

Материаловедение

УДК 620.178.1

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-ПРЕССОВАННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TI-V-SI

**С.И. Алтухов¹, А.Н. Асмолов², В.И. Богданович², А.А. Ермошкин¹,
Е.И. Латухин¹**

¹ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королёва
443086, Самара, Московское ш., 34

E-mail: Altuhov_serg@mail.ru

Представлены результаты исследований свойств ионно-плазменных покрытий, полученных с использованием многокомпонентных катодов состава 40%TiV+40%Ti₅Si₃+20%Ti и 30%TiV+50%Ti₅Si₃+20%Ti на установках «Юнион» и ННВ-6.6, в сравнении с базовым покрытием TiN. Показано, что по совокупности свойств покрытия, полученные с использованием многокомпонентных катодов на установке ННВ-6.6, превосходят аналогичные покрытия, полученные на установке «Юнион».

Ключевые слова: многокомпонентные катоды, трибологические свойства, покрытия.

Одним из основных направлений улучшения свойств тонкопленочных материалов является формирование многокомпонентных упрочняющих покрытий вакуумно-дуговым распылением в среде азота катодов из композиций на основе титана, легированного кремнием, бором, хромом и другими элементами [1]. Многокомпонентные покрытия могут быть получены двумя способами: одновременным испарением отдельных однокомпонентных катодов, что осложняется трудоемким подбором технологических режимов испарения каждого из катодов, или одного многокомпонентного катода, что позволяет повысить надежность его работы и однородность генерируемой плазмы. Перспективным методом получения многокомпонентных ка-

Сергей Игоревич Алтухов, аспирант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Антон Николаевич Асмолов, инженер кафедры «Производство летательных аппаратов и управления качеством в машиностроении».

Валерий Иосифович Богданович (д.т.н.), профессор кафедры «Производство летательных аппаратов и управления качеством в машиностроении».

Андрей Александрович Ермошкин (к.т.н.), старший преподаватель кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Евгений Иванович Латухин (к.т.н.), доцент «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

тодов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

В этой связи представляет интерес изучение состава, структуры и свойств покрытий, получаемых на вакуумно-дуговых установках «Юнион» и ННВ-6.6 с использованием многокомпонентных СВС-прессованных катодов системы Ti-B-Si.

Покрытия на плоских цилиндрических образцах диаметром 15 мм и высотой 5 мм из быстрорежущей стали Р6М5, термообработанной на твердость HRC 64...65 Р6М5, получали с использованием вакуумно-дуговых установок «Юнион» и ННВ-6.6. Плоскую поверхность образцов подвергали шлифованию и полированию до $R_a = 2$ мкм. Образцы располагали плоской поверхностью фронтально относительно плазменного потока.

Процесс осуществлялся в следующих режимах. Для установки «Юнион»: катодный ток – 125...130 А, температура подложки – 150...200 °С, давление реакционного газа – азота 0,2...0,27 Па. Для установки ННВ-6.6: катодный ток – 80 А, температура подложки – 250...300 °С, давление реакционного газа – азота 0,25...0,27 Па.

Ионно-плазменный поток формировался при использовании многокомпонентных СВС-прессованных катодов состава 40%TiB+40%Ti₅Si₃+20%Ti и 30%TiB+50%Ti₅Si₃+20%Ti при электродуговом испарении.

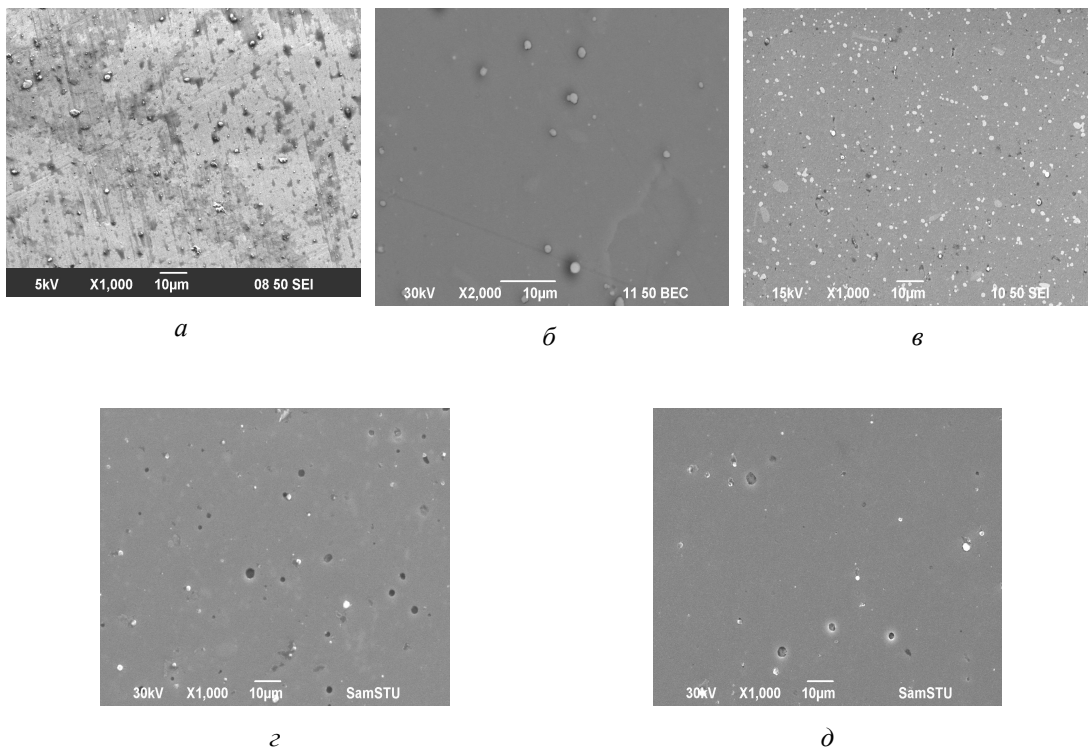
Следует отметить, что реализация ионной очистки ионами металлической плазмы вследствие сильного разогрева катода на вакуумно-дуговой установке «Юнион» оказалась практически невозможной даже при увеличении тока дуги испарителя до критических значений, а в связи с конструктивными особенностями данной установки использование дополнительного испарителя не представлялось возможным. В результате для очистки образцов из стали Р6М5 использовали вакуумную очистку и активацию поверхности потоком ускоренной низкотемпературной газовой плазмы. При получении покрытий на установке ННВ-6.6 ионная очистка осуществлялась ионами металлической плазмы используемого катода.

Металлографический анализ, а также исследование характера распределения частиц капельной фазы на поверхности полученных покрытий осуществлялись на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390A. Результаты исследований приведены на рисунке.

Количественные характеристики капельной фазы на поверхности покрытий определялись на участке размером 8×8 мкм. Согласно полученным результатам капельная фаза для всех типов покрытий имеет примерно одинаковые средние размеры. Вместе с тем количество капельной фазы на поверхности покрытий, полученных из многокомпонентных СВС-прессованных катодов, в 2-3 раза меньше, чем на покрытии TiN, что положительно влияет на качество покрытий.

Измерение нанотвердости покрытий Н и модуля упругости Е проводилось при помощи наноиндентора Aglient G200. Твердость и модуль упругости определяли по методике Оливера – Фарра с использованием пирамиды Берковича. Результаты измерений приведены в табл. 1 .

Результаты исследований показывают, что значения нанотвердости покрытий, полученных с использованием СВС-прессованных катодов на установке «Юнион», ниже, чем покрытий, полученных на установке ННВ-6.6, и покрытия TiN. Модуль упругости покрытий, полученных с использованием СВС-прессованных катодов, в 1,7-2,5 раза меньше по сравнению с его величиной для покрытия TiN при соизмеримых значениях твердости и имеют, таким образом, преимущество по параметру Н/Е, который служит сравнительной характеристикой сопротивления деформации.



Морфология поверхностей покрытий TiN(Юнион) (а) и покрытий, полученных с использованием катодов 30% TiB+50% Ti₅Si₃+20% Ti (Юнион) (б); 40% TiB+40% Ti₅Si₃+20% Ti (Юнион) (в); 30% TiB+50% Ti₅Si₃+20% Ti (HNB-6.6) (г); 40% TiB+40% Ti₅Si₃+20% Ti (HNB-6.6) (д)

Таблица 1

Механические свойства покрытий

| Состав катода (тип установки) | Твердость H , ГПа | Модуль упругости E , ГПа | H/E |
|---|---------------------|----------------------------|---------------|
| Ti (покрытие TiN) (Юнион) | 28 ÷ 30 | 540 ÷ 570 | 0,052 ÷ 0,053 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) | 11 ÷ 13 | 170 ÷ 220 | 0,059 ÷ 0,063 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (HNB-6.6) | 28 ÷ 31 | 300 ÷ 320 | 0,093 ÷ 0,096 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) | 9,5 ÷ 10 | 180 ÷ 210 | 0,048 ÷ 0,053 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (HNB-6.6) | 29 ÷ 33 | 320 ÷ 340 | 0,09 ÷ 0,097 |

Выполнены сравнительные исследования трибологических свойств покрытий, полученных из СВС-прессованных катодов, и покрытия TiN. Изучение характеристик трения и износа осуществлялось на машине трения по схеме «шарик – диск» при нагрузке 15 Н.

Экспериментально определяли коэффициент трения $f_{тр}$, а также время работы покрытия до образования первых очагов износа $t_{рп}$. Коэффициент трения $f_{тр}$ опреде-

лялся как отношение силы трения к величине нормальной нагрузки на контртело. Контртело представляло собой твердосплавный зубок с диаметром сферы 10 мм из твердого сплава марки ВК16 твердостью HRA 86. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения со скоростью 580 об/мин относительно вращающегося образца при нагрузке 15 Н, приложенной по нормали к поверхности покрытия. Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи компьютера с использованием программы Power Graph 3.0, определялось время работы покрытия до появления первых очагов износа.

Результаты обработки экспериментальных данных и искомые трибологические свойства покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Трибологические свойства покрытий

| Состав катода (тип установки) | $f_{тр}$ | $t_{рп}, с$ |
|--|-----------|-------------|
| BT1-00 (Юнион) | 0,2-0,23 | 260 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) №1 | 0,28-0,37 | 55 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) №2 | 0,28-0,37 | 30 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (ННВ-6.6) №1 | 0,16-0,33 | 350 |
| 30% TiB+50% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (ННВ-6.6) №2 | 0,16-0,33 | 146 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) №1 | 0,17-0,37 | 320 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (Юнион) №2 | 0,17-0,37 | 30 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (ННВ-6.6) №1 | 0,16-0,33 | 300 |
| 40% TiB+40% Ti ₅ Si ₃ +20% Ti (ННВ-6.6) №2 | 0,16-0,33 | 210 |

Следует отметить, что образцы с покрытиями, полученными из многокомпонентных катодов на установке «Юнион», характеризуются практически полным отсутствием покрытия на дорожке трения, что позволяет говорить о низких значениях адгезии. Вероятно, это связано с использованием активации поверхности потоком ускоренной низкотемпературной газовой плазмы. В случае с покрытиями, полученными на установке ННВ-6.6, покрытие на дорожке трения отсутствовало лишь частично, что позволяет сделать вывод о более высоких значениях адгезии для данных покрытий.

Таким образом, сравнение приведенных результатов показывает, что наибольшее время работы образцов с покрытиями зарегистрировано для покрытия, полученного из СВС-катодов состава 30% TiB+50% Ti₅Si₃+20% Ti на установке ННВ-6.6. Данное покрытие характеризуется наилучшим сочетанием механических свойств. В целом многокомпонентные покрытия, полученные на установке ННВ-6.6, обладают лучшим сочетанием механических свойств, чем традиционное покрытие TiN и многокомпонентные покрытия, полученные на установке «Юнион», что связано с более стабильной работой испарителя при нанесении покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нанокompозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N / А.Д. Коротаев, Д.П. Борисов, В.Ю. Мешков, С.В. Овчинников и др. // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 10. – С. 13-23.

2. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашов, Д. В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 501-509.

Статья поступила в редакцию 1 ноября 2013 г.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PVD-COATINGS OBTAINED USING MULTICOMPONENT SHS-PRESSED CATHODE BASED SYSTEM TI-B-SI

S.I. Altukhov¹, A.N. Asmolov², V.I. Bogdanovich², A.A. Ermoshkin¹, E.I. Latukhin¹

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

² Samara State Aerospace University
34, Moskovskoye Shosse, Samara, 443123

The results of studies of the properties of PVD-coatings obtained using multicomponent cathodes of 40% TiB +40% Ti₅Si₃ +20% Ti and 30% TiB +50% Ti₅Si₃ +20% Ti on the "Union" and "HHB-6.6" in compared with the base coating TiN. It is shown that the combined properties of the coatings obtained using multicomponent cathodes on the "HHB-6.6" outperform similar coatings obtained at the "Union".

Keywords: multi-cathodes, tribological properties, coatings.

Sergey I. Altukhov, Postgraduate Student.

Anton N. Asmolov, Engeneer.

Valery I. Bogdanovich (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

Andrey A. Ermoshkin (Ph.D. (Techn.)), Senior Lecture.

Evgeny I. Latukhin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

С.С. Кретов

Самарский государственный технический университет
443110, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: kretova-samara@mail.ru

На основе производственного опыта и анализа литературных источников приведены способы совершенствования качества гальванических покрытий.

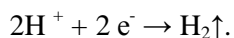
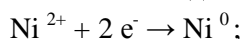
Ключевые слова: гальванические покрытия, электрохимическое осаждение, улучшение качества покрытия.

Современные требования к работоспособности оборудования при увеличении нагрузок на него, а также необходимость защиты металлических деталей от различных агрессивных сред приводят к устойчивому интересу всех областей промышленности к гальваническим покрытиям [1-4].

Гальванические покрытия были открыты в 1836 г. русским физиком Б.С. Якоби. Важным стимулом ускоренного развития гальванического производства в нашей стране стала необходимость борьбы с коррозией металлов. Инициаторами государственной постановки этой проблемы выступили известные ученые: академик В.А. Кистяковский и чл.-корр. АН СССР Г.В. Акимов. Главными направлениями работ в этот период являлись цинкование (для защиты углеродистой стали от коррозии) и хромирование (для придания большей твердости и износостойкости поверхности стальных деталей).

Получение гальванических покрытий основано на электрохимическом осаждении на катоде (в роли которого выступает основное изделие) положительно заряженных ионов металлов.

К примеру, при никелировании на детали-катоде (минусе) протекают химические процессы восстановления металла и выделения водорода:



Покрытия, полученные гальваническим способом, имеют хорошую адгезию и небольшую пористость. Толщина покрытий – от нескольких микронов до десятых долей миллиметра [1-4].

Требования к качеству гальванических покрытий

Качество гальванических покрытий должно отвечать ГОСТ 9.301-86 [5].

К примеру, к гальваническому хромовому покрытию ГОСТ предъявляет следующие требования:

- цвет износостойкого хромового покрытия – светло-серый с синеватым или молочно-матовым оттенком;
- толщина покрытия – в соответствии с конструкторской документацией (превышение толщины покрытия, если оно не влияет на сборку и работоспособность изделия, не является браковочным признаком);

- допускается отсутствие хрома в местах контакта детали с приспособлением, в отверстиях, пазах, на вогнутых участках сложно профилированных деталей, на внутренних поверхностях и местах сопряжения неразъемных сборочных единиц;
- не являются браковочными признаками единичные точечные углубления до 2 % от общей площади при толщине хрома более 40 мкм;
- не является браковочным признаком сетка трещин при толщине хромового покрытия более 24 мкм;
- на покрытии должно быть не больше 3 сквозных пор на 1 см² площади поверхности и 3 сквозных пор на 1 см кромки.

Все указанные требования ГОСТа справедливы, если нет других, отменяющих их указаний в конструкторской документации.

Проблемы с качеством гальванических покрытий

Опыт по нанесению гальванических покрытий в ОАО «Кузнецов» и на других заводах показывает, что основными проблемами с качеством гальванических покрытий являются:

- слабая адгезия;
- разнотолщинность покрытия (краевой эффект);
- питтинг на покрытии;
- губчатость покрытия;
- несоответствие покрытия ГОСТу по цвету (либо очень сильная разнотонность, если она недопустима);
- повышенная шероховатость поверхности покрытия;
- образование дендритов по краям деталей;
- местные непокрития.

Эти проблемы решаются как за счет улучшения подготовки деталей под покрытие, так и за счет совершенствования состава электролита и самого процесса нанесения покрытия.

Требования к деталям, поступающим на гальваническое покрытие

Детали после механических цехов почти всегда имеют поверхностные дефекты в виде рисок, царапин, заусенцев и т. д. Эти дефекты ухудшают внешний вид изделий и снижают впоследствии антикоррозионную защиту покрытий. Для устранения поверхностных дефектов перед нанесением гальванических покрытий изделия подвергают шлифованию и полированию. Для этого применяют шлифовальные станки, снабженные шлифовальными или полировальными кругами или шлифовальными лентами. Внешний вид покрываемых деталей контролируется визуально с использованием в отдельных случаях эталонов сравнения. Шероховатость поверхности деталей под защитные покрытия согласно ГОСТ 9.301-86 должна соответствовать параметру Rz менее 40 мкм (Ra менее 10 мкм). После механической обработки на деталях не должно быть видимого слоя смазки, эмульсии, металлической стружки и пыли. На деталях не должно быть ржавчины, окалины, заусенцев, сильных царапин. Острые углы и кромки деталей должны быть скруглены или иметь фаски, за исключением технически обоснованных случаев. Требования довольно жесткие, потому что гальванически осажденное покрытие не только не скрывает неровности основного металла, но, наоборот, делает их более заметными [5].

Способы улучшения качества гальванических покрытий

Одним из способов улучшения качества гальванических покрытий является покрытие не чистым металлом, а сплавом этого металла с каким-либо другим металлом. Условие совместного разряда двух катионов металлов на катоде – равенство потенциалов их разряда.

Например, введение молибденовой кислоты (H_2MoO_4 (28–32 г/л)) в электролит стандартного хромирования (CrO_3 (250–300 г/л) и H_2SO_4 (2,5–3 г/л)) при той же температуре (50–60 °С) и плотности тока процесса (45–60 А/дм²) дает на катоде сплав Cr–Mo (содержание молибдена 0,4–0,8 %). В результате повышаются твердость (на 15–20 %) и износостойкость покрытия (~ в 1,5 раза). Также покрытие сплавом Sn–Pb вместо покрытия чистым оловом полностью устраняет явление «оловянной чумы» (переход $\text{Sn}_\beta \rightarrow \text{Sn}_\alpha$). При этом покрытие Sn–Pb имеет лучшую химическую стойкость и меньшую пористость, чем Sn-покрытие. Кроме того, сплав дольше сохраняет способность к пайке, чем Sn-покрытие [1-2].

Переход на новый электролит является широко используемым способом улучшения качества гальванических покрытий или увеличения скорости процесса (что крайне важно в производственных условиях). Перевод хромирования со стандартного CrO_3 (250–300 г/л) и H_2SO_4 (2,5–3 г/л) электролита на саморегулирующийся электролит CrO_3 (200–250 г/л); SrSO_4 (5–6 г/л); K_2SiF_6 (18–20 г/л) позволяет увеличить выход по току при процессе в два раза (до 18–25 %) [1–3]. Стоит отметить, что в целом переход с кислых электролитов на цианистые (CN^-) позволяет значительно улучшить покрываемость сложных по рельефу деталей. При этом уменьшается разнотолщинность покрытия, а также лучше покрываются резьбы, канавки и т.д. Кроме того, покрытие получается более мелкозернистым, соответственно улучшаются его механические свойства. Но цианистые электролиты более ядовиты, у них, как правило, меньше выход по току, чем у кислых электролитов.

В некоторых случаях реальную пользу приносит введение перемешивания электролита, так как уменьшается поляризация, снижается возможность образования питтинга на покрытии (быстрее срываются с поверхности катода (детали) пузырьки водорода), но для некоторых электролитов, к примеру цианистых, это неприменимо [1-4].

В целом повышение температуры электролита (выше технологической), увеличивая выход потоку (кроме процесса хромирования), дает ухудшение структуры покрытия – образуются более крупнокристаллические осадки. Поэтому необходимо в ходе электролиза следить за температурой раствора, которая постепенно понемногу повышается (исходя из закона Джоуля – Ленца $Q = I^2Rt$). Особенно это актуально для процесса хромирования, где применяется значительная плотность тока ~ 50 А/дм². При температуре выше 60 °С (технологическая температура 50–60 °С) на катоде начнет осаждаться мягкий молочный хром [1-3].

В процессе длительной работы ванны (без должной корректировки) состав электролита может значительно меняться, что приводит к ухудшению качества покрытий. В электролитах каждый химический компонент имеет свое четкое назначение, поэтому соотношение концентраций химических веществ требуется неукоснительно соблюдать. Для поддержания стабильного качества покрытий необходим четкий график корректировки ванн.

Для примера ниже приведен один из наиболее распространенных составов никелевых электролитов:

| | | |
|-----------------|----------------|--------------|
| NiSO_4 | сульфат никеля | 250–300 г/л; |
| MgSO_4 | сульфат магния | 50–60 г/л; |

| | | |
|--------------------------------|----------------|------------|
| H ₃ BO ₃ | борная кислота | 25–30 г/л; |
| NaCl | хлорид натрия | 3–5 г/л; |
| NaF | фторид натрия | 2–3 г/л. |

Компоненты имеют следующее назначение:

NiSO₄ – как основной компонент (источник ионов Ni²⁺);

MgSO₄ вводится для повышения электропроводности электролита;

H₃BO₃ выполняет функцию буфера (поддерживает pH в пределах 5–6) ;

NaF предупреждает образование анодного шлама;

NaCl обеспечивает более равномерное травление анода.

Также в процессе работы ванны в электролите могут накапливаться примеси, присутствие которых негативно сказывается на качестве покрытия.

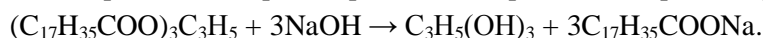
Например, при хромировании (в стандартном электролите CrO₃ и H₂SO₄) мастеру по корректировке необходимо следить сразу за несколькими параметрами:

- накопление в электролите ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ более 10 г/л может привести к понижению кроющей способности (излишние ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ удаляются частичной или полной заменой электролита);
- также нежелательно накопление ионов Cr³⁺ более 10 г/л, так как происходит сужение предела, в котором получают износостойкие блестящие осадки (избыток ионов Cr³⁺ из электролита может быть удален длительной проработкой током малой плотности);
- соотношение основных компонентов CrO₃ и H₂SO₄ при процессе хромирования необходимо поддерживать в виде 100 : 1 (если в электролите избыток серной кислоты, его необходимо удалить, проведя реакцию с карбонатом бария BaCO₃, в результате на дно ванны выпадет осадок сульфата бария BaSO₄↓) [3].

Большое влияние на качество покрытий (на их адгезию) оказывает обезжиривание. На загрязненной поверхности электрохимические покрытия либо вообще не образуются, либо будут несплошными и плохо сцепленными с поверхностью детали [1]. В гальваническом производстве часто обезжиривание деталей из любых сталей производят в химическом растворе состава:

| | | |
|----------------------------------|--------------------------------|------------|
| NaOH | гидроксид натрия | 30-50 г/л; |
| Na ₂ CO ₃ | карбонат натрия | 30-50 г/л; |
| Na ₃ PO ₄ | фосфат натрия | 30-50 г/л; |
| Na ₂ SiO ₃ | силикат натрия (жидкое стекло) | 3-5 г/л. |

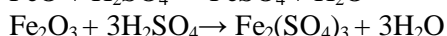
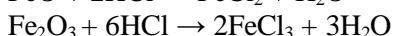
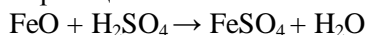
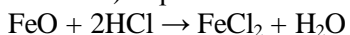
При этом поддерживается температура 60–80 °С, плотность тока D = 2–10 А/дм². Деталь держится в качестве катода 3–5 мин, а затем делается анодом на 1 мин. В случае обезжиривания очень тонких деталей или пружин обработку ведут исключительно на аноде. Для деталей с сильным рельефом поверхности применяют обезжиривание в том же растворе без тока. В этом случае процесс обезжиривания идет гораздо медленнее. Сущность обезжиривания для данного раствора сводится к омылению жиров – к примеру, взаимодействие стеарина (жира) с гидроксидом натрия, приводящее к образованию пропантриола (глицерина) и стеарата натрия (мыла):



Для неомыляемых жиров в состав раствора вводят эмульгатор ПАВ – Na₂SiO₃. Очень важно здесь следить за четким соблюдением пределов концентрации NaOH, так как при концентрации гидроксида натрия выше 100 г/л мыла плохо растворяются и оседают на поверхности обрабатываемых деталей. После обезжиривания обязательно проводится последующая промывка в горячей воде. Затем нужна еще одна промывка в ванне с холодной водой. Нужно следить за тем, чтобы ванны промывки

были чистыми от масляных загрязнений, также необходимо не прикасаться руками (без перчаток) к деталям (для предотвращения повторного зажиривания). Для обезжиривания деталей из Al-сплавов (под анодное оксидирование) применяется тот же раствор, но без гидроксида натрия NaOH (во избежание растравливания деталей).

Для надлежащего качества гальванического покрытия необходимо непосредственно перед покрытием производить активацию поверхности деталей (удаление тонкой пленки оксидов металлов). К примеру, углеродистые и низколегированные углеродистые стали активируют в 3–5%-ных растворах кислот (серной H₂SO₄ или соляной HCl). При этом в основном протекают реакции:



Определенного улучшения качества покрытия можно добиться применением реверсивного постоянного тока (деталь попеременно держится как минус – больший промежуток времени и как плюс – меньший промежуток времени). Покрытия получаются более мелкозернистыми и плотными [1-2].

Перебои с электроэнергией зачастую приводят к серьезным ухудшениям качества покрытий. Необходимо этого не допускать.

Небольшое, но определенное влияние на качество гальванического покрытия оказывает чистота используемой для приготовления электролитов воды. Для приготовления растворов допускается использование водопроводной воды, но с ограничением по содержанию некоторых ионов (Cl⁻ < 350 мг/л; SO₄²⁻ < 500 мг/л; Fe²⁺/Fe³⁺ < 0,3 мг/л; Cu²⁺ < 1 мг/л; Zn²⁺ < 5 мг/л). Наилучшим в отношении качества покрытия будет использование для приготовления электролита дистиллята (обессоленной воды). В ваннах улавливания и промывки для обработки особо ответственных деталей также желательно использовать дистиллированную воду [4].

Влияние на качество покрытия оказывает чистота (от примесей) используемых в процессе анодов, поэтому необходимо использовать аноды только нулевой или первой марки. Для необходимого качества гальванического покрытия важно технологически правильно обращаться с анодами. При использовании анодов в первый раз их следует подвергнуть травлению. К примеру, Cu-аноды травятся в азотной кислоте HNO₃, Zn-аноды – в соляной кислоте HCl, оловянные Sn – в гидроксиде натрия NaOH. Аноды следует хранить в чехлах из тканей, стойких к действию растворов гальванических ванн, для предотвращения засорения растворов анодным шламом (особенно это актуально для Ni-анодов). Для чехлов используются бязь ГОСТ 11680-76, ткань хлориновая ГОСТ 20714-75 и др. После окончания работы аноды следует удалять из ванны, расчехлять и чистить до металлического блеска стальными щетками. Крюки для навески анодов на анодные штанги должны быть выше уровня электролита. Распределение анодов по штангам должно обеспечивать равномерность покрытий деталей со всех сторон. Глубина погружения анодов должна соответствовать глубине погружения подвесок с деталями [2].

Одним из способов улучшения качества гальванических покрытий является электроосаждение металлов в ультразвуковом поле (ультразвук – упругие волны с частотой от 20 кГц до 1 ГГц, не слышимые человеческим ухом). При подборе оптимальных условий (к примеру, для покрытий Zn, Cu, Ni – частота 20–25 кГц при интенсивности до 3 · 10⁴ Вт/м²) наблюдается осаждение менее пористых и более равномерных по толщине металлических осадков. Применение ультразвука позволяет использовать в работе менее концентрированные химические растворы. Также влияние ультразвуковых волн позволяет ускорить технологический процесс электроосажде-

ния за счет возможности применения повышенных плотностей тока без ухудшения качества покрытия [3].

Способ улучшения качества покрытий – осаждение вместе с металлом различных порошков (оксидов металлов, карбидов металлов, боридов металлов, полимеров и др.). Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно изменяет свойства покрытий, а главное, в несколько раз повышает их износостойкость, антифрикционные характеристики, термическую и коррозионную стойкость. К примеру, качество покрытия можно улучшить введением ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза (алмазные частицы с размером в несколько нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9}$ метра), образующиеся при детонации мощных углеродсодержащих взрывчатых веществ в неокислительной среде).

Введение УДА в структуру гальванического покрытия приводит к повышению его твердости и износостойкости, уменьшению пористости. Кроме того, введение наноалмазов в электролит повышает его рассеивающую способность, что, несомненно, важно для сильно рельефных деталей [6].

Износостойкость покрытия можно повысить, сделав покрытие градиентным. В градиентных покрытиях микроструктура и свойства изменяются градиентно от поверхности к подложке. Наиболее часто данный вариант применяют к хромовым либо никелевым покрытиям [3].

В западных странах основное направление развития гальваники имеет уклон в сторону автоматизации производства, обеспечения охраны окружающей среды и охраны здоровья рабочего-гальваника (уход от Cr^{6+} ; Pb^{2+} ; CN^-). Зачастую есть тенденции к замене гальваники на нанесение металлов вакуумным напылением (способ более экологичен, но перевод производства на него связан с большими финансовыми вложениями) [7, 8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вановская К.М.* Гальванические покрытия. – Л.: Машиностроение, 1984. – 111 с.
2. *Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
3. *Мельников П.С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1995. – 296 с.
4. *Дасоян М.А.* Технология электрохимических покрытий. – М.: Высшая школа, 1988. – 285 с.
5. ГОСТ 9.301-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.
6. *Долматов В.Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – СПб., 2003. – 344 с.
7. *Дамаскин Б.Б., Петруй О.А.* Электрохимия. – М.: Высшая школа, 2001. – 624 с.
8. *Kensuke Kuroda, Masazumi Okido.* Improved surface morphology and corrosion resistance for galvannealed coatings. Nagoya. 2012.

Статья поступила в редакцию 14 октября 2013 г.

ANALYSIS OF THE WAYS TO IMPROVE THE PLATING QUALITY

S.S. Kreto

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

On the basis of practical experience and analysis of the publications the ways to improve the plating quality are given.

Keywords: *electroplating, electrochemical deposition, improve the quality of plating.*

Sergey S. Kreto, Postgraduate Student.

КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ УПРУГИХ СВОЙСТВ ИЗОТРОПНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭМПИРИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ ПОРИСТОСТИ

А.Ф. Федотов

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: a.fedotov50@mail.ru

Рассмотрена континуальная модель упругих модулей изотропных пористых материалов, использующая в качестве расчетных зависимостей эмпирические функции пористости одномерных феноменологических моделей. По результатам аппроксимации установлены феноменологические модели, наиболее точно описывающие экспериментальные данные для металлических и керамических пористых материалов. Предложенная континуальная модель при известной зависимости одного модуля упругости от пористости позволяет рассчитать остальные модули упругости.

Ключевые слова: континуальная модель, упругие модули, пористый материал, феноменологическая модель, эмпирические константы

Введение

Пористые материалы могут быть получены холодным прессованием или путем неполного спекания порошков. На механические, в том числе и упругие, свойства пористых материалов существенное влияние оказывают морфология исходных порошков, размеры и форма пор, технология прессования и спекания и т. д. Провести большое число экспериментов, выполнить подробный анализ влияния всех факторов и получить универсальные зависимости представляется экономически нецелесообразным. В этой связи актуальными остаются теоретические исследования, направленные на упрощение и уменьшение объема экспериментальных исследований. Для теоретической оценки макроскопических упругих свойств пористых материалов применяются различные подходы. В рамках континуальных моделей структурно-неоднородных сред [1-5 и др.] затруднительно учесть морфологию и размеры пор. Асимптотический метод усреднения [6] дает возможность адекватно описать эффективные свойства пористых материалов с любой геометрией пор. При этом «платой за точность» является сложность математического аппарата и проводимых построений, а метод доступен лишь небольшому числу специалистов. Численные методы моделирования позволяют создать трехмерную представительную ячейку, отражающую реальную гетерогенную структуру, и с высокой точностью описать упругие свойства пористого материала. Однако при создании трехмерной структурной модели и ее дискретизации необходимо разрабатывать сложное программное обеспечение или использовать коммерческие программные комплексы, например ANSYS. Причем для моделирования реальной структуры необходимо изготовить экспериментальный образец. В целом теоретические модели полагают идеальную адгезию между спекленными частицами и отсутствие структурных дефектов: микротрещин, примесей и т. д. Поэтому, несмотря на физическую корректность и математическую строгость методов решения краевых задач, теоретические модели не могут учесть все особенности структурного состояния реальных пористых материалов. В этой связи практи-

ческий интерес представляет вариант использования в континуальной теории феноменологических моделей с эмпирическими параметрами, интегрально учитывающий влияние особенностей микроструктуры на макроскопические свойства пористого материала. Для феноменологической модели первостепенное значение имеет выбор функциональной зависимости, связывающей упругие свойства и пористость материала. При этом можно использовать либо теоретические модели, либо статистически достоверные эмпирические аппроксимации. Цель работы – разработать континуальную модель упругих свойств пористых изотропных материалов с использованием эмпирических функций пористости одномерных феноменологических моделей.

Континуальная модель упругих свойств пористых материалов

Одномерные феноменологические зависимости упругих модулей M от пористости θ в общем виде записываются следующим образом:

$$M = M_0 f(\theta, b_1, b_1, \dots, b_n), \quad (1)$$

где M_0 – упругий модуль твердой фазы;

$f(\theta, b_1, b_1, \dots, b_n)$ – функция пористости и эмпирических констант b_i .

Установим форму представления эмпирических функций пористости в континуальной модели упругих свойств пористых материалов.

Континуальной теории упругих свойств рассматривают пористые материалы как двухфазный композит, в котором одна из фаз (поры) имеет нулевые материальные константы. Следуя методике работы [7], сначала получим основные соотношения для расчета модулей упругости двухфазного изотропного композита.

Эффективный модуль Юнга E двухфазного изотропного композита, состоящего также из изотропных компонентов, определится следующим образом [7]:

$$E = c_1 E_1 K_{\varepsilon 1} + c_2 E_2 K_{\varepsilon 2}, \quad (2)$$

где E_1, E_2 – модули Юнга фаз;

c_1, c_2 – объемные доли фаз;

$K_{\varepsilon 1}, K_{\varepsilon 2}$ – коэффициенты концентрации средних деформаций одноосного растяжения ε_{11} .

Коэффициенты концентрации средних деформаций представляют собой отношение средних деформаций растяжения $\langle \varepsilon_{11} \rangle_V$ в объеме композита V к средним по объемам фаз V_k деформациям растяжения $\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k}$:

$$K_{\varepsilon k} = \frac{\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k}}{\langle \varepsilon_{11} \rangle_V}. \quad (3)$$

Средние деформации $\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k}$ и $\langle \varepsilon_{11} \rangle_V$ вычисляются путем осреднения микроскопических деформаций ε'_{11} по объемам:

$$\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k} = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \varepsilon'_{11} dV; \quad \langle \varepsilon_{11} \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon'_{11} dV. \quad (4)$$

Здесь и далее нижний индекс k характеризует различные фазы ($k = 1, 2$).

Каждая фаза в средней деформации композита имеет свою эффективную долю и соответствующий эффективный объем V_{ok} . Из условия однозначности суммарной деформации в объеме фазы следует, что суммарная средняя деформация растяжения

композиата $\langle \varepsilon_{11} \rangle_V$ в эффективных объемах осреднения фаз $V_{\alpha k}$ будет равна сумме средних деформация растяжения $\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k}$ в объемах фаз V_k :

$$\langle \varepsilon_{11} \rangle_V V_{\alpha k} = \langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k} V_k. \quad (5)$$

Из зависимости (5) получим

$$\langle \varepsilon_{11} \rangle_{V_k} = \frac{V_{\alpha k}}{V_k} \langle \varepsilon_{11} \rangle_V = \frac{\alpha_{\varepsilon k}}{c_k} \langle \varepsilon_{11} \rangle_V, \quad (6)$$

где $\alpha_{\varepsilon k} = V_{\alpha k} / V$ – доля эффективного объема осреднения деформаций растяжения k -того компонента.

Из сравнения зависимостей (3) и (6) следует, что коэффициенты концентрации $K_{\varepsilon k}$ будут равны

$$K_{\varepsilon k} = \frac{\alpha_{\varepsilon k}}{c_k}. \quad (7)$$

После подстановки (7) в (2) получим

$$E = \alpha_{\varepsilon 1} E_1 + \alpha_{\varepsilon 2} E_2. \quad (8)$$

Зависимость (8) по структуре соответствует известному соотношению Фойгта. В отличие от модели Фойгта в предлагаемой модели вместо объемных долей фаз используются доли эффективных объемов осреднения. Допустим, что компонент 2 является порой. Тогда модуль Юнга $E_2 = 0$ и из (8) получим

$$E = \alpha_t E_0, \quad (9)$$

где α_t – доля эффективного объема осреднения деформаций растяжения твердой фазы с модулем Юнга E_0 .

Для модуля сдвига μ пористого материала по аналогии с (9) получим

$$\mu = \alpha_s \mu_0, \quad (10)$$

где μ_0 – модуль сдвига твердой фазы; α_s – эффективный объем осреднения деформаций сдвига твердой фазы.

Выразим в (9) долю эффективного объема осреднения при растяжении α_t через долю эффективного объема осреднения при сдвиге α_s . Для этого воспользуемся зависимостью для макроскопического модуля объемного сжатия K пористого материала [8]

$$K = \frac{4}{3} \mu_0 \frac{(1 + \nu_0) \alpha_s}{2(1 - 2\nu_0) + (1 + \nu_0)(1 - \alpha_s)} \quad (11)$$

и уравнением связи модуля Юнга с модулями сдвига и объемного сжатия:

$$E_0 = 2\mu_0(1 + \nu_0); \quad E = \frac{9K\mu}{3K + \mu}. \quad (12)$$

Здесь ν_0 – коэффициент Пуассона материала твердой фазы. После преобразований получим:

$$\alpha_t = \frac{6\alpha_s}{6 + (1 + \nu_0)(1 - \alpha_s)}. \quad (13)$$

Эффективный объем осреднения при сдвиге α_s выражается через эффективный объем осреднения деформаций растяжения α_t следующим образом:

$$\alpha_s = \frac{(7 + \nu_0) \alpha_t}{6 + (1 + \nu_0) \alpha_t}. \quad (14)$$

При известном модуле сдвига по зависимостям (9), (13) определяется модуль Юнга и, наоборот, при известном модуле Юнга по зависимостям (10), (14) рассчитывается модуль сдвига.

Эффективные объемы осреднения деформаций находят из решения краевой задачи упругого деформирования представительной ячейки [9]. Так как теоретические модели не в состоянии отразить все особенности физического и структурного состояния, то при определении упругих свойств реальных материалов приходится использовать эмпирические зависимости. Из сопоставления зависимостей (1) и (9), (10) следует, что в предлагаемой континуальной модели эффективные объемы осреднения деформаций формально представляют собой эмпирические функции пористости $f(\theta, b_1, b_2, \dots, b_n)$.

Феноменологические модели

В научной литературе приводятся различные зависимости упругих модулей пористых материалов от пористости θ или относительной плотности $\rho = 1 - \theta$. Будем рассматривать однопараметрические зависимости с одной феноменологической константой b , для определения которой достаточно провести только один эксперимент (см. таблицу).

Феноменологические модели модулей упругости

| Номер модели | Расчетные зависимости | Эмпирическая константа b | |
|--------------|---|--------------------------------|------------------|
| | | Gd ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| 1 | $E = E_0(1 - \theta)^b$ [10] | 1,92 | 6,44 |
| 2 | $E = E_0 \exp(-b\theta)$ [11] | 2,2 | 7,61 |
| 3 | $E = E_0 \exp\left(-\frac{b\theta}{1 - \theta}\right)$ [12] | 1,67 | 5,4 |
| 4 | $E = E_0 \frac{1 - \theta}{1 - b\theta}$ [13] | -1,2 | 18,8 |
| 5 | $E = E_0 [1 - (1 + b)\theta + b\theta^2]$ [14] | 0,93 | 2,9 |
| 6 | $\mu = \mu_0 \rho^{b/\rho}$ [15] | 2,0 | 4,2 |
| 7 | $\mu = \mu_0 \rho^n \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0}\right)^b$; $n = \frac{2 - \rho - \rho_0}{1 - \rho_0}$ [8] | 0,68 | 3,48 |

В расчетных зависимостях модели 7 параметр ρ_0 представляет собой начальную относительную плотность. Для материалов, получаемых из порошков, ρ_0 является относительной насыпной плотностью. При отсутствии информации о насыпной плотности можно принять $\rho_0 = 0,26$. Более подробно этот вопрос изложен в работе [8]. Функции пористости θ или относительной плотности ρ в феноменологических моделях представляют собой эффективные объемы осреднения деформаций растяжения (модели 1...5) или сдвига (модели 6, 7).

Будем рассматривать две группы пористых материалов: металлические и керамические. Экспериментальные зависимости модуля Юнга пористого материала, приведенного к модулю Юнга твердой фазы $E_r = E / E_0$, показаны на рис. 1. Для пористой керамики из работы [19] представлены данные, соответствующие минимальным (оксид кремния) и максимальным (оксид гадолиния) опытным данным приведенного модуля Юнга пористой керамики. Пунктирными линиями показаны верхняя и нижняя границы экспериментальных значений приведенного модуля Юнга.

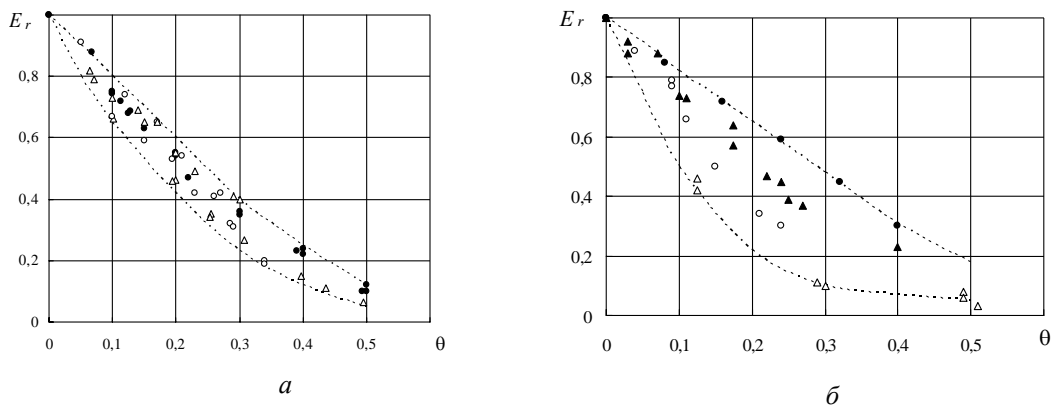


Рис. 1. Экспериментальные зависимости приведенного модуля Юнга от пористости:
a – пористые металлы: ● – железо [16]; ○ – никель [15, 17]; Δ – медь [17, 18];
б – пористая керамика: ● – Gd_2O_3 [19]; ○ – MgO [19]; Δ – SiO_2 [19]; ▲ – BN [20]

Видно, что зависимости $E_r(\theta)$ для разных материалов заметно отличаются друг от друга. Особенно сильное качественное и количественное отличие наблюдается для пористой керамики (рис. 1, б). Если для оксида гадолиния Gd_2O_3 зависимость $E_r(\theta)$ кремния близка к линейной, то для оксида кремния SiO_2 эта зависимость существенно нелинейная. Для пористой керамики также характерна весьма широкая вилка значений модуля упругости при одной и той же пористости. Одним из факторов, оказывающих влияние на сопротивление деформации хрупких керамических тел, является наличие в них плоских микротрещин. При отсутствии напряжений микротрещины закрыты и не идентифицируются как несплошность. При испытаниях образцов на одноосное сжатие раскрываются трещины, плоскость которых параллельна сжимающим напряжениям. При одноосном растяжении раскрываются трещины, плоскость которых перпендикулярна растягивающим напряжениям. В результате происходит неконтролируемое увеличение пористости и искажение результатов эксперимента.

Для пористых металлов кривые $E_r(\theta)$ качественно одинаковы: все они нелинейны и вогнуты вниз (рис. 1, а). Вместе с тем при одинаковой пористости количественное различие существенно. Так, при пористости $\theta = 0,3$ величина E_r изменяется в диапазоне $E_r = 0,2 \dots 0,4$, т. е. в 2 раза.

Таким образом, для обеих групп пористых материалов нет единой зависимости приведенного модуля Юнга от пористости. Соответственно не может быть единой теоретической зависимости, достоверно описывающей упругие свойства всех пористых материалов.

Аппроксимация результатов эксперимента

Будем аппроксимировать зависимости $E_r(\theta)$ для оксидов гадолиния Gd_2O_3 и кремния SiO_2 , которые представляют две качественно противоположные зависимости: линейную (оксид Gd_2O_3) и существенно нелинейную (оксид SiO_2). Эмпирическую константу b определяли методом одномерной оптимизации при минимизации следующего функционала:

$$F = (E_r - E'_r)^2, \quad (15)$$

где E_r , E'_r – расчетное и экспериментальное значения приведенного модуля Юнга.

Минимум функционала (15) находили методом спирального координатного спуска. Для идентификации эмпирической константы одномерной феноменологической модели достаточно одной экспериментальной точки.

Пористость в экспериментах для обеих групп материалов изменяется в диапазоне $\theta = 0 \dots 0,5$. Константу b рассчитывали для среднего значения пористости: $\theta = 0,24$ для оксида гадолиния Gd_2O_3 и $\theta = 0,29$ для оксида кремния SiO_2 при экспериментальных значениях приведенного модуля Юнга $E_r = 0,59$ и $E_r = 0,11$ соответственно [19]. Коэффициенты Пуассона равны [21]: $\nu_0 = 0,226$ для оксида Gd_2O_3 и $\nu_0 = 0,226$ для оксида SiO_2 . Начальную относительную плотность ρ_0 при расчете по модели 7 принимали равной $\rho_0 = 0,26$. Расчетные значения константы b для каждой модели приведены в таблице.

На рис. 2 представлены результаты аппроксимации зависимости $E_r(\theta)$ для пористого оксида гадолиния Gd_2O_3 . Здесь и далее номера кривых на рисунках соответствуют номерам феноменологических моделей. Хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента наблюдается для модели 3 (рис. 2, а) и моделей 6, 7 (рис. 2, б).

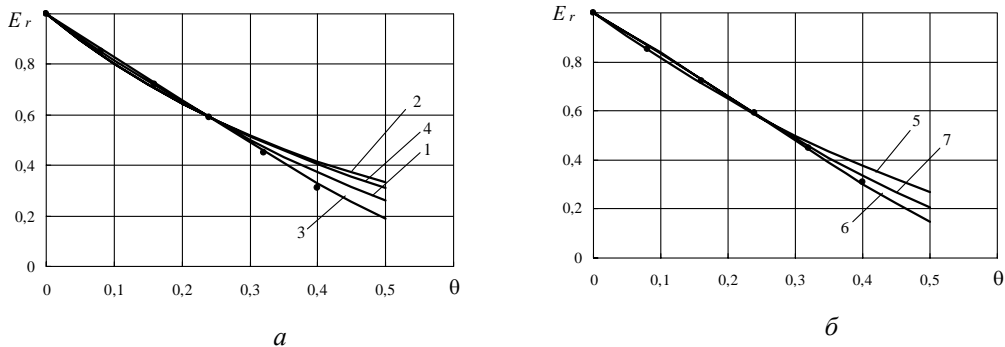


Рис. 2. Расчетные зависимости приведенного модуля Юнга оксида Gd_2O_3 от пористости:

● – эксперимент [19]

Результаты аппроксимации зависимости $E_r(\theta)$ для пористого оксида кремния SiO_2 приведены на рис. 3. В этом случае хорошо описывают экспериментальные данные модели 1, 2, 3 (рис. 1, а) и модели 6, 7 (рис. 3, б). По совокупности результатов аппроксимации для обоих материалов наиболее точными являются модели 3, 6 и 7.

Упругие модули уменьшаются с увеличением пористости. Теоретически модули упругости должны принимать нулевые значения при отсутствии твердой фазы, когда относительная плотность равна нулю $\rho = 0$. Однако упругие модули порошковых материалов становятся бесконечно малыми уже при насыпной плотности, когда $\rho \neq 0$. Пористые спеченные материалы получают путем неполного спекания из по-

рошков, и первоначально они также находились в насыпном состоянии. Среди рассматриваемых моделей только модель 7 через параметр ρ_0 учитывает начальное не связанное состояние пористых порошковых материалов. Если для моделей 1...6 модуль Юнга равен нулю при полном отсутствии твердой фазы ($\rho = 0$ и $\theta = 1$), то для модели 7 – в состоянии насыпной плотности при $\rho = \rho_0 \neq 0$. Учет особенностей физического состояния порошков должен повысить точность модели.

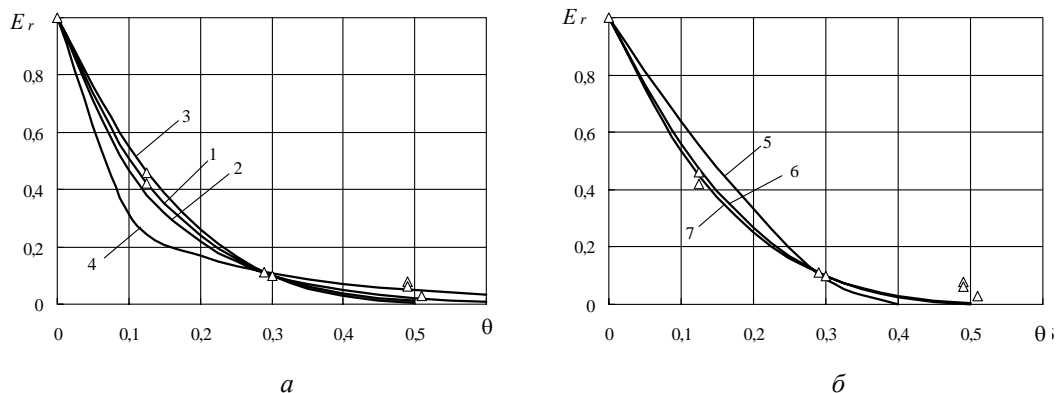


Рис. 3. Расчетные зависимости приведенного модуля Юнга оксида SiO_2 от пористости: Δ – эксперимент [19]

На рис. 4 приведены результаты расчета приведенного модуля Юнга спеченного железа по моделям 3, 6 и 7. Эмпирическую константу b находили по результатам расчета для экспериментальной точки с $\theta = 0,22$ и $E_r = 0,47$. При расчете по модели 7 начальную относительную плотность принимали равной $\rho_0 = 0,227$ [16]. Коэффициент Пуассона железа равен $\nu_0 = 0,28$. Для модели 3 получили $b = 2,68$; для модели 6 – $b = 2,06$; для модели 7 – $b = 1$. При пористости $\theta \leq 0,3$ расчеты по всем трем моделям показывают практически одинаковые результаты. С увеличением пористости результаты расчетов по разным моделям начинают отличаться друг от друга, и наиболее точным является расчет по модели 7.

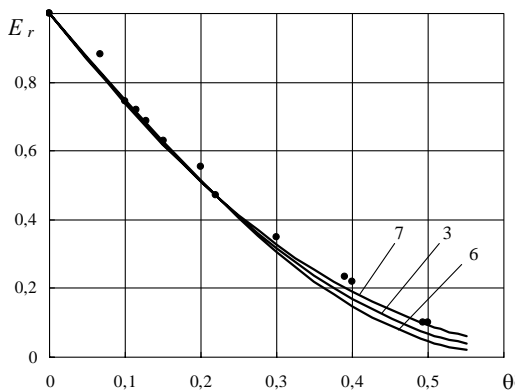


Рис. 4. Расчетные зависимости приведенного модуля Юнга железа от пористости: \bullet – эксперимент [16]

При континуальном подходе достаточно по экспериментальным данным установить зависимость от пористости одного из упругих модулей. Зависимости от пористости остальных упругих характеристик могут быть получены расчетным путем. На рис. 5 приведены расчетные зависимости модулей Юнга и сдвига железа и шпинели MgAl_2O_4 от пористости.

Сначала с использованием модели 7 были проведены расчеты по аппроксимации зависимости модуля Юнга от пористости $E(\theta)$. Для железа аппроксимация зависимости приведенного модуля Юнга $E_r(\theta)$ была рассмотрена выше.

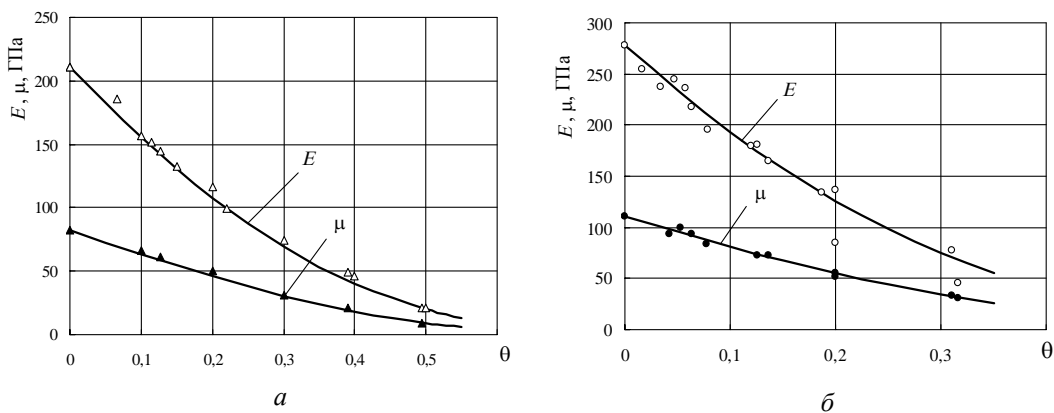


Рис. 5. Расчетные зависимости модулей Юнга и сдвига железа (а) и шпинели $MgAl_2O_4$ (б) от пористости: Δ , \blacktriangle – эксперимент [16]; \circ , \bullet – эксперимент [22]

Расчет модулей Юнга E и сдвига μ пористого железа выполняли при следующих значениях модулей его твердой фазы: $E_0 = 211$ ГПа и $\mu_0 = 82$ ГПа. Для шпинели по экспериментальной точке с $\theta = 0,19$ и $E = 134$ ГПа при $\rho_0 = 0,26$ и коэффициенте Пуассона $\nu_0 = 0,24$ [22] получили $b = 1,3$. После определения эмпирической константы для эффективного объема осреднения деформаций растяжения α_r по зависимостям (9) и (13) был выполнен расчет эффективного объема осреднения деформаций сдвига α_s и модуля сдвига μ . Получено хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента для металлического и керамического материалов. Таким образом, адекватные континуальные модели по известным зависимостям от пористости одного из упругих модулей позволяют получить аналогичные зависимости для других модулей упругости.

Заключение

Предложена континуальная модель, в которой упругие модули изотропных двухфазных композитов определяются через эффективные объемы осреднения деформаций. Для пористых материалов эффективные объемы осреднения деформаций твердой фазы соответствуют эмпирическим функциям пористости одномерных феноменологических моделей. Анализ результатов аппроксимации показал, что среди рассмотренных феноменологических моделей наиболее точно описывают экспериментальные данные модели 3, 6 и 7. При этом модель 7 учитывает начальное несвязанное состояние насыпной плотности порошков и физически более обоснована, чем модели 3 и 6. Предложенная континуальная модель при известной зависимости одного модуля упругости от пористости позволяет получить аналогичные зависимости для других модулей упругости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
3. Ванин Г.А. Микромеханика композиционных материалов. – К.: Наукова думка, 1985. – 304 с.
4. Дутьнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
5. Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П. Осреднение процессов в периодических средах. – М.: Наука, 1984. – 352 с.
6. Сендецкий Дж. Упругие свойства композитов. // Композиционные материалы. Механика композиционных материалов. – М.: Мир, т. 2, 1978. – С. 61-101.

7. Федотов А. Ф. Модель осреднения локальных напряжений и деформаций и эффективные упругие модули порошковых и пористых спеченных материалов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 4. – С. 19-26.
8. Федотов А.Ф. Приложение модели деформирования пористых материалов к расчету эффективных упругих модулей зернистых композитов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2011. – Т. 17. – № 1. – С. 3-18.
9. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких материалов и соединений. – К.: Техніка, 1982. – 167 с.
10. Spriggs R.M. Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide // Journal of the American Ceramic Society. – 1961. – V. 44. – P. 628-629.
11. Pabst W., Gregorova E. Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics. Part 2. Micromechanical modeling // Ceramics – Silikáty. – 2004. – V. 48. – № 1. – P. 14-23.
12. Hasselman D.P.H. On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – V. 45. – P. 452-453.
13. Coble R.L., Kingery W.D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina // Journal of the American Ceramic Society – 1956. – V. 39. – P. 377-385.
14. Ковальченко М.С. Механические свойства изотропных пористых материалов. 1. Упругие и реологические свойства // Порошковая металлургия. – 1993. – № 1. – С. 89-96.
15. Писаренко Г.С., Троценко В.Т., Красовский А.Я. Исследование механических свойств пористого железа // Порошковая металлургия. – 1965. – № 7. – С. 88-96.
16. Поляков В.В., Головин А.В. Модули упругости пористых материалов // Физика металлов и металловедение. – 1995. – Т. 79. – Вып. 2. – С. 57-60.
17. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.
18. Ондрачек Г., Кравченко И.А. Композиты: общие представления, взаимосвязь микроструктуры и эффективных свойств, применение композитов при создании материалов с заданными свойствами. IV. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных по микроструктуре и свойствам двухфазных материалов // Порошковая металлургия. – 1993. – № 8. – С. 81-88.
19. Ковальченко М.С. Упругость и вязкость изотропных пористых материалов // Порошковая металлургия. – 2003. – № 1/2. – С. 91-99.
20. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
21. Munro R.G. Analytical Representations of Elastic Moduli Data With Simultaneous Dependence on Temperature and Porosity // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2004. – V. 109. – С. 497-503.

Статья поступила в редакцию 23 мая 2013 г.

CONTINUUM MODEL OF ELASTIC PROPERTIES OF ISOTROPIC POROUS MATERIALS WITH EMPIRICAL FUNCTIONS OF POROSITY

A.F. Fedotov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The continuum model of isotropic elastic modules of porous materials was considered. This model is used as the calculated dependences of the empirical function of porosity for one-dimensional phenomenological models. According to the results of approximation phenomenological models which most accurately describe the experimental data for metallic and ceramic porous materials were determined. The proposed continuum model allows to calculate the others modules of elasticity by using the known dependence between porosity and modulus of elasticity.

Keywords: *continuum model, modules of elasticity, porous material, phenomenological model, empirical constants.*

Alexander F. Fedotov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО УДАРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕПРОВОДОВ

П.Е. Юдин¹, А.А. Акулинин²

¹ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: yudin@npcsamara.ru

² ООО «Научно-производственный центр «Самара»
443022, г. Самара, Гаражный проезд, 3, литера Б

E-mail: office@npcsamara.ru

Проведено сравнение методов прямого и обратного удара для испытания внутренних антикоррозионных покрытий нефтегазопроводных труб, делаются выводы о применимости метода обратного удара для оценки качества труб с внутренними антикоррозионными покрытиями.

Ключевые слова: метод прямого удара, метод обратного удара, антикоррозионные покрытия, ударная прочность, типоразмер, нефтепровод, прочностной расчет.

В настоящее время существуют два подхода к определению стойкости внутренних покрытий к ударным воздействиям – методы прямого и обратного удара. Оба метода основаны на методиках, изложенных в ГОСТ 4765-73 и ГОСТ 51164-98 [1, 2]. Метод обратного удара заключается в воздействии бойка на наружную поверхность труб. Данный метод активно применяется на многих заводах, наносящих покрытия на внутреннюю поверхность труб, таких как ЗАО «УПоРТ» (ТУ 1390-003-52534308-2008), ООО «ЮКОРТ» (ТУ 139000-012-01297958-01), ООО «Предприятие Трубопласт» (ТУ 1381-012-00154341-02) [3, 4, 5]. Метод моделирует реальное ударное воздействие, возможное в процессе хранения, транспортировки и СМР. Однако, как показывает практика, отбраковки по данному показателю как при приемосдаточных, так и при периодических испытаниях не происходит.

С другой стороны, определение ударной прочности методом прямого удара, при котором воздействие бойка маятникового копра приходится на внутреннюю поверхность, непосредственно на покрытие, дает экспресс-данные о целом ряде параметров. В качестве примера можно привести данные о недостаточной полимеризации эпокси-новолачного покрытия производства ООО «Темерсо-инженеринг». В исходном состоянии прочность покрытия при прямом ударе составляла 3 Дж, при этом теплота реакции полимеризации составляла 12,28 Дж/г. После настройки сушильных печей теплота полимеризации уменьшилась до 3,70–3,82 Дж/г, а стойкость к прямому удару возросла до 12 Дж. Поскольку не у всех производителей есть возможность использовать методы дифференциальной сканирующей калориметрии или дифференциального термического анализа, определение стойкости к прямому удару для некоторых типов покрытий может косвенно характеризовать степень отверждения покрытия.

В данной статье произведен прочностной расчет нагрузок при воздействии бойка на внутреннюю и наружную поверхность трубы.

Павел Евгеньевич Юдин, аспирант.

Александр Анатольевич Акулинин, ведущий инженер.

Расчет воздействия обратного удара осуществлялся методом конечных элементов с помощью программы Ansys [6, 7].

В качестве исходных данных были установлены следующие параметры:

– масса бойка с нагрузкой – 3 кг (стандартная для копра типа «Константа-КП» и аналогов);

– $E = 15$ Дж (максимальная энергия для копра типа «Константа-КП» и аналогов);

– начальная скорость бойка рассчитана по формуле

$$V_y = \sqrt{\frac{2E}{m}}; \quad (1)$$

– материал трубы – сталь 20;

– физические свойства материала при $t = 20^\circ C$; $E = 2.13 \cdot 10^{11}$ Па;
 $\rho = 7859 \text{ кг/м}^3$; $\mu = 0.3$;

– материал бойка принят абсолютно жестким.

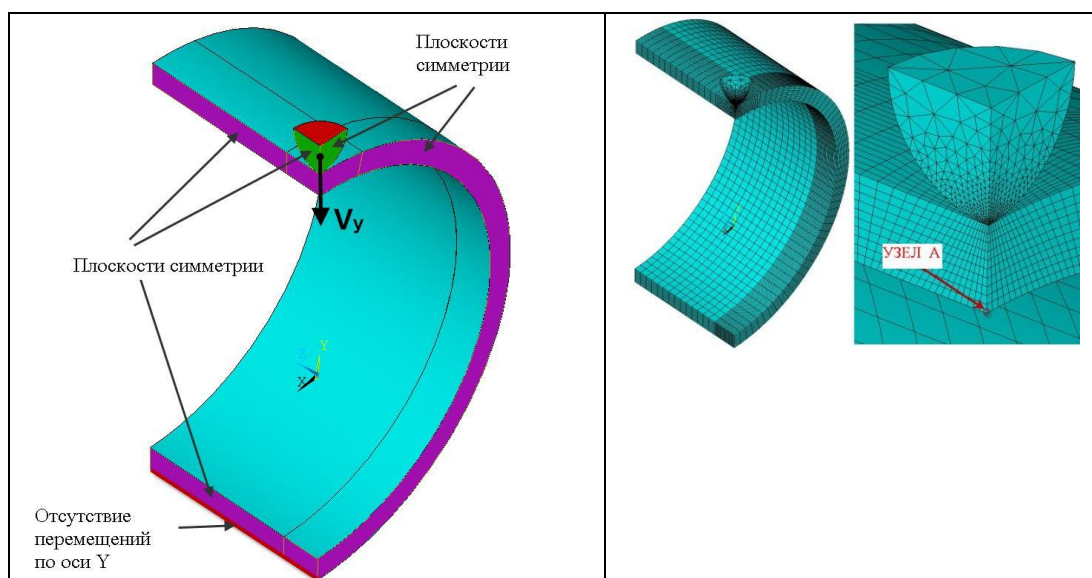
Свойства пластичности материала трубы не учитывались.

Расчет производился для типоразмеров труб, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Типоразмеры труб, для которых производились расчеты

| Наружный диаметр D, мм | Толщины стенок t, мм |
|------------------------|----------------------|
| 73 | 5,5 |
| 89 | 6, 8, 10, 12 |
| 114 | 6, 8, 10, 12 |
| 159 | 6, 8, 10, 12 |
| 219 | 6, 8, 10, 12 |
| 325 | 6, 8, 10, 12 |
| 426 | 6, 8, 10, 12 |



Расчетная модель стального патрубка

В качестве граничного условия был запрет перемещения в направлении оси Y по нижнему ребру трубы. Расстояние между трубой и полусферой в начальный момент задано 10 мкм. Нагрузки определялись для узла А. Четверть расчетной модели представлена на рисунке.

Результаты пиковых значений напряжений для труб разных наружных диаметров с различной толщиной стенки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Пиковые значения напряжений

| Наружный диаметр, мм | Толщина стенки, мм | Напряжение, МПа |
|----------------------|--------------------|-----------------|
| 73 | 5,5 | 99,0 |
| 89 | 6 | 82,0 |
| | 8 | 54,2 |
| | 10 | 36,2 |
| | 12 | 27,8 |
| 114 | 6 | 78,0 |
| | 8 | 53,5 |
| | 10 | 35,4 |
| | 12 | 23,0 |
| 159 | 6 | 59,5 |
| | 8 | 46,9 |
| | 10 | 32,7 |
| | 12 | 20,8 |
| 219 | 6 | 51,1 |
| | 8 | 42,1 |
| | 10 | 33,8 |
| | 12 | 24,7 |
| 325 | 6 | 37,1 |
| | 8 | 31,2 |
| | 10 | 22,7 |
| | 12 | 19,2 |
| 426 | 6 | 46,5 |
| | 8 | 29,1 |
| | 10 | 24,3 |
| | 12 | 20,4 |

Расчет напряжений (σ_d), при воздействии бояка непосредственно на покрытие производился по формуле [4]

$$\sigma_d = \sigma_{st} \cdot k_{din}, \quad (2)$$

где σ_{st} – напряжение, возникающее при статическом приложении массы бояка;
 k_{din} – динамический коэффициент.

В свою очередь,

$$k_{din} = 1 + \sqrt{1 + \frac{2H}{\delta_{st}}}, \quad (3)$$

где H – высота падения груза (в нашем случае для 15 Дж она составляет 0,5м);
 δ_{st} – перемещение расчетной точки трубы при приложении статической нагрузки; для трубы [8]

$$\delta_{st} = \frac{\pi D(D-t)\sigma_{st}}{4tE}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости.

Результаты расчетов динамических напряжений, а также соотношение напряжений при прямом и обратном ударе представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные данные

| Деформация образца (δ_{st}) $\times 10^{-6}$, м | Наружный диаметр образца (D), м | Толщина образца (t), м | k din | σ_d , Мпа | σ_{dn}/σ_{do} |
|---|---------------------------------|------------------------|----------|------------------|---------------------------|
| 5,02 | 0,073 | 0,0055 | 447,16 | 670,8 | 6,78 |
| 6,90 | 0,089 | 0,006 | 381,603 | 572,4 | 6,98 |
| 5,05 | 0,089 | 0,008 | 445,8748 | 668,8 | 12,34 |
| 3,94 | 0,089 | 0,01 | 504,6415 | 757,0 | 20,91 |
| 3,20 | 0,089 | 0,012 | 559,8306 | 839,7 | 30,21 |
| 1,15 | 0,114 | 0,006 | 295,8105 | 443,7 | 5,69 |
| 8,46 | 0,114 | 0,008 | 344,6139 | 516,9 | 9,66 |
| 6,64 | 0,114 | 0,01 | 388,848 | 583,3 | 16,48 |
| 5,43 | 0,114 | 0,012 | 430,0111 | 645,0 | 28,04 |
| 22,73 | 0,159 | 0,006 | 210,7324 | 316,1 | 5,31 |
| 16,82 | 0,159 | 0,008 | 244,7759 | 367,2 | 7,83 |
| 13,28 | 0,159 | 0,01 | 275,3724 | 413,1 | 12,63 |
| 10,92 | 0,159 | 0,012 | 303,5972 | 455,4 | 21,89 |
| 43,59 | 0,219 | 0,006 | 152,4616 | 228,7 | 4,48 |
| 32,38 | 0,219 | 0,008 | 176,7187 | 265,1 | 6,30 |
| 25,66 | 0,219 | 0,01 | 198,3966 | 297,6 | 8,80 |
| 21,18 | 0,219 | 0,012 | 218,2787 | 327,4 | 13,26 |
| 96,88 | 0,325 | 0,006 | 102,5989 | 153,9 | 4,15 |
| 72,20 | 0,325 | 0,008 | 118,6843 | 178,0 | 5,71 |
| 57,40 | 0,325 | 0,01 | 132,9911 | 199,5 | 8,79 |
| 47,53 | 0,325 | 0,012 | 146,0495 | 219,1 | 11,41 |
| 167,20 | 0,426 | 0,006 | 78,34134 | 117,5 | 2,53 |
| 124,80 | 0,426 | 0,008 | 90,51758 | 135,8 | 4,67 |
| 99,36 | 0,426 | 0,01 | 101,3227 | 152,0 | 6,26 |
| 82,40 | 0,426 | 0,012 | 111,1622 | 166,7 | 8,17 |

По результатам проведенных расчетов видно, что напряжения при обратном ударе ниже, чем при прямом, от 2,5 до 30 раз. Причем с увеличением толщины стенки и уменьшением диаметра разница возрастает.

Поскольку для большинства внутренних покрытий стойкость к прямому удару выше 10 Дж, минимальная энергия удара с наружной поверхности должна быть не менее 25 Дж. Современное испытательное оборудование, такое как маятниковый

копер «Константа-КП» и аналоги, может производить ударные воздействия с максимальной энергией 15 Дж.

Для подтверждения расчетной модели было произведено определение ударной прочности образцов различных типоразмеров при прямом и обратном ударе (табл. 4).

Таблица 4

Экспериментальные данные ударной прочности образцов

| Марка образца лакокрасочного покрытия | Наружный диаметр образца (D), мм × толщина стенки, мм | Сплошность после прямого удара при энергии удара 15 Дж (определялась из расчета 5 кВ/мм) | Сплошность после обратного удара при энергии удара 15 Дж (определялась из расчета 5 кВ/мм) | Фактическая ударная прочность при прямом ударе, Дж |
|---------------------------------------|---|--|--|--|
| ТРЭПП-ТР | 259 × 8 | Несплошное | Сплошное | 9 |
| ТРЭПП-ТР | 114 × 8 | Сплошное | Сплошное | 15 |
| ТРЭПП-ТР | 159 × 6 | Сплошное | Сплошное | 15 |
| ТРЭПП-ТР -90 | 259 × 8 | Несплошное | Сплошное | 12 |
| П-ЭП-585 | 325 × 6 | Сплошное | Сплошное | 15 |
| П-ЭП-585 | 426 × 8 | Сплошное | Сплошное | 15 |
| П-ЭП-585 | 219 × 8 | Несплошное | Сплошное | 12 |
| Аргоф | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 3 |
| Алмаз | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 3 |
| Major Pack MPLAG 14 | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 12 |
| Major Pack MPAG 58 | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 6 |
| Major Pack MPAG 96 | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 9 |
| Poly-Plex-P | 73 × 5,5 | Несплошное | Сплошное | 3 |

Из полученных результатов видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом. У девяти из тринадцати покрытий при воздействии бойка копра непосредственно на покрытие происходило его разрушение, которое фиксировалось при помощи электроискрового дефектоскопа с испытательным напряжением 5 кВ/мм по стандарту ASTM G62. Определить фактическое соотношение ударной прочности при прямом и обратном ударе не представлялось возможным, поскольку максимальная энергия копра составляет 15 Дж, однако для типоразмера 73 × 5,5 мм она более 15.

Подводя итог проделанной работы, можно сделать следующие практически значимые выводы:

- данные, полученные расчетным методом, соответствуют результатам, полученным экспериментальным путем;
- значения напряжений, полученные методом компьютерного моделирования обратного удара, ниже, чем при прямом (в некоторых случаях на порядок). Причем с увеличением толщины стенки и уменьшением диаметра разница возрастает. Данный факт свидетельствует о большей информативности метода прямого удара, значения которого не зависят от диаметра и толщины стенки трубы;

– метод обратного удара моделирует реальное ударное воздействие, возможное в процессе хранения, транспортировки и СМР, но, как показывает практика, отбраковки по данному показателю не происходит. В свою очередь, метод прямого удара косвенно характеризует целый ряд параметров покрытия (например степень отверждения полимерной основы, эластичность покрытия, адгезию и др.), что позволяет в ходе приемо-сдаточных испытаний на заводе-изготовителе проводить экспресс-отбраковку изделий для последующих детальных исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 29309-92 Покрытия лакокрасочные. Определение прочности при растяжении.
2. ГОСТ 18299-72*. Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости.
3. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.
4. Жуков В.Г. Механика. Сопротивление материалов: Учеб. пособие. – СПб.: Лань, 2012. – 416 с.
5. ASTM G62 – Standard test methods for holiday detection in pipeline coatings.
6. Применение программного комплекса ANSYS для расчетов арматуры / А.В. Белобородов, А.П. Комаров, Г.Н. Новаковский, М.М. Ерофеев // САПР и графика. – 2008. – Октябрь. – С. 80-82.
7. Лукьянова И.Э., Шмелев В.В. Особенности совместного использования программных продуктов FLOWVISION и ANSYS для определения напряженного состояния нефтяных резервуаров // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. – Уфа: УГНТУ, 2006. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Lukyanova/Lukyanova_1.pdf.
8. NACE Standard TM0177, Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in h2s environments.

Статья поступила в редакцию 8 октября 2013 г.

APPLICABILITY EVALUATION OF THE METHOD OF DIRECT AND INVERSE IMPACT FOR DETERMINING THE PROPERTIES OF INTERNAL ANTI-CORROSION COATINGS PIPELINES

P.E. Yudin¹, A.A. Akulinin²

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

² LTD «Research and Production Center» Samara»
B letter, 3, Garage passage, Samara, 443022

The paper compares the methods of direct and reverse impact testing of internal anti-corrosion coatings of oil and gas pipes and makes a conclusion on the applicability of the reverse-impact method for the quality evaluation of pipes with internal anti-corrosion coatings.

Keywords: *method of direct impact, method of reverse impact, anti-corrosion coatings, impact strength, standard size, pipeline, strength calculation.*

*Pavel E. Yudin, Postgraduate Student.
Alexander A. Akulinin, Lead Engineer.*