

В.К. ГОНЧАРУК, М.Н. МИЩЕНКО, И.Г. МАСЛЕННИКОВА,
В.В. ЖЕЛЕЗНОВ, П.А. СТАРОДУБЦЕВ

Взаимодействие расплава стекла и алюминия при образовании стеклометаллокомпозита

Рассмотрены и обобщены результаты исследований взаимодействия расплавов стекол состава $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$ с поверхностью алюминиевого корпуса при различных условиях изготовления стеклометаллокомпозита. Определены оптимальные температуры заливки расплава стекла и скорость вращения центрифуги, а также параметры диффузионного слоя алюминий–стекло.

Ключевые слова: стеклометаллокомпозит, диффузионный слой, ДТА.

Interaction of a glass melt with aluminum during the formation of glass-metal composite. V.K. GONCHARUK¹, M.N. MISHCHENKO², I.G. MASLENNIKOVA¹, V.V. ZHELEZNOV¹, P.A. STARODUBTSEV² (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; ²Pacific S.O. Makarov Higher Naval School, Vladivostok).

The results of investigations of the interaction of glass melts of the composition $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$ with the surface of an aluminum casing under various fabrication conditions of glass-metal composite are reviewed and summarized. The optimum temperatures for pouring the glass melt and the rotational speed of the centrifuge are determined. The parameters of the aluminum-glass diffusion layer are also determined.

Key words: glass-metal composite, diffusion layer, DTA.

Проведены исследования, связанные с разработкой способов получения стеклометаллокомпозита алюминий–стекло–алюминий, композиционного материала, впервые предложенного профессором В.В. Пикулем [1–4].

Стеклометаллокомпозит состоит из слоев стекла, размещенных между слоями металла, поверхности которых прочно соединены друг с другом. Силикатные стекла в его составе достигают прочности большей, чем у титановых сплавов, – порядка 10 ГПа. В качестве облицовок используются алюминий или его сплав, обладающие высокими деформационными свойствами. Высокая прочность материала при относительно малом весе позволяет создавать уникальные сооружения, глубоководную, наземную, подземную и аэрокосмическую технику.

Для получения стеклометаллокомпозита необходимо решить ряд задач, связанных с изготовлением алюминиевого корпуса; варкой стекла с использованием рецептуры выбранного состава; применением центрифуги, обеспечивающей вращение корпуса со скоростью до 10 000 об/мин; заливкой расплава стекла во вращающийся корпус; обеспечением температурного режима охлаждения стеклянного слоя, его отжига и охлаждения до комнатной температуры.

*ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, МАСЛЕННИКОВА Ирина Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЖЕЛЕЗНОВ Вениамин Викторович – доктор технических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МИЩЕНКО Максим Николаевич – адъюнкт кафедры, СТАРОДУБЦЕВ Павел Анатольевич – доктор технических наук, заведующий кафедрой (Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова, Владивосток). *E-mail: gon@ich.dvo.ru

Экспериментальная часть

При анализе существующих рецептов стекла выбран состав $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$, были изучены его теплофизические свойства – вязкость, коэффициент термического расширения, температура стеклования ($T_{\text{стекл}}$) и минимальная температура заливки, а также механические – плотность и модуль Юнга.

Теплофизические свойства стекла определяют весь процесс его формирования. С вязкостью стекла связаны такие технологические характеристики, как скорость твердения и текучесть. Вязкость расплава при температуре варки (1500–1550 °С) находится пределах 1–10 Па · с, при охлаждении она резко падает на 16–18 порядков и ее измерение во всем технологическом интервале температур очень трудоемко и не всегда возможно. Поэтому чаще всего измеряют не вязкость как таковую, а температуры, при которых ее значения находятся в интервалах, важных в технологии стекла. К таким температурам относятся температуры: варки стекла $T_{\text{ва}}$ ($\eta = 10 \text{ Па} \cdot \text{с}$), вытяжки волокна $T_{\text{в}}$ ($\eta = 100 \text{ Па} \cdot \text{с}$), формирования стекла ($T_{\text{ф}}$) ($\eta = 1000 \text{ Па} \cdot \text{с}$) и стеклования ($T_{\text{стекл}}$) ($\eta = 10^7-10^{10} \text{ Па} \cdot \text{с}$).

В технологии изготовления слоистых композитов типа металл–стекло–металл важна минимальная температура заливки стекла $T_{\text{зал}}$, при которой можно получить стеклянный слой высокого качества. В данной работе для ее определения с помощью пирометра ADA TemPro 1600 были измерены температуры заливки шести образцов состава $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$. Заливка проводилась при температурах от 1300 до 1500 °С в алюминиевые цилиндрические оболочки диаметром 80 мм и высотой 140 мм, размещенные в лабораторной установке для исследования процессов формирования стекломаталлокомпозита, при скорости вращения от 3000 до 10 000 об/мин. В результате этих исследований была найдена оптимальная скорость вращения, равная 8000 об/мин.

После изготовления лабораторного образца корпуса определялась равномерность заливки стеклянного слоя в стекломаталлокомпозите, а также его механические и теплофизические свойства. Было найдено, что минимальная температура заливки расплава стекла для получения равномерного соединения его с алюминием равна $1450 \pm 20 \text{ °С}$.

Измерение температуры стеклования было проведено для стекол выбранного состава на модифицированном дериватографе Q-1000 фирмы МОМ, связанном с РС-совместимым компьютером. На рис. 1 приведен вид кривой нагревания выбранного состава стекла, по которой определена температура стеклования 568 °С.

Интервал температур отжига стекла равен $570 \pm 15 \text{ °С}$. Значения вязкости при этих температурах находятся в интервале $10^7-10^{10} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Назначение термической обработки («отжига») состоит в удалении внутренних напряжений, возникающих в процессе нерав-

номерного охлаждения внутренних и внешних слоев стекла. Выдержка при этой температуре в течение 3 ч позволяет устранить 95 % внутренних напряжений без деформации изделий.

Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) стекол выбранного состава, полученных при различных условиях, измеряли на термомеханическом анализаторе TMA/SDTA 840 (Mettler Toledo) в интервале температур 20–600 °С.

Механические свойства (модуль Юнга и плотность) стекла определяют прочность корпуса и возможность его использования в глубинах океана. Модуль Юнга определяли механическим и контактно-ультразвуковым методами на измерительном комплексе

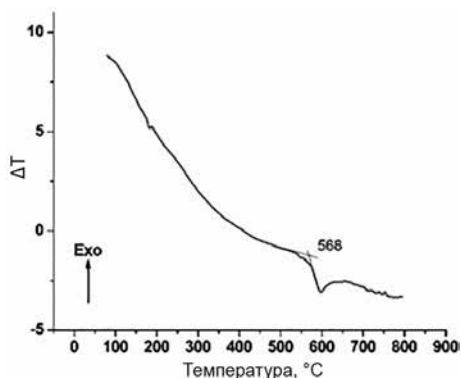


Рис. 1. ДТА-кривая нагревания силикатного стекла состава $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$

испытательного оборудования для проведения статических испытаний – универсальной испытательной машине УН-1000kNI, SHIMADZU EUROPA GmbH.

В таблице приведены усредненные значения температур стеклования, ТКЛР, плотности и модуля Юнга шести образцов стекол выбранного состава. Из нее видно, что полученный стеклянный слой обладает малой плотностью, достаточной прочностью, а температуры стеклования стекла ниже температуры плавления алюминия, что позволяет проводить отжиг стеклометаллокомпозита, не опасаясь его разрушения.

**Термомеханические и теплофизические характеристики стекла
62SiO₂-5,5Al₂O₃-2,6MgO-6,5CaO-13,6Na₂O-9,8B₂O₃**

№ опыта	d, г/см ³	E, ГПа	ТКЛР × 10 ⁶	T _{стекл} , °C
1	2,53	78,4	73,4	568
2	2,54	78,6	74,4	573
3	2,51	79,3	73,8	560
4	2,53	78,8	73,2	570
5	2,53	78,6	73,4	578
6	2,52	78,4	74,0	570

Примечание. d – плотность, E – модуль Юнга, ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения, T_{стекл} – температура стеклования.

Следующей задачей исследований явилось изучение условий, обеспечивающих надежное соединение стеклянного слоя с алюминиевой облицовкой, а также исследование физико-химических свойств соединительного слоя.

Сцепление стекла с металлом – одно из важнейших технических (эксплуатационных) свойств композиционного материала «стекло–металл», обуславливает прочность соединения этих разнородных веществ в одном изделии. Процесс возникновения прочного соединения (сцепления) при взаимодействии стеклообразующего расплава и твердого металла при высоких температурах можно разделить на следующие основные стадии:

смачивание расплавом поверхности металла и растекание расплава по поверхности, химическое взаимодействие компонентов расплава с поверхностью металла (окислительно-восстановительные и обменные реакции по механизму кислотно-основного взаимодействия);

распространение химического взаимодействия в объем расплава и подложки (диффузия и диффузионно-химическое взаимодействие).

В результате образуется промежуточный слой конечной толщины (сцепляющий слой).

В процессе последующего охлаждения, по мере перехода расплава в твердое стеклообразное состояние, в композиционном материале возникают внутренние напряжения, обусловленные различием дилатометрических и механических свойств металла, промежуточного слоя и стекла (технологические напряжения), которые остаются и после достижения комнатной температуры (остаточные напряжения).

Возможны следующие типы реакций между металлической подложкой и стеклообразующим расплавом:

растворение окисной пленки металла подложки в расплаве без изменения валентного состояния компонентов и диффузия продуктов реакции в объем расплава. Как правило, наличие катионов-модификаторов способствует этому процессу, повышая химическую активность и уменьшая вязкость расплава;

окислительно-восстановительное взаимодействие компонентов расплава и подложки, в том числе с участием диффундирующего через слой расплава кислорода газовой атмосферы. В качестве продуктов реакции могут образовываться оксиды разной валентности металла подложки, твердые растворы кислорода в металле подложки, бескислородные соединения элементов расплава и металлической подложки, возможно восстановление

оксидов алюминия до металлического состояния. Обозначенные выше процессы часто объединяют термином «коррозионная активность расплава по отношению к подложке».

В результате образуется промежуточный слой, свойства которого являются определяющими для прочности сцепления металла со стеклом. Очевидно, оптимальным является такой переходный слой, который имеет развитые поверхности раздела, достаточную собственную прочность и прочную адгезионную связь с обеими фазами. Желательно, чтобы его термические и механические свойства имели промежуточную величину относительно свойств металлической подложки и стекловидного покрытия.

При центробежном литье условия значительно отличаются от стационарных [5]. Стеклорасплав имеет высокую температуру, намного превышающую температуру плавления алюминиевой оболочки, скорость его растекания на порядки выше, чем при обычной заливке, на него действует значительная по величине центробежная сила, температура снижается с большой неравномерной скоростью, возникают значительные градиенты температуры по площади и толщине слоя стеклорасплава и металлической оболочки.

Температурно-временные параметры взаимодействия не могут быть непосредственно измерены, а лишь ориентировочно определены при заданных теплофизических свойствах материалов и условиях теплообмена в установке.

При остывании цилиндрической оболочки температура алюминиевого слоя всегда будет ниже температуры внутреннего стеклянного слоя. Поэтому алюминиевые облицовки, имеющие более высокие коэффициенты температурного расширения, стремятся сократить свои размеры в большей мере, чем прилегающие к ним поверхности стеклянного слоя, однако встречают сопротивление с его стороны. Вследствие этого они растягиваются и стягивают прилегающие к ним поверхности стеклянного слоя. Тем самым создаются механические препятствия к растрескиванию поверхностей последнего и увеличению диффузии молекул между слоями. В результате формируется равномерно плотный внутренний слой стекла без поверхностных микротрещин. Кроме того, алюминиевые оболочки создают дополнительный технический эффект, исключая непосредственный контакт с окружающей средой.

При исследовании взаимодействия алюминия и расплава стекла на границе раздела этих фаз необходимо определить характер поверхности раздела, наличие или отсутствие переходного слоя, в котором частицы металла и стекла распределены между собой за счет диффузии. При его наличии важно определить толщину слоя, а также относительное распределение частиц металла и стеклофазы по толщине слоя.

Образцы для исследований были получены по методике, описанной в [5]. Они распиливались алмазной пилой на малые фрагменты размерами (10–15) x (4–8) мм и полировались.

С использованием настольного электронного микроскопа Hitachi TM-3000 в комплекте с энергодисперсионной приставкой для микроанализа были получены снимки граничного слоя «металл–стекло» при увеличениях 250x, 3000x, 9000x, 12000x и 20000x, а также картограммы распределения элементов при разных разрешениях, линии профиля концентраций и относительное распределение элементов по линии профиля при разных увеличениях, вычислено содержание элементов в локальных точках вдоль линии профиля.

На рис. 2 приведены снимки граничного слоя «металл–стекло» при увеличении 250x и данные по распределению концентрации основных элементов этого слоя в разрезе «алюминий–стекло».

На рис. 3 представлено распределение концентраций элементов, входящих в состав стекла и алюминия, на границе «стекло–алюминий» одного из изученных образцов.

Глубина проникновения стекла в алюминий достигает значений порядка нескольких микрометров, и диффузный слой неровный и невыраженный.

При небольшом увеличении (250x) граница «стекло–алюминий» хорошо видна, она резкая и четкая (рис. 2). При большем увеличении отмечалось размытие границы. По этой причине затруднительно было оценить ширину переходной (диффузионной) зоны «стекло–

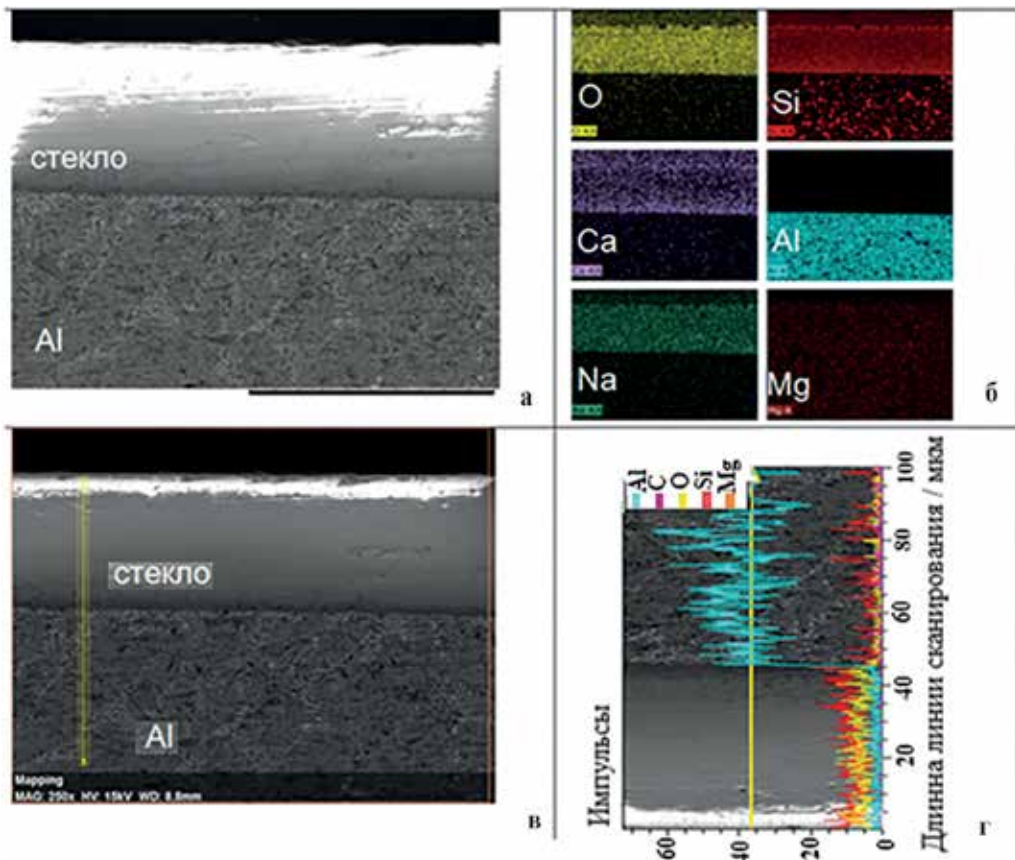


Рис. 2. Снимок диффузионного слоя «алюминий–стекло» при увеличении 250х: *а* – микрофотография, *б* – картограмма распределения элементов, *в* – линия профиля концентраций, *г* – относительное распределение элементов по линии профиля. Верхний слой – алюминий, нижний слой – стекло

алюминий» и, соответственно, распределение элементов внутри нее, однако характер изменения концентраций элементов вдоль линии профиля (сканирования) мало зависел от размеров снимков. Зону резкого повышения концентрации алюминия можно считать границей «стекло–алюминий», а приграничную зону изменения концентрации алюминия – переходной диффузионной. Концентрация кислорода на границе «стекло–алюминий» резко снижается. Согласно картограмме распределения элементов при малом увеличении (рис. 2), визуально кремний и кислород практически полностью локализируются в стекле. Распределение

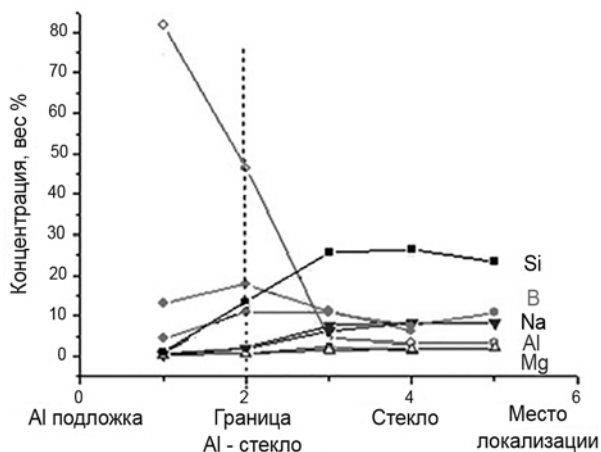


Рис. 3. Распределение элементов в стеклометаллокомпозите на границе соединения алюминиевой подложки со стеклом

натрия, магния и кремния более сложное. Ход кривых распределения элементов вдоль линии профиля в зоне перехода от стекла к алюминию имеет свои особенности для разных элементов, однако падение их концентраций происходит скачкообразно в пределах ширины переходного диффузного слоя «алюминий–стекло».

Ширина переходного слоя (диффузного слоя «алюминий–стекло») для образцов, изготовленных на экспериментальной установке, составляет 4–8 мкм и практически не зависит от условий заливки и толщины наружной алюминиевой оболочки. Высокие показатели прочности цилиндрической оболочки из стеклометаллокомпозита достигаются в основном за счет исключения поверхностных микротрещин в диффузионной области стеклянного слоя. Существенное значение имеет также равномерно плотное формирование стеклянного слоя.

Заключение

Определены теплофизические и механические свойства стекла состава $62\text{SiO}_2-5,5\text{Al}_2\text{O}_3-2,6\text{MgO}-6,5\text{CaO}-13,6\text{Na}_2\text{O}-9,8\text{B}_2\text{O}_3$, влияющие на процессы изготовления стеклометаллокомпозита и его прочность.

Рассмотрены и обобщены результаты исследований взаимодействия расплавов стекол с поверхностью алюминиевого корпуса при различных условиях его изготовления.

Найдены оптимальные температуры заливки расплава стекла ($1450 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$) и скорость вращения центрифуги (8000 об/мин), а также параметры диффузионного слоя «алюминий–стекло».

Показано, что толщина диффузионного слоя варьирует от 4 до 8 мкм и мало зависит от условий получения стеклометаллокомпозита и толщины алюминиевой оболочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикуль В.В., Гончарук В.К. Композиционный наноматериал на основе стекла – стеклометаллокомпозит // Все материалы: Энцикл. справ. 2009. № 6. С. 5–9.
2. Пикуль В.В. Методика проектирования и расчета прочного корпуса подводного аппарата. Владивосток: Дальнаука, 2011. 92 с.
3. Пикуль В.В. Перспективы создания композита на основе стекломатериалов // Перспективные материалы. 1999. № 1. С. 61–64.
4. Пикуль В.В. Перспективы создания прочных корпусов глубоководной техники из стеклометаллокомпозита // Судостроение. 2000. № 4. С. 14–16.
5. V.V. Pikul, V.K. Goncharuk, I.G. Maslennikova. A cylindrical shell made of glass-metal composite // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 756. P. 230–235. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.756.230.