

На правах рукописи



Морковин Андрей Витальевич

**СТРУКТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ СОЕДИНЕНИЯ
СТЕКЛА И СТАЛИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОМЕТАЛЛОКОМПОЗИТА**

Специальность 01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», на кафедре механики и математического моделирования Инженерной школы

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры механики и математического моделирования Инженерной школы Дальневосточного федерального университета (ФГБОУ ВО ДВФУ), г. Владивосток
Любимова Ольга Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Сопротивление материалов», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолГТУ»), г. Волгоград
Захаров Игорь Николаевич

кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Машиностроение и металлургия», ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет», г. Комсомольск-на-Амуре
Бахматов Павел Вячеславович

Ведущая организация: Минобрнауки России, ФГБУН Институт Проблем Машиноведения Российской Академии Наук (ИПМАН РАН), г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.07 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» по адресу 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, проспект Ленина, 27, факс (4217) 5361-50, dis@knastu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольского-на-Амуре государственного университета» и на сайте https://sovnet.knastu.ru/diss_defense.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Григорьева А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Расширяющееся практическое использование стекол определяется современными способами их упрочнения и выбором основных практически значимых свойств стекла. Например, при изготовлении стекло-металлических труб, основную практическую ценность имеет химическая и термическая стойкость стекла, а при изготовлении стеклометаллокомпозита – высокая прочность при сжатии, низкая плотность и способность спаиваться с металлом. Стеклометаллокомпозит – слоистый конструкционный материал, в котором слои металла (алюминия, стали или титана) чередуются со слоями стекла. Технология подразумевает обжигание стеклянного слоя металлическими оболочками, которые дополнительно играют роль защитных покрытий и препятствуют образованию поверхностных микродефектов на стекле, что приводит к повышению статической и динамической прочности стеклянного слоя и композита в целом. Актуальность его использования заключается в удешевлении, уменьшении веса при высоких прочностных характеристиках, коррозионной и радиационной стойкости. Выбор металла в составе стеклометаллокомпозита ограничен и обуславливается задачами практического использования. При исследовании возможности получения стеклометаллокомпозитов цилиндрической формы на базе стекла и стали были разработаны основы для создания стеклометаллокомпозитной арматуры, которая рассматривается как перспективная альтернатива стальной.

В основе способа изготовления стеклометаллокомпозита лежит возможность получения прочных соединений стекла и металла, тип металла существенно корректирует технологические режимы. С одной стороны, при моделировании технологии можно ориентироваться на ряд работ по получению спаев стекла с металлом для применения их в электротехнике, при изготовлении медицинского и научного оборудования. С другой стороны, технология стеклометаллокомпозита на основе стекла и стали имеет свои особенности и актуальные проблемы, среди которых нерегулярная структура зоны соединения стекла и металла, наличие дефектов в зоне соединения и как результат остаточные напряжения в стекле и композите в целом.

Степень разработанности темы. Развитие технологии спаев стекла и керамики с металлами исторически протекает экспериментальным путем. Основные теоретические подходы получения спаев стекла с металлом разработаны в 60-х годах прошлого века и опираются на экспериментальные исследования, полученные в это же время. Теоретические основы соединения стекла и керамики с металлами были заложены в работах Преснова В.А., Якубени М.П., Бачина В.А., Новодворского Ю.Б. и Мазурина О.В. Однако общий теоретический подход, способный справиться с задачей детального описания экспериментальных данных, до сих пор отсутствует.

Спаи стекла и керамики с металлом в основном используются в электровакуумной промышленности, поэтому большинство исследований

сосредоточено на получении соединений на основе стекла и керамики и алюминия, меди, никеля, кобальта, платины и молибдена, что подтверждается обзорными работами Роуса Б. и Любимова М. Л. Получение спаев стекла со сталью затруднено процессами роста оксидных слоев на поверхности стали во время температурной обработки в обычной окислительной среде, поэтому при спаивании стекла со сталью используют методы хромирования, серебрения и омеднения стальной поверхности, что усложняет технологию спаивания и приводит к удорожанию готового изделия. При обзоре современного состояния исследуемого вопроса замечено, что работ по спаям именно стекла и стали, во-первых, мало, а во-вторых, они, как правило, носят характер технологических рецептов. Не найдено работ, кроме Макаровой Н.О., Татаринцевой О.С., Т. Шмидта и Б. Киркера, исследующих влияние свойств и структуры зоны соединения на прочностные характеристики соединения стекло-сталь.

Технология изготовления стеклометаллокомпозита, являющегося объектом исследования в данной работе, находится в стадии экспериментальной разработки. Публикаций по проблеме создания стеклометаллокомпозита ограничены небольшим числом авторов, среди которых Пикуль В.В., Гончарук В.К., Любимова О.Н., Гридасова Е.А. и Солоненко Э.П. Актуальным является комплексное исследование влияния качества соединения на свойства стеклометаллокомпозита на основе стекла и стали, что и отражено в данной диссертационной работе.

Целью работы является исследование влияния параметров технологии изготовления стеклометаллокомпозита на структуру и механические свойства зоны соединения стекла со сталью, определение оптимальных параметров технологии.

Основные задачи исследования:

- математическое моделирование механических и диффузионных процессов, протекающих в зоне соединения при изготовлении спая стекла со сталью в технологии изготовления стеклометаллокомпозита цилиндрической формы;
- проведение экспериментальных исследований с целью получения оптимальных параметров технологии спаивания стекла со сталью и аналитическая обработка экспериментальных исследований зоны соединения стекло-сталь;
- исследование механических свойств зоны соединения, полученной при различных технологических режимах, и их влияние на механические свойства стеклометаллокомпозита.

Научная новизна. Выполненная работа является одним из первых системных исследований по моделированию зоны соединения стекла со сталью со специальной структурой и механическими свойствами в технологии изготовления стеклометаллокомпозита, в процессе выполнения которой были получены следующие **новые результаты:**

- с использованием классических подходов механики сплошной среды предложена модель, которая позволяет определить время образования физического контакта при соединении стекла с металлом и управлять отдельными параметрами технологического процесса: скоростью нагрева, температурой выдержки и давлением. Адекватность модели доказана экспериментально;

- экспериментально доказано, что при варьировании отдельных параметров в технологии получения стеклометаллокомпозита возможно образование диффузионной зоны, которая является стеклом, насыщенным оксидами железа.

- доказано существенное влияние структуры зоны соединения стекла со сталью и ее механических характеристик на механические свойства стеклометаллокомпозита, экспериментально получены оптимальные параметры переходной зоны при соединении боросиликатного стекла и малоуглеродистой стали;

- решена задача определения напряженно-деформированного состояния в стеклометаллокомпозитном стержне в процессе изготовления с учетом диффузионных процессов в зоне соединения, релаксации напряжений в стекле и пластического течения в металле.

Положения, выносимые на защиту:

- механическая модель, описывающая процесс образования физического контакта в цилиндрических спаях стекла и металла;

- экспериментальные исследования структуры и механических свойств зоны соединения в зависимости от варьирования отдельных параметров режима изготовления;

- экспериментальные исследования влияния структуры зоны соединения стекла и стали на механические свойства стеклометаллокомпозита: сопротивление растяжению, сжатию и изгибу;

- математическая модель, описывающая технологические и остаточные напряжения в стеклометаллокомпозитном стержне, с учетом диффузионных процессов в зоне соединения, релаксации напряжений в стекле и пластического течения в металле, и ее численная реализация.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении новых сведений о физико-химических и механических процессах, происходящих при спаивании стекла со сталью в зоне их соединения. Изучено влияние температуры, времени и способа дополнительной обработки соединяемых поверхностей на механические свойства нового конструкционного материала – стеклометаллокомпозита.

Практическая значимость работы заключается в получении спая стекла с малоуглеродистой сталью в окислительной среде без хрупких фаз в зоне соединения, выявлении закономерности образования хрупких фаз в зоне соединения стекла со сталью, и отработке способа регулирования и уменьшения их вредного влияния на механические свойства соединения. Предложенные в работе методы расчета отдельных параметров технологического режима могут быть использованы для оптимизации режимов получения и термической обработки слоистых композитов и при соединении металла с керамикой, металла с пластиком и стекла с керамикой.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена привлечением обширного экспериментального материала и его количественным и качественным анализом, а также корректным применением

методик экспериментальных исследований и современных методов статистической обработки полученных данных.

Для проверки выдвинутых положений в работе было проведено самостоятельное экспериментальное исследование, основу которого составили результаты исследования (графики, фотографии и таблицы с результатами измерений) экспериментальных образцов стеклометаллокомпозита. Полученные эмпирические данные позволили сделать оригинальные выводы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: Международной конференции «Advanced Problems in Mechanics», г. Санкт-Петербург, 2014 г.; Международной конференции «Физическая мезомеханика многоуровневых систем-2014. Моделирование, эксперимент, приложения», г. Томск, 2014 г.; Материалы V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС и нанотехнологий», г. Новосибирск, 2015 г.; Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 60-летию Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, 2017 г.; конференции II Дальневосточной школы-семинар «Фундаментальная механика в качестве основы совершенствования промышленных технологий, технических устройств и конструкций», г. Комсомольск на Амуре, 2017 г.

Личный вклад заключается в совместной с научным руководителем постановке задач исследования, формулировке положений и выводов, выносимых на защиту, и написании статей по теме исследования. Автор лично планировал эксперимент, выполнял все экспериментальные исследования по теме работы, анализировал и обобщал полученные результаты. Автор лично участвовал в разработке математических моделей для поставленных задач, выполнил, обработал и проанализировал все необходимые расчеты. В работах [1,2,12,13] автор разрабатывал алгоритмы численной реализации и выполнял все расчеты, в [3,4,7,8,10] участвовал в постановке задачи, планировал и проводил все эксперименты, анализировал результаты, в [5,6] разрабатывал конструкцию изделия, в [9,11] разрабатывал математическую модель и выполнял расчеты.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, в том числе: 6 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, 2 Патента на изобретение РФ, 2 статьи в зарубежных научных журналах, индексируемых в Scopus, 3 публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных научных и научно-практических конференций и семинаров.

Связь работы с научными программами и темами. Исследования, представленные в диссертации, проводились в рамках НИР: «Разработка технологии изготовления нового композитного материала стеклометаллокомпозита как перспективного материала на основе стекла для решения актуальных задач индустрии наноматериалов», ФЦП Соглашение № 14.575.21.0009 УНИ

RFMEFI57514X0009, 2014–2015 гг. и гранта РФФИ 17-301-50021 мол_нр , 2017-2018 гг.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 117 наименований. Текст работы изложен на 178 страницах. Диссертация содержит 130 рисунков и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень проработки темы диссертации, определены цель и основные задачи работы, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Кратко представлено содержание диссертации по главам.

В **первой главе** проведен обзор экспериментальных и теоретических способов получения спая стекла и металла цилиндрической формы, рассмотрены способы изготовления стеклометаллокомпозита и описаны технологические проблемы, оказывающие существенное влияние на его свойства. Выполнена постановка задачи, при которой определены основные параметры технологического процесса, оказывающие существенное влияние на структуру и состав зоны соединения стекла и стали. Описаны стратегия проведения экспериментальных исследований.

Изготовление экспериментальных образцов потребовало разработки и изготовления специального оборудования: термической печи (Рисунок 1, а) с оригинальными камерами, легко модифицируемыми под экспериментальные запросы (Рисунок 1, б), в каждой камере возможно изготовление до пяти образцов, что сокращает экономические затраты при статистических исследованиях.

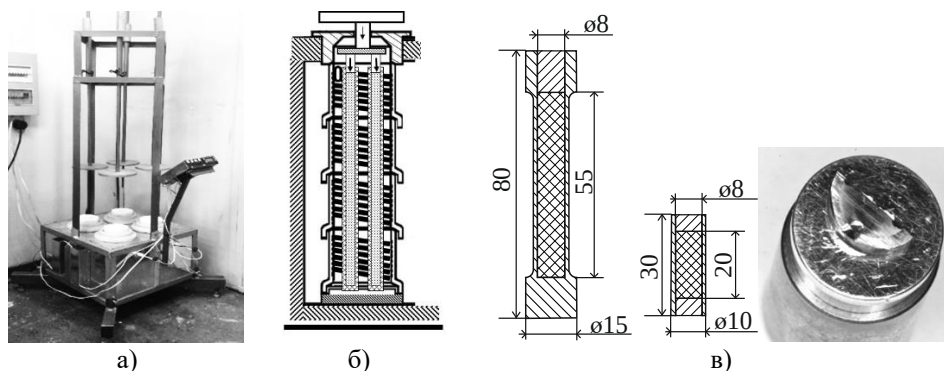


Рисунок 1 – а) – термическая печь; б) камера печи; в) экспериментальные образцы стеклометаллокомпозита для испытаний на растяжение, сжатие и микроскопических исследований

Технология изготовления включала: предварительную холодную химическую обработку соединяемых поверхностей стекла и стали-ХО (последовательно спиртом, азотной кислотой и дистиллированной водой); формирование сборки (Рисунок 2, а), содержащей детали из стекла и стали; температурную обработку (нагрев до температуры размягчения стекла, выдержку и охлаждение) в обычной среде без использования вакуума или инертных газов; обработку давлением. Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены два типа экспериментальных образцов СМК на основе стекла НС-1 и стали 20 (Рисунок 1, в).

Во **второй главе** решается задача об образовании физического контакта между стеклом и сталью при пайке с целью управления технологическими параметрами. Геометрическая схема экспериментальных образцов стеклометаллокомпозитных стержней приведена на Рисунке 2, а. Образец подвергается температурной обработке: нагреву, выдержке и охлаждению, на первых двух этапах стеклянный стержень под действием давления деформируется и заполняет свободный объем. Для определения времени образования физического контакта между стеклом и металлом, по аналогии с классической задачей Рейнольдса, рассматривается процесс сжатия вязкого (стеклянного) слоя между двумя цилиндрическими пластинами (Рисунок 2, б). Осевая симметрия, пренебрежение ускорением частиц вязкого слоя и толщиной металлических пластинок, а также условие равномерного движения верхней пластинки позволяют переписать уравнения Навье-Стокса и условие неразрывности в виде:

$$\eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial r}, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0,$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \text{при } z = 0: v_z &= 0, v_r = 0, \\ \text{при } z = h: v_z &= \frac{dh}{d\tau} = v(\tau), v_r = 0, \\ \text{при } r = r_\phi: p &= 0, \end{aligned}$$

где η – коэффициент вязкости; r и z – соответственно радиальная и осевая координаты частицы слоя; v_r – скорость вязкого слоя в радиальном направлении; p – давление в слое; τ – время; v_z – скорость вязкого слоя в осевом направлении; h – текущая толщина слоя; $v(\tau)$ – скорость перемещения верхнего цилиндра в осевом направлении; r_ϕ – радиус стеклянного слоя при достижении физического контакта. При моделировании считалось, что скорость перемещения верхней пластины равна скорости изменения толщины вязкого слоя по времени.

При интегрировании уравнения равновесия с учетом изменяющейся вязкости стекла получается нелинейное уравнение, связывающее время образование физического контакта с нагрузкой и вязкостью стекла:

$$\int_0^{\tau_{\phi}} \frac{1}{\eta(\tau)} d\tau = \frac{3\pi r_{\phi}^4}{4Q} \left(\frac{1}{h_{\phi}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right),$$

здесь τ_{ϕ} – время образования физического контакта; h_0 – начальная толщина стеклянного слоя; $h_{\phi} = \frac{r_0^2 h_0}{r_{\phi}^2}$ – конечная толщина стеклянного слоя.

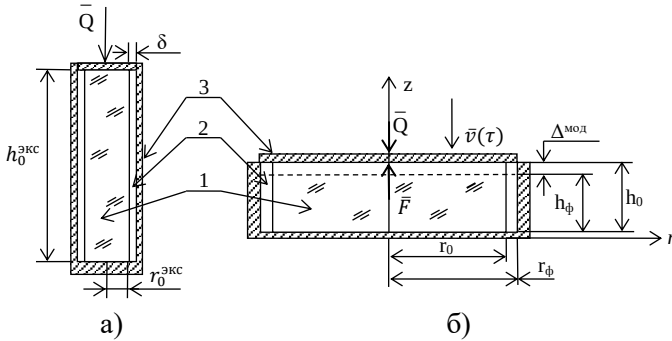


Рисунок 2 – Стеклометаллокомпозит: а) схема экспериментального образца; б) модель: 1 – стекло; 2 – свободный объем; 3 – металл

Результаты вычислений показывают, что с ростом давления и температуры выдержки время образования физического контакта снижается. При медленном нагреве со скоростью менее 15 °С/мин образование физического контакта происходит на стадии нагрева (при давлении ≥ 5 МПа). При нагреве со скоростью более 15 °С/мин физический контакт образуется при температуре выдержки и может занимать, при давлении менее 5 МПа, более 30% от времени всего интервала.

Для оценки теоретических результатов выполнен эксперимент по определению величины усадки и времени, за которое происходит заполнение стеклом свободного объема (Рисунок 2). При переходе от моделируемой задачи к реальной выполнялось условие равенства свободных объемов:

$$\delta h_0^{\text{экс}} (2r_0^{\text{экс}} + \delta) = (r_{\phi}^2 - r_0^2) h_0,$$

где, δ – зазор между стеклом и металлом в экспериментальном образце СМК стержня; $h_0^{\text{экс}}$ – начальная высота стекла в образце; $r_0^{\text{экс}}$ – начальный радиус стекла в образце. Были подготовлены две серии экспериментальных образцов с различной высотой стеклянного стержня (серия №1 – $h_0^{\text{экс}}=20$ мм, серия №2 – $h_0^{\text{экс}}=15$ мм) по 15 штук, к которым был применен один и тот же технологический режим. Экспериментальные данные по усадке $\Delta^{\text{экс}}$ незначительно превышают теоретические $\Delta^{\text{мод}}$: для серии №1 – на 2,5%, для серии №2 – на 0,6%. Напротив, фактическое время образования физического контакта $\tau_{\phi}^{\text{экс}}$ меньше расчетного $\tau_{\phi}^{\text{мод}}$: для серии №1 – на 6,6%, а для серии №2 – на 7,1%.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию структуры и фазового состава зоны соединения в спаяе сжатия стекла со сталью при изменении параметров технологического режима получения стеклометаллокомпозита.

Исследовались образцы, полученные с вариацией таких параметров в технологическом режиме, как максимальная температура (Т), время выдержки (t) и обработка: холодная химическая обработка (ХО) и дополнительная обработка стали тетраборатом натрия после холодной химической обработки (ХО и В, Таблица 1).

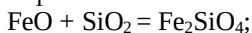
Таблица 1 – Экспериментальные данные по ширине диффузионной зоны (мкм)

Т, °С	Тип обработки			
	ХО		ХО и В	
	t=30,40,50,60 (мин)	t=100,120 (мин)	t=40,60(мин)	t=100,120 (мин)
750	79,6; 81,5(40)	85; 87 (100)	97; 95(40)	115,3; 98 (120)
800	106; 105 (30); 117,2; 125,1 (60)	110; 106; 113 (100)	122; 136(60)	145,8; 135,2(100)
850	12; 16 (30); 22 (40); 24 (50)	36; 34; 41 (100)	132; 139 (60)	151,2; 159,5(100)

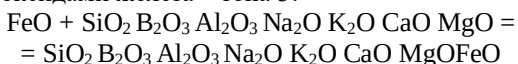
Для исследования структуры зоны соединения стекла и стали готовился шлиф (Рисунок 1, в). Микроструктура исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N в режиме отраженных электронов (BSECOMP) при различных увеличениях. Элементный состав исследовался с помощью энергодисперсионного флуоресцентного анализа в отдельных точках и линейным сканированием. При проведении экспериментальных исследований замечено, что фактически наблюдается диффузия только ионов железа из оксидного слоя в стекло. В Таблице 1 представлены результаты измерения ширины диффузионной зоны как среднее значение пяти линий изменения концентрации железа в составе при линейном сканировании. Анализ зоны соединения в образцах позволил установить два типа механизма реакции, протекающих в образцах, и выделить параметры, при которых зона соединения содержит отслоения, трещины и пузыри. На Рисунке 3 приведены характерные микроструктуры в зоне соединения. На Рисунке 3, а – в образцах без обработки зоны 1 и 4 – сталь и стекло, зона 2 представляет слой, составленный из различных оксидов FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄, которые частично растворяются в стекле и образуют зону 3, однако, зачастую именно по границе зон 1 и 2 наблюдаются значительные отслоения и трещины.

Микроструктура зоны соединения при холодной химической обработке на Рисунке 3, б (Таблица 1 столбцы ХО) отличается тем, что зона оксидов состоит из вюститита (FeO), который лучше растворяется в расплаве стекла. Химические реакции протекают параллельно:

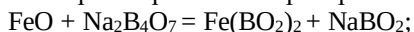
образуется кристаллическая фаза фаялита – зона 2:



стекло насыщается оксидами железа – зона 3:



При обработке внутренней поверхности припоем на основе тетрабората натрия на Рисунке 3, в (Таблица 1 столбцы ХО и В) после холодной химической обработки последовательно проходят следующие процессы: образовавшийся слой вюстита растворяется в тетраборате натрия:



а затем при выдержке при максимальной температуре все растворяется в расплаве стекла, образуя зону 2:

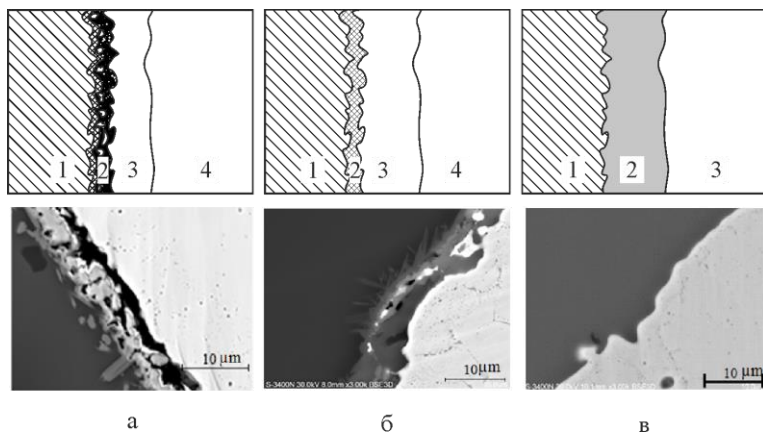
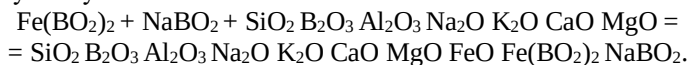


Рисунок 3 – Схемы формирования зоны соединения: а) без холодной обработки, холодная обработка и $T=850^\circ\text{C}$; б) холодная обработка и $750 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$; в) обработка тетраборатом натрия (бурой) после холодной обработки и $750 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$

Замечено, что при использовании дополнительной обработки бурой после холодной химической обработки зона соединения более однородная без дополнительных кристаллических фаз с неупорядоченной границей и фрагментов нерастворенных оксидов железа.

Для обработки экспериментальных данных (построения регрессионной модели) использовался полный факторный эксперимент типа 2^3 , с числом факторов, равным 3 и числом уровней, равным 2. Количество опытов равно $N=8$. В качестве факторов оптимизации функции y (ширины диффузионной зоны) рассматривались три фактора: $x_1 = T$ (температура), $x_2 = t$ (время выдержки), $x_3 = B$ (способ обработки – отсутствие или наличие буры). Варианты значений уровней факторов приведены в Таблице 2.

Приведем результаты построения регрессионных моделей для вариантов I–III, в уравнениях оставлены коэффициенты, значимые на уровне значимости $\alpha=0,05$:

I: $y = 98,128 - 11,541T + 5,903t + 33,603B + 25,234TB$;

II: $y = 89,444 - 2,856T + 6,806t + 33,931B + 2,781Tt + 24,906TB$;

$$\text{III: } y = 104,855 - 18,268T + 5,774t + 35,232B + 3,814Tt + 23,605TB.$$

Таблица 2 – Варианты определения значений уровней факторов

Варианты	Уровень фактора	Температура, T (°C)	Длительность выдержки, t (мин)	Тип обработки
I	–1	750, 800	30, 40, 50, 60 (≤ 60)	ХО
	+1	850	100, 120 (≥ 100)	ХО и В
II	–1	750	30, 40, 50, 60 (≤ 60)	ХО
	+1	850	100, 120 (≥ 100)	ХО и В
III	–1	800	30, 40, 50, 60 (≤ 60)	ХО
	+1	850	100, 120 (≥ 100)	ХО и В

Полученные модели (I)–(III) адекватны, и теоретически любая из трех описывает зависимость ширины диффузионной зоны от изменений параметров режима, их анализ показывает, что ширина зоны может быть сделана сколь угодно большой при увеличении температуры, времени выдержки и наличии буры. Однако, так как соединение стекла и стали происходит в окислительной атмосфере, при повышении температуры без обработки тетраборатом натрия наблюдается рост и структурное изменение состава оксидного слоя на стали, что приводит к уменьшению ширины зоны, поэтому практически температура ограничена значением 850 °C. Можно также заметить, что при минимальных значениях таких факторов, как температура и время выдержки, влияние обработки поверхности стали бурой на ширину диффузионной зоны не имеет существенного значения, но при более высоких температурах и длительных выдержках разница в ширине диффузионной зоны в обработанных бурой образцах составляет более 100%, поэтому при температурах 800 и 850 °C и времени более 60 мин поверхность стали должна быть обработана бурой.

В **четвертой главе** приведены результаты экспериментальных исследований механических свойств зоны соединения и механических свойств стеклометаллокомпозита с разным качеством зоны соединения.

Исследования микротвердости и модуля упругости при индентировании проводились на динамическом микротвердомере SHIMADZU DUN-211S четырехгранной пирамидкой Берковича, отпечатки ставились от центра образца к краю. На Рисунке 4 приведены результаты измерений соответственно микротвердости и модуля упругости при индентировании образцов, приготовленных по разным режимам, диаграммы средних значений в стекле, диффузионной зоне и стали показывают, что значения модуля упругости практически не изменяются.

Среднее значение микротвердости в стальной оболочке в составе стеклометаллокомпозита составляет 162 HV, что на 12 HV выше, чем в стальной оболочке, не прошедшей термообработку. Аналогично средняя микротвердость стекла в стеклометаллокомпозите составляет 556 HV, на 47,74 HV выше, чем в стекле СН-1. Средняя микротвердость в переходной зоне во всех образцах ниже, чем в стекле.

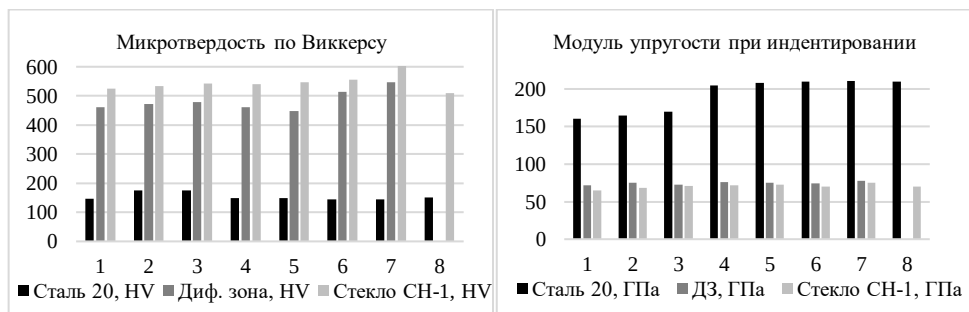


Рисунок 4 – а) микротвердость; б) модуль упругости; на горизонтальной оси отмечены номера режимов: 1 - $T=850^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 2- $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 3 - В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 4 - В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=80$ мин; 5 - В $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=80$ мин; 6- $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин; 7 - В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин; 8 - материал без обработки.

Для экспериментальной оценки влияния качества зоны соединения на прочность стеклометаллокомпозита были проведены испытания на растяжение образцов, изготовленных по различным режимам (Рисунок 5, а).

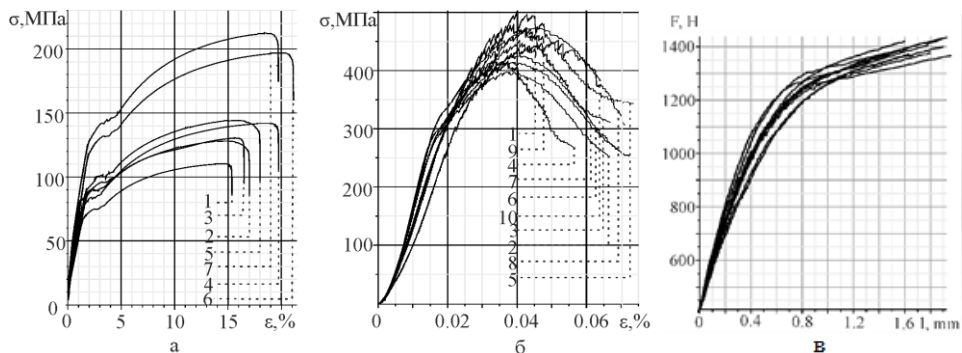


Рисунок 5 – а) условные диаграммы растяжения образцов: 1 – $T=850^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 2 – $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 3 - В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=60$ мин; 4 – В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=80$ мин; 5 – В $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=80$ мин; 6 – $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин; 7 – В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин; б) условные диаграммы сжатия образцов № 7 – В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин, в) диаграмма изгиба образцов стеклометаллокомпозита № 7 - В, $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин.

После механических испытаний на растяжение экспериментальных образцов были выделены режимы, при которых достигаются максимальные значения при растяжении: 184÷210 МПа (режим №6 $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин, тип обработки – ХО) и 225÷250 МПа (режим №7 $T=800^{\circ}\text{C}$, $t=100$ мин, тип обработки – ХО и В). Несмотря на незначительные различия в пределах прочности при растяжении, зона соединения при ХО и В более однородная без дополнительных кристаллических фаз с

неупорядоченной границей и фрагментов нерастворенных оксидов железа как в случае с ХО. Исследовалось поведение экспериментальных образцов по выбранным режимам при проведении статических испытаний на сжатие (Рисунок 5, б) и на изгиб (Рисунок 5, в).

В образцах, изготовленных по режиму №7, исследовался характер распределения напряжений (Таблица 3) с привлечением рентгеновского анализатора остаточных напряжений Rigaku msf-3m (Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, г. Комсомольск на Амуре). Образец стеклометаллокомпозитного стержня имеет цилиндрическую форму и сложное компонентное содержание, его ориентация относительно сканирующего детектора для получения остаточных напряжений представлена на Рисунке 6.

Таблица 3 Остаточные напряжения. Направления σ_x приведены на Рисунке 6

σ_x	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1)	98,88	110,71	110,42	100,89	106,9	103,84	102,06	112,8	114,96	115,93
2)	5,49	4,85	4,67	4,8	4,78	4,98	5,18	5,41	5,17	4,59
3)	97,26	89,57	91,1	93,9	88,1	87,8	93,62	91,7	82,56	99,16

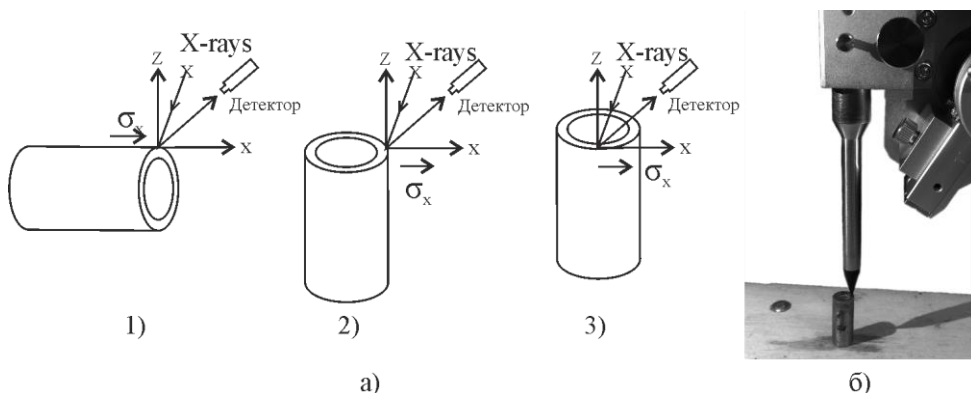


Рисунок 6 – а) схемы расположения образца стеклометаллокомпозитного стержня под детектором; б) фотография расположения образца под детектором.

В пятой главе численно-аналитическим методом рассчитывается эволюция напряженно-деформируемого состояния цилиндрического стеклометаллокомпозита при температурной обработке с учетом изменения концентрации в зоне соединения, структурных изменений в стекле и пластического течения в стали. Формирование соединения происходит при высокой температуре и незначительном давлении, поэтому при моделировании предполагалось, что диссипативный вклад напряжений не оказывает существенного влияния на процессы диффузии, и возможно

последовательно определять изменения концентрации в зоне соединения, а затем решать задачу о механических напряжениях, сопровождающих диффузионные процессы.

Задача о росте диффузионной зоны можно сформулировать как задачу с подвижной границей раздела фаз (стекло и слой стекла, прилегающий к стали и насыщенный оксидами железа).

При построении математической модели для описания напряженно-деформируемого состояния для рассматриваемого технологического процесса были сделаны следующие допущения: диффузионная зона – слой с изменяющейся со временем толщиной $\delta(t)$ и вязкостью $\eta(C)$; температурное распределение равномерное; осевая деформация для каждого материала постоянная. При моделировании объект представляет трехслойный цилиндр: стекло – «g», диффузионная зона – «d» и сталь – «m», с различным поведением и характеристиками слоев. При принятых предположениях ненулевыми остаются $\sigma_r, \sigma_\varphi, \sigma_z$,

$\varepsilon_r, \varepsilon_\varphi, \varepsilon_z$ и u_r , причем $\varepsilon_z(t)$. В слоях «g» и «d» скорости изменения напряжения связаны с деформациями по принципу Больцмана-Вольтерра при отсутствии объемной релаксации, в «m» слое – по закону Гука с учетом пластического деформирования при выходе на пластическое течение:

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{ij}^{g,d} &= 2G_{g,d} \left[\dot{\varepsilon}_{ij}^{g,d} - d/dt \int_0^t M_{g,d}(t, t') [\varepsilon_{ij}^{g,d} - \varepsilon_{ij}^{g,d} \delta_{ij}] dt' + \left(3K_{g,d} / 2G_{g,d} - 1 \right) \varepsilon_{ij}^{g,d} \right] - \\ &- 3\delta_{ij} K_{g,d} \int_{T_0}^T \dot{\alpha}_{g,d}(T) dT, \\ \dot{\sigma}_{ij}^m &= 2G_m \left[\dot{\varepsilon}_{ij}^m + \left(3K_m / 2G_m - 1 \right) (\dot{\varepsilon}^m - \dot{\varepsilon}^{pm}) \delta_{ij} \right] - 3\delta_{ij} K_m \int_{T_0}^T \dot{\alpha}_m(T) dT - 2G_m \dot{\varepsilon}_{ij}^{pm}, \\ \sigma^m &= \sigma_{ii}^m / 3, \quad \dot{\varepsilon}^m = \dot{\varepsilon}_{ii}^m / 3\end{aligned}$$

здесь G и K – модуль сдвига и коэффициент объемного расширения, $\alpha(T)$ – коэффициент линейного температурного расширения, T_0 – начальная температура, индекс «r» – соответствует пластичности, σ^T – предел текучести, ε_i^p – интенсивность пластических деформаций, $\dot{\varepsilon}_{ij}^{pm}$ – компоненты пластической деформации, $M_{g,d}(t, t')$ – функция сдвиговой релаксации, для случая когда температура одинакова во всей расчетной области не зависит от радиуса r . Для неизотермического процесса релаксация стекол хорошо описывается функцией Кольрауша

$$M_{g,d}(t, t') = \exp \left(- \frac{1}{\tau_b} \left(\int_{t'}^t \eta_g / \eta(t'') dt'' \right)^b \right),$$

где $0,35 < b < 0,75$, t_b – время релаксации напряжений, η_g – вязкость при температуре стеклования T_g . Упругое состояние в металле в пространстве напряжений ограничено поверхностью предельного состояния Мизеса, при достижении которого начинается процесс неупругого, пластического деформирования в металле, согласно деформационной теории пластическая деформация определяется как

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{pm} = 3\dot{\varepsilon}_i^p (\sigma_{ij}^m - \sigma^m \delta_{ij}) / (2\sigma^T).$$

Краевые условия определяют из условий отсутствия нагрузки на внешних поверхностях и равенства радиальных напряжений и перемещений при переходе через слои для идеального контакта на границе стекла и диффузионной зоны и идеального контакта на границе диффузионной зоны с металлом.

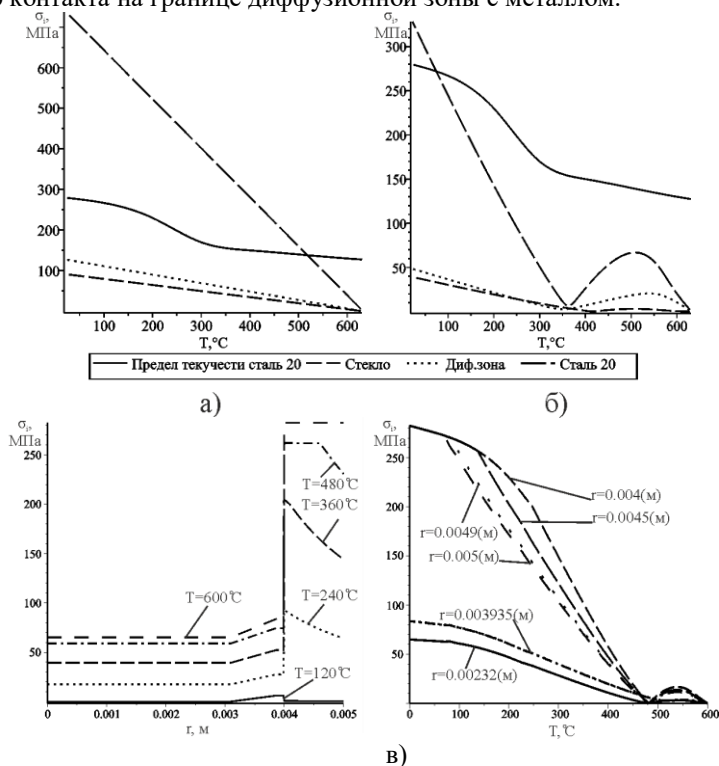


Рисунок 7 – Распределение интенсивности напряжений в упругом приближении: а) $\alpha = const$; б) $\alpha(T)$; и с учетом пластического течения в) $\alpha(T)$

Поставленная задача была реализована численно методом конечных разностей с итерационными процедурами последовательного приближения при определении пластических деформаций. Результаты численных расчетов приведены на Рисунке 7 и выполнены для определенных материалов: стали 20, стекла СН1 и диффузионной

зоны железосодержащего стекла с содержанием железа 3-25 % и коэффициентом температурного расширения на 10% меньшим, чем в стекле.

При анализе графиков Рисунка 7 замечено, что при учете пластических деформаций в металле расчетные остаточные напряжения снижаются на 20-26 %. Более всего на величину остаточных напряжений влияет учет изменения коэффициента линейного температурного расширения от температуры в стекле, металле и диффузионной зоне, что уже заметно при расчете в упругом приближении (более 50 %) (Рисунок 7, а и б). Влияние толщины переходной зоны на напряжения приводит к изменению технологических и остаточных напряжений менее чем на 5%, при условии, что ширина зоны составляет не менее 100 мкм.

Сравнение аналитических напряжений с экспериментальными, полученными при измерении рентгеновским анализатором остаточных напряжений Rigaku msf-3m (Рисунок 7, в и Таблица3) показывает, что аналитические значения напряжений имеют характер верхней оценки и даже с учетом вязкоупругого деформирования в стекле и пластического течения в металле в два с половиной раза превышают экспериментально полученные остаточные напряжения.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложена математическая модель, позволяющая теоретически определять время образования полного физического контакта спаиваемых поверхностей стекла и металла, эффективность модели доказана экспериментально. Результатом математического моделирования является уточнение параметров температурной обработки: в каждом эксперименте для температуры выдержки определяется по предложенным аналитическим зависимостям время, за которое происходит полный физический контакт стекла со сталью и уточняется время выдержки.

2. Изучено влияние температуры и дополнительной обработки стали на структуру и свойства зоны соединения стали 20 и стекла СН1, предложено объяснение механизма формирования различных структур в зоне соединения в зависимости от типа обработки поверхности стали. На основе экспериментальных измерений ширины диффузионной зоны и их статистической обработки получены аналитические зависимости размера диффузионной зоны от трех параметров технологического режима, которые могут быть использованы при планировании дальнейших экспериментов по созданию стеклометаллокомпозита и получению соединений из разных марок стекол и сталей.

3. Методом пайки получено вакуумноплотное соединение стекла СН с малоуглеродистой сталью Ст20 в окислительной среде без хрупких фаз в зоне соединения.

4. Исследованы механические характеристики зоны соединения: микротвердость и модуль упругости; получены зависимости напряжения от деформаций при статических нагрузках: растяжении, сжатии и изгибе, которые

позволили выделить режим, при котором стеклометаллокомпозит на основе стекла СН1 и стали 20 достигает максимальной прочности.

5. Разработана математическая модель по определению остаточных напряжений в зоне соединения стекла и стали с учетом диффузионных процессов, процесса стеклования и релаксации напряжений в стекле и пластического течения в металле. Методом рентгеновского анализа проведены экспериментальные исследования напряжений на металлической поверхности стеклометаллокомпозита. Показано, что теоретически рассчитанные напряжения по отношению к экспериментальным имеют характер верхней оценки.

6. Разработанные модели и методы могут применяться при изготовлении и отжиге стеклянных покрытий на стали, сварных соединений стекла и стали и слоистых композитов на их основе. Дальнейшее направление исследований связано с изучением спаев железосодержащих стекол со сталью и их свойств с целью повышения статической прочности стеклометаллокомпозита; уточнением математической модели определения технологических напряжений в части учета накопления повреждений в стекле; экспериментальным исследованием остаточных напряжений в стекле.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Любимова О.Н., Пестов К.Н., Морковин А.В. Метод определения термических напряжений в процессе сварки разнородных материалов// Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева Серия: Механика предельного состояния. –№2(16).-2013.- С. 99-105
2. Любимова О.Н., Солоненко Э.П., Морковин А.В. Термические напряжения в стеклометаллокомпозитном стержне с учетом свойств зоны соединения// Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева Серия: Механика предельного состояния. -2015.- № 3 (25). -С. 131-137.
3. Любимова О.Н., Морковин А.В., Дрюк С.А. Особенности структуры зоны соединения стекла и стали в технологии получения стеклометаллокомпозита // Материаловедение.- 2017.- №4 -С. 3-7.
4. Любимова О.Н., Морковин А.В., Сиськов В.В. Моделирование размера диффузионной зоны при изменении условий режима изготовления стеклометаллокомпозита// Вестник инженерной школы ДВФУ. -2018 - № 1 (34). – С. 11-22.
5. Пат. 2604078 Российская Федерация, МПК В23Л 20/26, В23Л 20/14, F27В 13/06 Камера термической печи для высокотемпературной обработки стержневых деталей / Лапо Е.Г., Мартыненко А.В., Морковин А.В. , заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный

федеральный университет» (ДВФУ). – №2015121597/02 ; заявл. 08.06.2015 , опубл.10.12.2016, Бюл. №34 – 2 с. : ил.

6. Пат. 2604083 Российская Федерация, МПК В23К 20/26, В23К 20/14, Термическая печь / Любимова О.Н., Любимов Е.В., Лапо Е.Г., Мартыненко А.В., Морковин А.В. , заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ). – №2015121596/02; заявл. 08.06.2015 , опубл.08.12.2016, Бюл. №34 – 3 с : ил.

7. Lyubimova O.N., A. V. Morkovin, S. A. Dryuk, P. A. Nikiforov. Structure and constitution of glass and steel compound in glass-metal composite// Applied Mechanics and Materials, AIP Conference Proceedings 1623, 379 (2014) (SCOPUS) doi :10.1063/1.4901492

8. Lyubimova O.N. Modeling of the kinetics of diffusion processes in the formation of a junction glass-steel/ O. N. Lyubimova, A. V. Morkovin, V. V. Andreev //Journal of Physics: Conference Series.-2017, V.894.- с.1-7. doi :10.1088/1742-6596/894/1/012055

Прочие публикации

9. Lyubimova O.N., Lyubimov E. V., Solonenko E.P., Morkovin A. V. and Dryuk S. A. Research of Structure, Mechanical and Operation Properties of Glass-Metal Composites// International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. – 2016. – Vol. 1783. - 020141-1 – 020141-4. doi :10.1063/1.4966434

10. Lyubimova O.N., Morkovin A.V., Andreev V.V. Characteristics of diffusion zone in changing glass-metal composite processing conditions// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2018, V.327, -с.1-7/ doi :10.1088/1757-899X/327/4/042066

11. Морковин А.В., Дрюк С.А., Любимова О.Н. Моделирование времени образования физического контакта при изготовлении стеклометаллического стержня// Материалы V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС и нанотехнологий».- Новосибирск, 2015.- Т.2. - С.28-32.

12. Морковин А.В., Любимова О.Н. Исследование кинетики протекания диффузионных процессов при формировании спая стекло-сталь// Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 60- летию Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН.- Новосибирск, 2017.- С.234-236.

13. Морковин А.В., Любимова О.Н. Моделирование диффузии на границе спая стекло-сталь// Материалы конференции II Дальневосточной школы-семинар «Фундаментальная механика в качестве основы совершенствования промышленных технологий, технических устройств и конструкций».- Комсомольск на Амуре, 2017.- С.46-57.

Отпечатано в издательстве ФГАО ДВФУ
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8