. – С. 55–58.

III. Науково-організаційна діяльність

УДК 330.1

М. И. Блайвас, Л. И. Чернышев, Д. А. Левина

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКИ ИННОВАЦИОННОГО ПРОЕКТА

Наведено механізм отримання державної підтримки в Україні інноваційних розробок.

Ключові слова: інвестиції, трансфер наукових робіт, інноваційний проект.

Введение

Решение вопросов практической реализации научных разработок декларируется как одна из важнейших проблем развития общества. Создание развитой экономики представляется невозможным без использования инновационного потенциала современной науки.

Развитие производственных сил страны непосредственно зависит от использования новых технологий, которые, в свою очередь, являются следствием использования научных разработок в народном хозяйстве.

К сожалению, недостаточное бюджетное финансирование науки не дает возможности обеспечить выполнение научно-исследовательских работ на современном уровне, где требуется наличие дорогостоящего технологического и исследовательского оборудования, материалов и т. п. Все это приводит к простой мысли — наука должна зарабатывать на своё развитие, а развитие науки должно вести к развитию экономики, где и “возникают” необходимые финансовые возможности.

Для реализации инновационного пути развития экономики необходимым является наличие инвестора, чьи материальные ресурсы в конечном счете и должны привести к практическим результатам, то есть к созданию и применению современных технологий.

Инновационная и инвестиционная поддержка осуществляется как из источников, управляемых государством, так и частными инвесторами.

В данной работе мы остановимся на существующем в настоящее время в Украине механизме получения инвестиционных средств с участием государства. Полагаем, что такое знание является необходимым для тех ученых и специалистов, которые работают в исследовательских организациях (академических, отраслевых, высших учебных заведениях).

Отметим, что в тексте авторы приводят ссылки на действующее украинское законодательство, что является некоторой методической поддержкой читателю.

Как известно, результаты фундаментальных научных исследований, становятся товаром тогда, когда, пройдя этап прикладных исследований, превращаются в востребованный на рынке, материализованный инновационный продукт. Прикладные исследования практически направлены на создание новых изделий или совершенствования существующих, а также на разработку способов (технологий) их производства.

Организация прикладных исследований, опытно-конструкторских работ, в совокупности с маркетинговыми исследованиями рынка, организацией финансирования и внедрения инноваций в производство, раскрывают сущность особого вида деятельности, известной в рыночно-развитых странах, как инжиниринг.

В настоящее время, существует огромное количество определений понятия “инновация”, а также иных понятий, связанных с инновационной инфраструктурой. Мы будем ориентироваться на те определения, и положения которые зафиксированы в “Законе Украины об инновационной деятельности” от 4 июля 2002 г, № 40-IV, с дополнениями и изменениями. В соответствии с упомянутым Законом, понятия, термины, определяются как:

инновации — вновь созданные (примененные) и (или) усовершенствованные конкурентоспособные технологии, продукция или услуги, а также организационно-технические решения производственного, административного, коммерческого или иного характера, существенно улучшающие структуру и качество производства и (или) социальной сферы;

инновационная деятельность — деятельность, направленная на использование и коммерциализацию результатов научных исследований и разработок и обусловливающая выпуск на рынок новых конкурентоспособных товаров и услуг;

инновационная продукция — новые конкурентоспособные товары или услуги, соответствующие требованиям, установленным настоящим Законом;

инновационный проект — комплект документов, определяющий процедуру и комплекс всех необходимых мер (в том числе инвестиционных) по созданию и реализации инновационного продукта и (или) инновационной продукции;

приоритетный инновационный проект — инновационный проект, относящийся к одному из приоритетных направлений инновационной деятельности, утвержденных Верховной Радой Украины;

инновационное предприятие (инновационный центр, технопарк, технополис, инновационный бизнес-инкубатор и т. п.) — предприятие (объединение предприятий), разрабатывающее, производящее и реализующее инновационные продукты и (или) продукцию или услуги, объем которых в денежном измерении превышает 70% его общего объема продукции и (или) услуг;

инновационная инфраструктура — совокупность предприятий, организаций, учреждений, их объединений, ассоциаций любой формы собственности, оказывающих услуги по обеспечению инновационной деятельности (финансовые, консалтинговые, маркетинговые, информационно-коммуникативные, юридические, образовательные и т.п.).

Основным объектом инновационной деятельности является инновационный проект. Он формируется из трех таких основных составляющих: инновационное предложение, исполнитель проекта и источник финансирования проекта. Основной и первоочередной частью инновационного проекта, определяющей его “лицо”, является качественно, методически правильно разработанное технико-экономическое обоснование (ТЭО) инновационного про-

екта. В последующем для него подбирается или вновь создается исполнитель и финансирование. После объединения этих трех составляющих, инновационное предложение превращается в инновационный проект. Отсюда следует вывод, что для успешной организации деятельности по инновационному развитию необходимо особое внимание уделить разработке инновационных предложений.

Одним из важнейших элементов инновационного механизма, обеспечивающим эффективность управления и, в конечном счете, успех инновационной деятельности, является финансирование. Различают две формы финансирования инноваций — прямое и косвенное. Первое состоит из непосредственных прямых источников, второе — из косвенных. Государство участвует в финансировании инноваций как в первой (бюджетные средства), так и во второй (налоговые льготы и скидки, налоговые кредиты, кредитные льготы, лизинг специального научного оборудования, таможенные льготы, амортизационные льготы) формах.

Выделяя средства из бюджета, государство получает реальную возможность ускорять инновационные процессы, ориентировать их в нужном направлении и способствовать общему повышению эффективности использования ресурсов, формированию инновационного климата. Основной контроль над реализацией национальных приоритетов инновационного развития возложен на Государственный комитет Украины по вопросам научно-технического, инновационного и информатизационного развития, к целям и задачам которого относятся:

- участие в формировании и обеспечении государственной политики в сфере научной, научно-технической и инновационной деятельности и интеллектуальной собственности;
- обеспечение развития, научного и научно-технического потенциала страны;
- определение перспектив и приоритетных направлений развития в сфере научной, научно-технической, инновационной деятельности и интеллектуальной собственности;
- содействие функционированию национальной системы научно-технической информации;
- обеспечение интеграции отечественной науки в мировую систему с сохранением национальных интересов.

В процессе государственного контроля над инновационной деятельностью участвуют Украинская государственная инновационная компания и Государственное агентство Украины по инвестициям и инновациям.

Украинская государственная инновационная компания была создана в 2000 г., в функции которой входят:

- разработка новых инновационных и инвестиционных проектов, направленных на обеспечение развития экономии;
- финансирование инновационных и инвестиционных проектов за счет средств государственного бюджета;
- сопровождение инновационных и инвестиционных проектов, осуществление контроля над их выполнением и использованием средств;
- финансирование за счет собственных и привлеченных средств;
- привлечение средств, в т. ч. зарубежных, для финансирования научно-технических и маркетинговых исследований, конструкторско-технологических и др. проектных работ;

- обеспечение возврата инновационных займов, а также обеспечение управления другими долговыми обязательствами.

Хотя компания не осуществляет формирование государственной инновационной политики, она все же является одним из ключевых элементов механизма, обеспечивающего государственное финансирование инновационной деятельности.

В 2006 г. создано Государственное агентство Украины по инвестициям и инновациям, работа которого, координируется непосредственно Кабинетом Министров Украины. В задачи агентства входят:

- участие в формировании и реализации государственной инвестиционной и инновационной политики;
- координация работы центральных органов исполнительной власти в сфере инвестиционной и инновационной деятельности;

Исходя из этих задач, агентство подготавливает и предоставляет Кабинету Министров Украины предложения по формированию государственной инновационной и инвестиционной политики, информацию о приоритетных направлениях государственных инновационных программ и необходимых объемах финансирования. В то же время в функции агентства не входит финансирование каких-либо проектов, как за счет средств государственного бюджета, так и за счет привлекаемых средств.

Основной возможностью государственного финансирования инновационной деятельности является определение порядка, по которому финансовая поддержка осуществляется путем удешевления долгосрочных банковских кредитов, так как зачастую из всех возможных источников финансирования для предприятия наиболее доступным оказываются кредиты коммерческих банков. Ежегодно на конкурсной основе выбираются предприятия, чья инновационная деятельность ведется в приоритетном для государства направлении. Победителям частично компенсируется процентная комиссия по привлеченным кредитам, то есть сам кредит для предприятия становится дешевле. Этим государство не столько стимулирует предприятие в приоритетных для страны направлениях научной деятельности, но и обеспечивает развитие рынка банковского кредитования.

Негативным является слишком большое количество взаимодействующих организаций:

Государственный комитет Украины по вопросам научно-технического, инновационного и информатизационного развития определяет перечень предприятий, имеющих стратегическое значение и участвующих в конкурсе, далее в принятии решения участвуют Министерство экономики, Министерство финансов и Национальный банк Украины; отметим, что выплату компенсации коммерческим банкам, предоставившим кредит, осуществляет Государственное казначейство.

Кроме финансово-кредитных инструментов, государственные институты, регулирующие инновационную деятельность, могут использовать целевое государственное финансирование инновационных проектов, чья успешная реализация может стать ключевым элементом научно-технического потенциала страны. В Украине ежегодно определяется перечень инновационных проектов предприятий, имеющих стратегическое значение для экономики, финансирование которых осуществляется государством, в частности, за счет средств, полученных от приватизации государственного имущества.

Перечень финансируемых стратегически важных для государства проектов определяется ежегодно, с разбивкой, как правило, на следующие основные категории:

- проблемы демографической политики, развитие людского потенциала и формирование гражданского общества;
- сохранения окружающей среды;
- новые биотехнологии, диагностика и методы лечения распространенных заболеваний;
- новые компьютерные средства и технологии информатизации общества;
- новые технологии и ресурсосберегающие технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе;
- новое сырье и материалы.

Средства государственного бюджета весьма ограничены и идут, в основном, на поддержку фундаментальных исследований научных учреждений, но у предприятий тоже есть возможность осуществлять инновационные проекты за счет государственных средств. Например, за счет средств специального фонда государственного бюджета Украины обеспечивается предоставление средств в размере 70% от общей стоимости инновационного проекта, остальные 30% предприятие финансирует за счет собственных средств. Денежные средства предоставляются на срок до семи лет. Для предприятий, которые регистрируют свои инновационные проекты в предусмотренном законодательством порядке, в качестве стимулирования предусмотрены налоговые льготы, а так же часть импортируемых товаров, сырья и оборудования освобождается от таможенных пошлин. Обеспечением возвратности средств может служить залог, банковская гарантия, договор страхования либо договор поручительства. Основными критериями для выбора финансируемого проекта служат его эффективность, обеспечение увеличения объемов экспорта и снижение объемов импорта, создание на предприятии дополнительных рабочих мест.

Важным элементом процесса получения инвестиционных ресурсов нуждающимся в финансовой поддержке является разработка ТЭО. К сожалению, в настоящее время считается, что эта работа должна выполняться безвозмездно и неизвестно кем. В то же время, она, как правило, может быть достаточно трудоемкой и требовать привлечения целого ряда специалистов - экспертов различного профиля, а у авторов (инициаторов) инновационных предложений в подавляющем большинстве случаев нет средств на оплату этой работы.

Фактором, существенно затрудняющим инвестиционное финансирование, является и достаточно сложная и несколько противоречивая нормативная база, регулирующая инновационную деятельность в Украине. Мы приводим лишь перечень нормативных актов без их анализа.

- “Закон Украины об инновационной деятельности” от 4 июля 2002 года, № 40-IV, с дополнениями и изменениями;
- “Закон Украины об инвестиционной деятельности” от 18 сентября 1991 года, № 47, с дополнениями и изменениями;
- “Закон Украины о научной и научно-технической деятельности” от 13 декабря 1991 года, № 12, с дополнениями и изменениями;
- “Закон Украины о научной и научно-технической экспертизе” от 10 февраля 1995 года, № 9, с дополнениями и изменениями;
- “Закон Украины о государственном регулировании деятельности в сфере трансфера технологий” 2006 года, № 45, с дополнениями и изменениями;

- Постановление Кабинета министров Украины от 17.09.2003 г., № 1474, “Об утверждении Порядка государственной регистрации инновационных проектов, и ведения Государственного реестра инновационных проектов”;
- Постановление Кабинета министров Украины от 10.10.1995 г., № 796, “Об утверждении Положения о государственной научной и научно-технической программе”, ежегодно обновляемое;
- Приказ Министерства образования и науки от 23.11.2007 г., № 1032, “Относительно утверждения формы заявления о рассмотрении инновационного проекта и формы инновационного проекта”;
- Приказ Государственного агентства Украины по инвестициям и инновациям от 16.11.2006 г., № 34, “Об утверждении Порядка конкурсного отбора инновационных проектов для их финансовой поддержки”;
- Договор о сотрудничестве между Министерством образования и науки Украины и Национальной академией наук Украины.

На рис. 1 дана схема и порядок действий по реализации первого этапа финансирования инновационных проектов за счет средств государственного бюджета, либо привлеченных с участием государства средств, в т. ч. зарубежных инвесторов.

Целью этого этапа является создание ТЭО инновационного проекта (3). Реализация упомянутой цели предполагает получение официального статуса инновационного продукта в соответствии с “Законом Украины об инновационной деятельности” от 4 июля 2002 г., № 40-IV, с дополнениями и изменениями, в Государственном комитете Украины по вопросам научно-технического, инновационного и информатизационного развития (ГКУ НТИР).

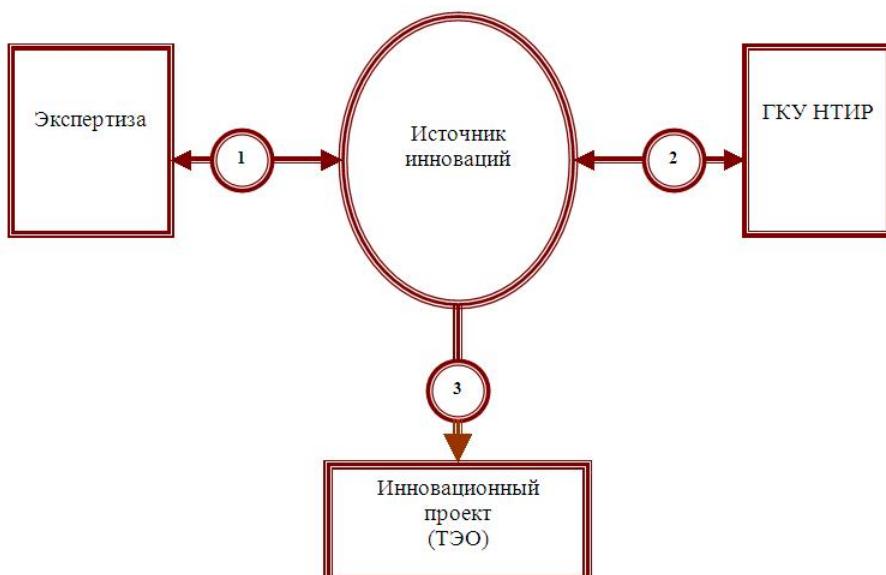


Рис. 1. Схема и порядок действий по реализации первого этапа финансирования инновационных проектов за счет средств госбюджета. Цифрами 1, 2, 3 показана последовательность действий

На рис. 2 дана схема и порядок действий по реализации второго этапа финансирования инновационных проектов.

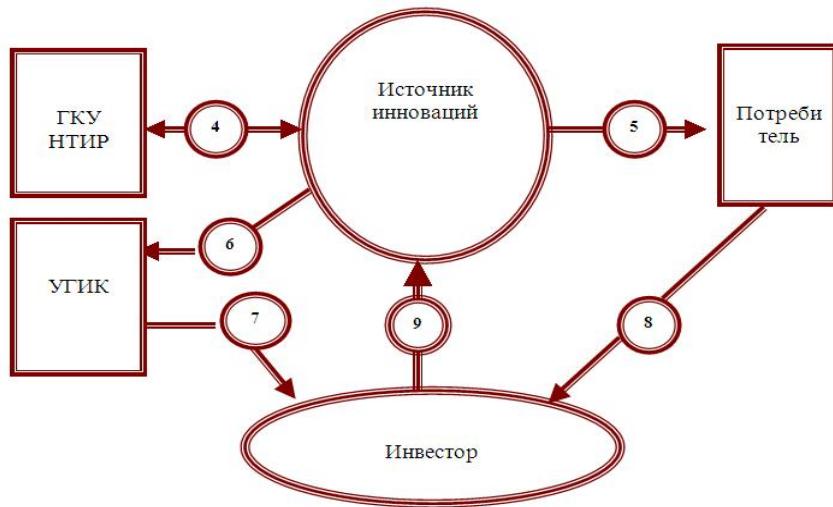


Рис. 2. Схема и порядок действий по реализации второго этапа финансирования инновационных проектов в Украине. Цифрами 4–8 указана последовательность действий

Реализация упомянутой цели предполагает:

- подача ТЭО в Государственный комитет Украины по вопросам научно-технического, инновационного и информатизационного развития (ГКУ НТИР) с целью получения государственной регистрации инновационного проекта и внесения его в Государственный реестр инновационных проектов (4);
- подача ТЭО потенциальному Потребителю инновационного продукта с целью получения гарантий обеспечения возврата инновационного займа в установленном порядке (5);
- передача зарегистрированного по п. 5 инновационного проекта в Украинскую государственную инновационную компанию (УТИК) с целью обеспечения финансирования за счет средств государственного бюджета, либо привлеченных с участием государства средств, в т. ч. зарубежных инвесторов (6, 7);
- обеспечение инвестору гарантий возврата инновационного займа в установленном порядке (8);
- получение источником инноваций инвестиционных средств (9).

Приведен механизм получения государственной поддержки в Украине инновационных проектов.

Ключевые слова: инвестиции, трансфер научных разработок, инновационный проект.

It is presented mechanism for obtaining state support of innovation projects in Ukraine.

Keywords: investments, transfer of scientific projects, innovation project.

IV. Визначні події

ВІКТОР ІВАНОВИЧ ТРЕФІЛОВ
(1930 – 2001)

Виктор Иванович Трефилов родился 6 августа 1930 года в г. Баку, ныне — Республика Азербайджан. В 1947 году окончил среднюю школу с золотой медалью, после чего выбрал специальность инженера-металлурга, инженера по термической обработке металлов. Студенческие годы Виктора Ивановича прошли в Киевском политехническом институте с завидной результативностью: отличник, Сталинский стипендият, член комитета комсомола КПИ, председатель студенческого научно-технического общества. По окончании КПИ В. И. Трефилов получил диплом с отличием.

Отличные способности и огромная работоспособность Виктора Ивановича были замечены людьми, создавшими советскую науку тех лет. Для В. И. Трефилова это был, прежде всего, ректор КПИ Виталий Никифорович Гридинев. Он настоял, чтобы талантливого студента направили в аспирантуру, руководил его исследованиями, а после досрочной защиты диссертации пригласил к себе для научной работы в Институте металлофизики, директором которого он стал к этому времени.

В. Н. Гридинев и В. И. Трефилов — замечательный пример учителя и ученика. Виктор Иванович вначале следовал важной и обширной тематике своего учителя, но быстро сформировал свое направление: физика прочности и пластичности с самым трудным уклоном — жаропрочные и тугоплавкие металлы и сплавы.

В 1962 году он стал заместителем директора по научной работе Института металлофизики. В эти годы В. И. Трефилов создал коллектив, костяк которого сотрудничал с ним в течение всей его научной деятельности. В 1965 году в Физико-техническом институте низких температур (ФТИНТ, г. Харьков) он защитил докторскую диссертацию.

В. И. Трефилов становится известным в стране человеком, его избирают в советские и партийные органы. Научная и организационная деятельность В. И. Трефилова, его неординарность, энергия и активность привлекли к нему внимание как руководства Академии, так и директора Института проблем материаловедения (ИПМ) академика И.Н. Францевича, который выдвинул Виктора Ивановича в качестве своего преемника на посту директора. С 1973 по 2001 г. В. И. Трефилов — бессменный директор ИПМ.

В эти годы ИПМ АН Украины стал головной организацией по порошковой металлургии, а В. И. Трефилов избран председателем научно-технического совета по вопросам порошковой металлургии при Государственном комитете по науке и технике СССР. Лидерство было завоевано успешными масштабными научными и прикладными работами института. Под руководством Виктора Ивановича институт создавал порошковую металлургию (заводы и цеха) в СССР. Он был одним из первых Генеральных директоров (1986 г.) межотраслевых научно-технических комплексов — МНТК “Порошковая металлургия”.

В 1974 году его избирают академиком и вице-президентом АН УССР, председателем секции “Физико-технические и математические науки” Президиума АН Украины. В течение почти двадцати лет это был необычный вице-президент, рабочий день которого продолжался почти до 10–11 часов вечера в Президиуме академии после полной дневной загрузки в ИПМ. В его приемной всегда были люди, надеявшиеся получить внимание и поддержку. И они ее находили, если за душой визитера было дело, научная или технологическая идея, достойные внимания.

В 1987 году Академия наук СССР избрала В. И. Трефилова своим действительным членом по специальности “Металлургия и порошковая металлургия”.

Любимым делом Виктора Ивановича всегда оставалась наука. Его внимание привлекали задачи получения необычных свойств или их сочетания, требующих создания экстремальных структурных состояний. “Вязкая” керамика, большие пластические деформации, предельно деформированные материалы, в том числе такие трудные как хром и бериллий, материалы с большой удельной прочностью, пористые материалы с прочностью, не уступающие компактным материалам (нанопористые материалы), гидриды, с содержанием водорода выше стехиометрического, алмазы взрывного синтеза и взрывное компактирование алмаза и алмазоподобных веществ, аккумуляторы и конденсаторы на основе интеркалированных кристаллов необычно высокой емкости, новые классы композитов на базе жаропрочных эвтектических сплавов титана, полиматричные композиты, композиты с использование базальтовых волокон, квазикристаллы, материалы для космических аппаратов и авиации, комбинированной брони со слоями из высокопористой керамики, высокоэффективные инструментальные материалы — вот далеко неполный перечень научных интересов Виктора Ивановича последних лет.

Активная жизненная позиция В. И. Трефилова привлекала его внимание к глобальным экологическим, энергетическим и другим важным проблемам страны. В первые годы Чернобыльской трагедии он был председателем оперативной комиссии Президиума АН УССР по вопросам, связанным с аварией на ЧАЭС. Повседневная активная работа этой комиссии во многом способствовала принятию непростых и оптимальных решений по ликвидации последствий аварии.

Его необычайная результативность, умение работать с людьми из самых различных сфер привлекали к нему внимание и были оценены как научной общественностью, так и государством. Его разработки удостоены премии НТО “Машпром” СССР им. Д.К. Чернова (1973), премии Совета Министров СССР (1981), премии имени Е.О. Патона АН УССР (1987), Государственной премии СССР (1988), Государственных премий Украины (1974, 1999), ему присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки и техники Украины” (1994), он награжден девятью правительственные наградами. В 1993 году Виктор Иванович был удостоен почетного звания Лауреата Международной Планзеевской медали (Ренте, Австрия) за достижения в области физики твердого тела и порошковой металлургии.

В последние годы он уделял много внимания экономическим проблемам, в частности проблемам инвестиций в наукоемкие производства, привлечению капиталов из-за рубежа, охране интеллектуальной собственности отечественных разработчиков. Его яркая публистика взывала к принятию решений на самом высоком уровне для эффективного решения проблем нашей страны.

Но времени у него оставалось мало — 14 апреля 2001 года Виктора Ивановича Трефилова не стало.

УДК 620.22:001.5(09)

А. В. Маткова, С. М. Матвійчук

ІВАН ФЕЩЕНКО-ЧОПІВСЬКИЙ: ВЧЕНИЙ І ПАТРІОТ

Іван Фещенко-Чопівський: ученый и патріот. В статье исследовано все этапы жизни и творчества украинского ученого, имя которого было малоизвестно на Украине — Ивана Фещенка-Чопівского, наведен список главных работ, показан его большой вклад в отрасли металловедения, экономической географии, промышленности и сельского хозяйства, транспорта, торговли, финансов и кредита, поданы данные о мероприятиях для увековечения его памяти.

Ключевые слова: Фещенко-Чопівський, ученый, металловедение.

Через багато десятиліть з забуття повертається безліч імен звітняжців національної культури, які робили все для процвітання своєї країни — України, але визнання і слава до них прийшла тільки після їх смерті. Поряд з іменами І. Огієнка, М. С. Грушевського, О. Ольжича повернулося до рідної домівки ще одне ім'я її видатного сина — Івана Адріяновича Фещенка-Чопівського.

І. А. Фещенко-Чопівський (1884–1952) — визначний металознавець і громадський діяч України, родом із містечка Чуднова неподалік від Житомира. У Чуднові Іван закінчив двокласну народну школу, а у 1893 році поступив у підготовчий клас Першої Житомирської класичної гімназії. 28 лютого 1901 року помирає батько, то ж, щоб матеріально підтримати маті та молодшу сестру — ученицю Маріїнської гімназії, — Іван став підробляти репетиторством. Цим заробітком він оплачував своє навчання. По закінченні у 1903 р. Житомирської гімназії і в 1908 р., виконавши дипломну роботу з термічної обробки та дипломний проект мартенівської фабрики в Київській політехніці, Іван Фещенко-Чопівський стажувався на заводах України і за кордоном. У 1909 р. отримав посаду старшого асистента при кафедрі металургії.

У 1910 р. І. А. Фещенко-Чопівський відвідав Міжнародну виставку в Брюсселі, Міжнародний конгрес з металургії в Дюссельдорфі, Лондон, Шеффілд і через Львів повернувся до Києва. Наукові відрядження до Бельгії, Німеччини й Англії стали визначними у його науковій кар'єрі. На Всеросійському з'їзді металургів у Петербурзі в 1911 р. молодий вчений робить доповідь, яка привернула увагу фахових і урядових кіл [1]. Його наукові інтереси, пов'язані з цементацією заліза, в майбутньому приносять Фещенку-Чопівському міжнародне визнання. Зацікавлений металургійною справою, він мріяв про власний внесок в економічне процвітання України.

У 1913 р. за кошти Міністерства Промислу і Торгівлі його відправляють в Німеччину на дворічне стажування в лабораторії відомих металографа Обергофера та металурга проф. Сімерсбаха. Початок війни 1914 р. перервав його стажування. У вири революційних перетворень Фещенко-Чопівський став членом Українського уряду, очолюваного М. Грушевським. У Центральній Раді і Директорії у 1918 р. обіймав посади міністра промисловості й торгівлі УНР [2]. Він рішуче виступає проти спроби уряду України порозумітися з Керенським та українською фракцією більшовиків. На форумі Малої Ради вимагає конкретних протидій, що привело 22 січня 1918 року до проголошення Четвертого Універсалу і означало проголошення

незалежної Української Народної Республіки. У 1919 р. Іван Адріянович — міністр народного господарства, заступник прем'єр-міністра УНР.

І. А. Фещенко-Чопівський у серпні 1919 р. писав: “Будується Українська Держава!.. Про що країні сини України лише мріяли, як про далеку далечінь, так про безплотну мрію, — нині твориться на наших очах. Чоловік своєю волею, своїм переконанням впливає на конечний результат подій часу. А для цього потрібно чоловіку розбиратися в тому, що діється навколо нього, а головне стояти на міцному ґрунті. Цей ґрунт — самопізнання, самовизначення, самоопреділення. Україну міцну, сильну, вічну збудують лише українці! Всякий інший шлях в конечному результаті приведе до чогось іншого. Крива культурного самовизначення українського народу йде не по прямій лінії..., але вона прийде до певної точки і до певного кінця, бо вона — ідея української державності — життєва, вона має ґрунт, вона сама є життя!” [3].

У 1920 р. Іван Адріянович стає головою Української економічної комісії, дипломатом УНР в Румунії, який відповідає за забезпечення матеріальних потреб армії Директорії. У 1921 р. очолював створену Петлюрою Раду Республіки, яка діяла до 1922 року [4]. У цей же час виходить у світ книга (перша україномовна двотомна “Економічна географія для середніх шкіл”), присвячена його вчителю — Михайлу Сергійовичу Грушевському. І сьогодні залишаються актуальними слова вченого, написані у передмові економічної географії нашої держави: “Природа щедро наділила Україну своїми дарунками. Україна має родючий ґрунт. Підсоння сприятливе для багатьох сільськогосподарських культур і для всякого промислу. В надрах України заховані численні мінеральні багатства, найпотрібніші для культурного життя людини. Україна має в своїх межах природні історичні шляхи, які сприяли встановленню і розвиткові торговельних взаємовідносин з іншими народами, а разом з тим, народ український з давніх-давен виявив великий хист до дальнішого економічного розвитку, до поступу і засвоєння вищої культури. Але, не дивлячись на вікову славу про українські “молочні річки” та “хлібні береги”, — сучасний культурний рівень нашого народу надто низький. Природа поставила Україну в такі умови, що вона мусила б бути однією з найбагатших країн світу, а в дійсності — вона є однією з найбідніших країн! І тільки один засіб є оздоровленням нашої економічної політики і для зміцнення нашого народного господарства. Цей засіб — це поліпшення працездатності населення, підвищення корисного коефіцієнта його праці. А коли це буде досягнуто, то знайдуться гроші і золото, прийдуть самі собою і всі інші ознаки висококультурного життя. Тому-то — мерцій до праці!..”

Після 220 днів діяльності Ради закінчився важливий державотворчий етап у житті Фещенка-Чопівського і починається його наукова діяльність. Як і більшість українських політичних діячів того часу, він опиняється в еміграції, з 1922 року Фещенко-Чопівський — старший асистент кафедри металознавства Варшавської політехніки [5]. У цьому ж році на запрошення ректора Гірничо-металургійної Академії в Кракові засновує кафедру металографії і загальної металургії та займає посаду завідувача і професора цієї кафедри. Активно включався І. Фещенко-Чопівський в громадське життя Кракова, в місцевій “Просвіті” виступав з доповідями національно-патріотичного спрямування. Для молодих техніків започаткував “Свято української техніки”, яке в 30-х роках відбувалося щорічно в день опікунки гірників Святої Варвари. У період так званої “українізації Радянської України” відновив зв'язки з давніми колегами рідної Київської політехніки, харківським “Науково-технічним Вісником”. Зустрічався з харківською делегацією на II з'їзді українських інженерів у Львові (1926 р.). Мав бажання співпрацювати з ученими дніпропетровського журналу “Досягнення металургії в СРСР та за кордоном”, але редакція не була готова до публікацій українською мовою, а на переклад російською автор не погоджувався.

У 1927 р. захищає дисертацію на ступінь доктора наук “Про цементацію бором і берилієм заліза, нікелю і кобальту та деяких спеціальних сталей”, роботу над якою розпочав у Київській політехніці; у 1931 — дисертацію “Бляхи парових котлів” на ступінь доктора наук. З 1928 р. був також науковим дорадником, керівником дослідницької лабораторії металургійного заводу “Байльдон” у Катовицях. Від 1933 р. член-кореспондент польської Академії технічних наук. Був дійсним членом Наукового Товариства ім. Шевченка, Товариств металургів і механіків Польщі, металургів Німеччини [6]. І. Фещенко-Чопівський, як справжній патріот своєї країни завжди переживав, що плоди його праці збирає не українська, а польська наука, тому свої наукові праці підписував завжди українським “Іван”, а не “Ян”, що багатьма в Польщі сприймалося негативно, як прояв українського націоналізму.

Мріючи повернутися остаточно в Україну, у 1937 р. придбав маєток Юркове на Крем'янеччині, який захоплено облаштовував, та каменицю у Львові, в якій родині мешкати не вдалося, тому що почалася війна. В роки німецької окупації Польщі наукова діяльність вченого практично припинилась. Друзі і родичі умовляють вирушити в нову еміграцію, на що вчений відповів: “Починати все ж від нуля не вспію”. Подальші події розгорталися трагічно.

“На початку 1945 р., коли Червона армія ввійшла до Катовиць, — згадує донька вченого Ірина Чопівська-Богун, — професора забрали до штабу генерала Конєва на “інтимні розмови”. Спочатку, зважаючи на похилий вік, відпустили, але в березні озброєні конвоїри вивели батька з помешкання і кудись повели. Через місяць до помешкання Чопівських прийшли два радянські офіцери СМЕРШу — розпитати господаря про його роботу „під німцями”. А вже 14 березня до їхнього під’їзду під’їхав чорний „газик”, щоб назавжди забрати Івана Адріановича від дружини та доньки... За кілька днів по арешті Фещенко опинився в Києві, у Лук’янівській в’язниці. Одразу почалися допити, між якими Івана Адріановича та інших ув’язнених виводили на роботу — розбирати завали на зруйнованому Хрестатику. Дружина і донька дізналися про місцепробування батька тільки у вересні сорок п’ятого, коли від нього надійшла друга листівка: “Вирок — 15 років заслання: Карело-Фінська РСР, Сортавальський район, м. Вяртсиля, п/я 4/5. Значить, один із таборів “Біломорстроя” [7]. Так у 1945 році його заарештували та відправили до Києва й посадили у Лук’янівську в’язницю, засудили до 15 років заслання.

Але і там, у таборі Вяртсиля, І. Фещенко-Чопівський працював за своїм фахом: офіційно — лаборантом, неофіційно — головним консультантом по налагодженню роботи металургійного заводу. Тяжко хворий і виснажений, морально підтримував і навчав молодих українських в’язнів сумління. Сивочолий Іван Адріанович мав незаперечний авторитет. У нього просили поради, як у батька. І як рідні людині намагалися полегшити умови існування: принести ліки, дістати цукру або печива.

Наприкінці 1949 р. політичних в’язнів почали відокремлювати від “побутових” та збирати у режимні спецтабори. І. Чопівського відправили до міста Інта. Там у табірній лікарні ним опікувалися ув’язнені лікарі Семен Марчук та Ростислав Матешук. Завдяки їхнім зусиллям Іван Адріанович вижив, і навіть став зводитися на ноги. Але повернути йому працездатність було вже неможливо. “З’їдає цинга, смерть є неминуча і буде затяжна й трудна!”, — писав Фещенко-Чопівський своїм рідним і на початку 1950 р. його у тяжкому фізичному стані скерували до інвалідного табору в селище Абезь. Там він мужньо й гідно 2 вересня 1952 року на 78 році завершив життя, зберігаючи до останку палку любов до рідного краю — України, залишившися її вірним і відданим сином [8]. Ім’я Івана Фещенко-Чопівського належить до тих імен, якими Україна мала б гордитися, бо він мріяв про незалежну, процвітаючу країну — Україну, вірив у краще життя своїх співвітчизників.

Наукові праці Івана Адріяновича Фещенко-Чопівського є безцінним скарбом для майбутніх поколінь, він є автором понад 140 наукових праць, у тому числі 23 монографій, опублікованих не тільки українською та російською мовами, а й німецькою, англійською, польською. Зокрема він написав: "Економічні нариси: природні багатства та велика промисловість України" (1917), "Природні багатства України: Мінеральні багатства та велика промисловість України" (1918), "Природні багатства України: Сільське господарство та сільськогосподарська промисловість" (1919), "Економічна географія України для середніх шкіл" (1922), "Цукрова промисловість України" (1922), "Проблема палива і транспорту на Україні" (1922). Ці праці — важливе джерело для дослідження еволюції економічного потенціалу України у ХХ та ХІ століттях. Але найважливіший науковий доробок — тритомна монографія "Металознавство", яка мала б бути "настільною книгою всякого інженера". Він зробив певний внесок у побудову діаграм стану залізо-углець з урахуванням домішок фосфору, кисню, силіцію та стануму, дослідив процеси поверхневого зміцнення легованих сталей, їх магнітні характеристики. Проводив також дослідження в галузі фізичної хімії. Створив методологію побудови подвійних та потрійних діаграм стану, розробив принцип системного підходу для теоретичного аналізу рівнянь хімічної термодинаміки, розробив концепцію поєднання пластиичної деформації з термічною обробкою металів.

На превеликий жаль досягнення та визнання Фещенка-Чопівського відбулося тільки після його смерті. Так 12 вересня 1992 року, через багато років в місті юності Івана Адріяновича відбулися урочистості, пов'язані з увічненням його пам'яті. До Житомира з'їхалися декілька поколінь нащадків І. А. Фещенка-Чопівського. З Польщі — дочка Ірина з чоловіком Іллею, з далекої Америки — невістка Софія, онуки Юрко та Лілія, правнучка Ляля. Родина Фещенків-Чопівських взяла участь в урочистому відкритті пам'ятної анатоційної дошки на будинку № 2 по вулиці Фещенка-Чопівського (так рішенням міськвионкому названо колишню вулицю Паризької комуни, на якій гімназистом жив Іван Адріянович). Але найбільш хвилюючою була зустріч сімейства біля пам'ятника Адріяна Андрійовича — батька Івана Фещенка-Чопівського на Смолянському цвинтарі в Житомирі. Побували Фещенки-Чопівські й у Чуднівському районі — в селі Волосівці, де народилася маті Івана Адріяновича — Марія Михайлівна Янчинська. У Михайлівському соборі в Житомирі у присутності нащадків було відправлено панаходу по Івану Адріяновичу Фещенку-Чопівському.

27–28.09.2002 р. у Львові відбулася міжнародна громадсько-наукова конференція "Іван Фещенко-Чопівський — видатна постать в історії науки та українського державотворення", до якої Львівські товариства НТШ (голова Олег Романів) і "Пошук" підготували виставку фотоматеріалів, наукових праць та публікацій про його життя і діяльність, відеоматеріал про увічнення його пам'яті. Встановлені меморіальні дошки у Львівській політехніці та на власному будинку по вул. Квітки-Основ'яненка, 36. В урочистостях брали участь два старші внуки ученого.

26.10.2002 р. відбулося урочисте відкриття меморіальної дошки творцю польської металургійної наукової школи професору І. Фещенко-Чопівському в Krakівській Гірничо-гутничій Академії. За активну громадську діяльність Генеральний консул України вручив Ірині Богун у Катовицях грамоту від міністра закордонних справ України А. Зленка. Матеріали про І. Фещенка-Чопівського збирають і досліджують також Крем'янецька "Просвіта" й учні з ліцею на Тернопільщині (керівник Лілія Слідзінська), письменник Валерій Шевчук і краєзнавці Житомирщини.

28–29.10.2009 р. у Львівській політехніці відбулася друга міжнародна конференція до 125-ти річчя з дня народження Івана Фещенка-Чопівського. Усі ці заходи

увічнення пам'яті Фещенка-Чопівського, який віддав життя за процвітання і незалежність України, спрямовані на те, щоб його ім'я було не забуте.

Такі імена як ім'я І. А. Фещенка-Чопівського повинне служити прикладом прийдешнім поколінням, щоб воно жило в їхній вчинках і в молодих серцях, тому що він завжди вірив, що його здобутком були не лише наукові праці та підручники, він хотів залишити у спадок молоді свої думки та мрії про кращу долю України.

У статті досліджено всі етапи життя та творчості українського вченого Івана Фещенка-Чопівського, ім'я якого було маловідоме на Батьківщині, наводиться список головних праць, показано його значний внесок у металознавство, економічну географію та ін. подано відомості про заходи для вшанування його пам'яті.

Ключові слова: Фещенко-Чопівський, вчений, металознавство.

Ivan Feshchenko-Chopivskij is a scientist and patriot. All periods of the life and creative work of Ukrainian scientist Ivan Feshchenko-Chopivskij, whose name was almost unknown in the motherland are researched in this article, the list of his main works are given, his great output in the branch of science of material, economic geography, industry and agriculture, transport, trade, connection, finance and credits are shown, information about fact of honoring his name are also described.

Keywords: Feshchenko-Chopivskij, scientist, metal science.

1. *Фещенко-Чопівський І. А.* Хроніка моого життя: Спогади міністра Центральної Ради та Директорії / Передмова В. О. Шевчука: Комент. Прим. М. Ю. Костриці, Г. П. Мокрицького. – Житомир: КВО Газ. Житомирський вісник, 1992. – 124 с.
2. *Чопівська-Богун І.* Життя, гідне слави // Авжеж. – 1991. – № 8. – С. 33–42.
3. *Аксіоми для нащадків: Українські імена у світовій науці.* – Львів: Меморіал, 1992. – 544 с.
4. *Костриця М. Ю.* Відшукано могилу І. А. Фещенка-Чопівського // Житомирський вісник. – 1994. – 1 липня.
5. *Природні багатства України: Мінеральні багатства та велика промисловість України.* – Ч. 1. – К. – 1918.
6. *Романів О.* Життя та творчість Івана Фещенка-Чопівського // Українське матеріалознавство. – Т. І. – Львов, 1994. – С. 7–15.
7. *Чопівська-Богун І.* Життя, гідне слави // Авжеж. – 1991. – № 8. – С. 33–42.
8. *Костриця М. Ю., Корбут Г. О. І. А. Фещенко-Чопівський — автор першого посібника з економічної географії України // VII з'їзд Українського географічного товариства: Тези доповідей.* – К. Ж – 1995. – С. 410–412.
9. *Костриця М. Ю., Мокрицький Г. П.* Металург з серцем поета // У просторі і часі: Видатні постаті Житомирщини. – Житомир. – 1995. – С. 39–50.

V. Реклама

За участю Українського матеріалознавчого товариства в 2010 році плануються такі міжнародні конференції:

Електроконтакт-2010, с.м.т. Кацивелі, АР Крим, вересень

Третя конференція HighMatTech-2011, Київ, жовтень

Бажаючим прийняти участь в цих конференціяї прохання звертатись за адресою:

chern@ipms.kiev.ua

Чекаємо пропозиції до публікації в 2011 році у виданні “Вісник Українського матеріалознавчого товариства”.

Для отримання правил підготовки матеріалів звертайтесь за вищезгаданою адресою!

Статті повинні бути надіслані до редакції не пізніше 1 січня 2011 року.

Правила для печати в журнале «Вісник УМТ»

Статьи, направляемые в редакцию журнала “Вісник УМТ”, должны отвечать следующим требованиям.

1. Текст статьи представляется на диске в формате текстового редактора “Word for Windows”; рисунки, подготовленные в одном из графических редакторов (формат bmp, tif, jpeg, cdr, ai), размещаются на диске как отдельные графические файлы.

На отдельном листе следует указать фамилию, имя и отчество каждого из авторов, место работы и служебный адрес, номера телефонов (домашний и служебный), факсимильной и электронной связи. Следует также указать, с кем из соавторов вести переписку.

2. Текст статьи должен быть тщательно отредактирован и распечатан на лазерном принтере через два интервала на белой бумаге формата А4 с полями: верхнее, нижнее и левое — 20 мм, правое — 10 мм. При компьютерном наборе следует использовать шрифт гарнитуры “Times New Roman” высотой 12 или 14 pt.

3. Таблицы должны быть набраны шрифтом “Times New Roman” размером 9 pt. Все таблицы должны быть пронумерованы и озаглавлены. Тематический заголовок к таблице должен быть точным, кратким и полностью соответствовать содержанию таблицы. Шапка-головка таблицы не должна быть многоярусной (не более трех ярусов). Числовые значения однородных величин располагают в графах так, чтобы единицы находились под единицами, десятки — под десятками, сотни — под сотнями. Все символы (или условные обозначения) в таблице должны быть описаны непосредственно в примечании к ней либо в тексте статьи. Сокращения слов в таблице не допускаются. Специальные знаки и греческие буквы в тексте, и в таблицах должны быть выполнены как вставка символа.

4. Формулы должны быть набраны в формульном редакторе шрифтом того же начертания, что и основной текст.

5. К статье должны быть составлены рефераты объемом 700–900 знаков, а также выделены ключевые слова.

6. Размер штриховых иллюстраций (графики, схемы) определяется их информационной насыщенностью. Простые графики (несколько кривых несложной формы, небольшое количество точек, простые схемы) должны иметь размер (4–6)×(4–7) см. Ширина более сложных изображений не должна превышать 12 см. Текст на рисунках (оцифровка и обозначение осей, нумерация кривых и т. д.) должен быть выполнен шрифтом Arial размером 8 pt, обычный. Количество надписей на рисунках должно быть минимальным. Все условные обозначения (символы, сокращения, цифры) должны быть описаны в подписях к рисунку. Толщина вспомогательных линий (оси, засечки на осях) — 0,5 pt, пунктир, штрих-пунктир — 0,7 pt. Размер тоновых иллюстраций (микроструктуры, фото) — 6×6 см. Тоновые иллюстрации должны быть сканированы и поданы в электронном варианте либо должны быть представлены их оригиналы. Изображение должно иметь размерную метку. Рисунки представляются в двух экземплярах на отдельных листах; на каждом рисунке указываются его номер, авторы и название статьи.

7. При упоминании иностранных учреждений, фирм, фирменных продуктов и т. д. в русской транслитерации в скобках должно быть дано их оригинальное написание.

8. Размерность всех величин, принятых в статье, должна соответствовать Международной системе единиц измерений (СИ).

9. Литература должна быть приведена в конце статьи в виде списка на отдельной странице, заключающего в себе фамилию и инициалы автора, название статьи, название журнала, том, год, номер или выпуск, страницы, а для книг — фамилию и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год. Примеры оформления:

Комратов Г. Н. Кинетика окисления порошков диборида титана // Порошковая металлургия. — 1996. — № 1–2. — С. 77–81

Ломницкая Я. Ф. Взаимодействие титана и фосфора с ванадием, хромом или марганцем // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45, № 2. — С. 261–265.

Ropp R. C. The nature of the alumina-rich phase in the system La_2O_3 – Al_2O_3 / R. C. Ropp, G. G. Libowitz // J. Amer. Ceram. Soc. — 1978. — Vol. 61, No. 11–12. — P. 473–475.

Эллиот Р. Т. Структуры двойных сплавов: В 2-х тт. — М.: Металлургия, 1970. — 927 с.

Скороход В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. — М.: Металлургия, 1984.

Барабаш О. М. Влияние лантана, церия, циркония и ванадия на растворимость азота в хроме / О. М. Барабаш, В. Г. Иванченко, В. Н. Свечников // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы. — М.: Наука, 1981. — С. 167–172.

Ссылки даются в оригинальной транскрипции. Список литературы должен быть составлен в порядке упоминания ссылок в тексте. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

10. Объем статей не должен превышать 10 страниц машинописного текста, 5 рисунков или фотографий, объем обзоров — 25 страниц, 10 рисунков.

