УДК 621.785.377

А. В. Вершинин, М. В. Вершинина, Е. Г. Белякова,
Е. В. Поляков, В. Г. Бамбуров, И. В. Волков

Исследование включений, выявляемых в процессе рентгеноконтроля заготовок и деталей из мелкозернистого графита марки МПГ-7

Методами рентгеноскопического анализа, растровой электронной микроскопии исследована структура мелкозернистого графита марки МПГ-7. Проведен структурный и локальный химический анализ неоднородностей, встречающихся в заготовках графита. На основе полученной информации внесены изменения в техническую документацию при входном контроле качества заготовок и деталей, выполненных из графита марки МПГ-7.

Ключевые слова: графит марки МПГ-7, рентгеноскопический контроль, растровая электронная микроскопия, структура, структурные неоднородности.

Введение

Конструкционные материалы на основе графита получили широкое распространение в конструировании и производстве сопловых блоков ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) [1, 2]. Такой выбор материала обусловлен в первую очередь способностью графита выдерживать воздействие высокотемпературного газового потока эрозионно-агрессивных продуктов сгорания смесового топлива. Наиболее теплонапряженным участком РДТТ является критическое сечение соплового блока. В конструкциях РДТТ в качестве материалов для изготовления вкладышей критического сечения используется поликристаллический графит [3]. Графит марки МПГ-7, используемый в составе изделий ОКБ «Новатор», представляет собой мелкопористый материал, полученный методом спекания спрессованных блоков [4]. Производство заготовок выполняется в соответствии с технологией НИИГРАФИТ на заводе графитовых изделий (г. Вязьма). К деталям соплового блока, сделанным из заготовок графита, предъявляются повышенные требования по однородности и наличию дефектов в структуре материала. В связи с этим осуществляются выборочный рентгенографический контроль качества поступающих на производство заготовок и сплошной контроль деталей. В процессе проведения выборочного рентгенографического контроля партии заготовок и сплошного контроля сделанных из них деталей вкладышей

критического сечения РДТТ на рентгеновских изображениях обнаружены области с различной рентгеноплотностью: участки со светлыми пятнами и разноплотностью. Из-за отсутствия данных о природе таких аномалий (включений) невозможно корректно разбраковывать заготовки и детали из графита при рентгеноконтроле.

Цель данной работы – установление природы выявленных аномалий (включений), наблюдаемых в заготовках и деталях вкладыша критического сечения РДТТ, с последующим занесением полученной информации в техническую документацию по рентгеноконтролю.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны два образца – пластины 30×80 мм толщиной 2 мм с областями разной рентгеноконтрастности, вырезанные из детали вкладыша критического сечения РДТТ (образец № 1) и из заготовки, представляющей собой полый цилиндр из графита марки МПГ-7 (образец № 2). Вырез образцов проводился по месту обнаружения дефектов вдоль оси. Рентгеноскопический анализ выполнялся на рентгеновском аппарате *ISOVOLT-160HS* с трубкой *COMET MXR 160* и системой цифровой радиографии на базе плоскостанельного детектора *PerkinElmer XRD 0822*. Структурное исследование поверхности образца выполнено на растровом электронном микроскопе марки *JEOL JSM-6390LA*. Элементный анализ поверхности образца выполнен с помощью анализатора *JED-2300*. Съемка проводилась в двух режимах: режим вторичных (*SEI*) и отраженных (*BEC*) электронов.

© Вершинин А. В., Вершинина М. В., Белякова Е. Г.,
Поляков Е. В., Бамбуров В. Г., Волков И. В., 2017

Результаты

На первом этапе исследования были получены рентгеновские снимки образцов детали (образец № 1) и заготовки (образец № 2) в проекции, параллельной оси. Как видно из снимков, в образце № 1 (рис. 1, а) присутствует большое количество светлых областей, занимающих до половины всего объема и распределенных преимущественно в правой части образца. Такая повышенная рентгеноплотность может являться как следствием наличия металлических включений в образце, так и разностью плотностей наблюдаемых на снимке областей.

На рентгеновском снимке образца № 2 (см. рис. 1, б) наблюдается разнотенность с небольшими светлыми включениями в виде точек. Ранее такие светлые точки были идентифицированы как включения графита с более высокой степенью порядка [5]. Наблюдаемая разнотенность в графите марок МПГ в научной литературе не рассматривается, однако

можно предположить, что это связано с разной плотностью, различной ориентацией частиц (текстурой), получаемой при прессовании, либо присутствием микроструктурных неоднородностей.

Для более детального исследования неоднородностей в образцах, выявленных рентгеновским методом, а также установления их природы было проведено фрактографическое исследование. Изображения поверхности и торца образца № 1, полученные на электронном микроскопе в режиме *BEC*, представлены на рис. 2. Появление областей с разным контрастом (см. рис. 2) является основанием для предположения, что светлые пятна – это результат присутствия в матрице морфологических включений, вызванных наличием примесных химических элементов, отличающихся атомным номером от элемента основного материала (матрицы) – углерода.

а

б

Рис. 1. Рентгеновские изображения образцов № 1 (а) и № 2 (б)

а

б

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности (а) и торца (б) образца № 1, полученные в режиме *BEC*

Для проверки сделанного предположения на обсуждаемых образцах одновременно с получением электронно-оптических изображений был проведен энергодисперсионный элементный анализ поверхности образца на основе характеристических спектров возбуждения рентгеновских линий. Участки, на которых проведен элементный анализ и были получены энергодисперсионные спектры, обозначены маркерами 001–007 (см. рис. 2). Согласно полученным спектрам, в светлых областях присутствуют элементы Al, Si, Ti, K, Na, Cl, Ca и Fe с содержанием более 0,01 % (масс.) в количестве (локально) 2–20 % (масс.). Результаты локального элементного анализа участков 005, 006 и 007 свидетельствуют об отсутствии химических примесей в основе материала матрицы.

На рис. 3 в качестве примера приведены энергодисперсионные спектры, полученные на светлой области, отмеченной маркером 003 (рис. 3, а), и на участке, который не содержит светлых включений в зоне, отмеченной маркером 005 (см. рис. 3, б).

Стехиометрическое соотношение атомов примеси и их пространственное расположение в объеме образца № 1 позволяет высказать следующее предположение о его фазовом составе. Элемент-примеси, ответственные за наблюдаемые светлые области на рентгеновских и электронно-графических снимках, представляют собой, по-видимому, карбиды (Al, Ti)

и/или оксикарбиды (Si-O-C), образовавшиеся в результате карботермического восстановления примесной фазы при формировании графитовых заготовок [6].

Электронно-микроскопические изображения исследуемой поверхности и торца образца № 2, полученные в режиме *SEI*, представлены на рис. 4. Видно, что поверхность образца однородная, без каких-либо включений.

На рис. 5, а приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности образца № 2, полученное в режиме *SEI*. Химический анализ поверхности образца выполнен на участках, отмеченных маркерами 001–004. Отсутствие разноконтрастных областей на электронно-микроскопическом изображении (см. рис. 5, а) свидетельствует и об отсутствии примесных элементов в основной матрице графита, что подтверждают энергодисперсионные спектры его поверхности. Пример энергодисперсионного спектра для области, отмеченной маркером 002, приведен на рис. 5, б.

По данным исследования образца № 2, его состав не содержит примесных элементов в виде локальных областей с неоднородностью плотности (оптического контраста). Следовательно, светлые точки, наблюдаемые на рентгеновских изображениях, не отличаются по элементному составу от основной углеродной матрицы, что подтверждает ранее полученные результаты в работе [5].

Рис. 3. Энергодисперсионные спектры, полученные на поверхности участков образца № 1 (маркеры 003 и 005)

a

б

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности (а) и торца (б) образца № 2, полученные в режиме SEI

a

б

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца № 2 (а) и энергодисперсионный спектр для выбранной области (маркер 002) (б)

Таким образом, светлые области на рентгеновских снимках можно классифицировать как посторонние включения (например, оксикарбиды), растворенные или выделившиеся в основной матрице графита. Появление таких включений, как известно, существенно меняет теплофизические свойства графита, которые необходимо дополнительно исследовать. Анализ морфологии образца № 2 не позволяет получить дополнительной информации о природе разноконтрастности, наблюдаемой на рентгеновском изображении.

В связи с предположениями о фазовом составе образца № 1 и недостаточности информации о неоднородностях структуры образца № 2 в дальнейшем будут проведены

физико-химические исследования локальной структуры, фазового и элементного состава матрицы графита. Очевидно, что для решения вопроса о влиянии обнаруженных аномалий на работоспособность вкладышей критического сечения, выполненных из графита, новых перспективных изделий АО «ОКБ «Новатор» будут проведены стендовые испытания деталей с присутствующими дефектами.

Заключение

В результате проведенных исследований было выявлено, что в заготовках графита МПГ-7, используемых в изделиях АО «ОКБ «Новатор», присутствуют области с аномальной рентгеноплотностью, которые характеризуются высоким – до 20 % (масс.) – содержа-

нием элементов-примесей. Наблюдаемая на рентгенограмме разнородность в графите МПГ-7 гомогенна по химическому составу и не идентифицируется как примесная фаза методом электронной микроскопии. На основании полученных данных внесены изменения в техническую документацию входного контроля качества заготовок и деталей из графита МПГ-7, уточняющие природу выявляемых включений.

Работа выполнена по договору №125-2016-НТС от 12 декабря 2016 г. между АО «ОКБ «Новатор» и ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Виницкий А. М. Ракетные двигатели на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1973. 347 с.
2. Ершов А. М. Создание тугоплавких материалов соплового блока твердотопливных ракетных двигателей: Дисс. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2008. 135 с.
3. Ершов А. М., Иванов В. М., Полухин Е. О., Мельников В. Н. Графит ПРОГ-2400С – материал нормированного уноса массы // Оборонная техника. 1979. Т. 10. С. 67–70.
4. O'Driscoll W. G. Features and behaviour of carbon // Nuclear Engineering. 1958. Vol. 3. No. 32. Pp. 479–485.
5. Вершинина М. В., Белякова Е. Г. Структурные особенности волокнистых наполнителей углепластиков // Материалы XX межрегион. отрасл. научн.-техн. конф. «Львовские чтения», ЮУрГУ, Екатеринбург, 2016. С. 155–156.
6. Соединения переменного состава и их твердые растворы / Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин и др. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 291 с.

Поступила 31.01.18

Вершинин Александр Вадимович – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер Акционерного общества «Опытное конструкторское бюро «Новатор», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: структура и свойства углеродных материалов.

Вершинина Марина Вадимовна – начальник отдела Акционерного общества «Опытное конструкторское бюро «Новатор», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: неразрушающий контроль.

Белякова Елена Германовна – доктор технических наук, начальник бюро Акционерного общества «Опытное конструкторское бюро «Новатор», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: химия и технология неметаллических материалов.

Поляков Евгений Валентинович – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.
Область научных интересов: сорбция, термодинамика, кинетика, микроэлементы, радионуклиды, формы состояния.

Бамбуров Виталий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.
Область научных интересов: физикохимия редких и редкоземельных элементов, процессы и аппараты получения химических соединений.

Волков Илья Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.
Область научных интересов: элементный и изотопный анализ растворов, электронная микроскопия, аналитическое приборостроение.

Investigation of impurities detected in X-ray inspection of MPG-7 fine-grained graphite blanks and details

The purpose of the research was to study the structure of MPG-7 fine-grained graphite by X-ray inspection and scanning electron microscope investigation methods. We carried out a structural and local chemical analysis of inhomogeneities occurring in graphite blanks. According to the data obtained, we changed technical documentation for the incoming quality control of MPG-7 graphite blanks and details.

Keywords: MPG-7 graphite, X-ray inspection, scanning electron microscope investigation, structure, structural inhomogeneities.

Vershinin Aleksandr Vadimovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Engineer, Novator Design Bureau, Joint Stock Company, Ekaterinburg.

Science research interests: structure and properties of carbon materials.

Vershinina Marina Vadimovna – Head of Department, Novator Design Bureau, Joint Stock Company, Ekaterinburg.

Science research interests: nondestructive inspection.

Belyakova Elena Germanovna – Doctor of Engineering Sciences, Bureau Chief, Novator Design Bureau, Joint stock company, Ekaterinburg.

Science research interests: chemistry and technology of non-metallic material.

Polyakov Evgeniy Valentinovich – Doctor of Chemical Sciences, Chief Research Fellow of Federal State government-financed research institution, Institute of Solid State Chemistry of the UB RAS, Ekaterinburg.

Science research interests: sorption, thermodynamics, kinetics, microelements, radionuclides, forms of state.

Bamburov Vitaliy Grigor'evich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding member of RAS, Chief Research Fellow, Federal State government-financed research institution, Institute of Solid State Chemistry of the of the UB RAS, Ekaterinburg.

Science research interests: physicochemistry of rare and rare-earth elements, processes and equipment for obtaining chemical compounds.

Volkov Il'ya Vladimirovich – Candidate of Chemical Sciences, Research Fellow, Federal State government-financed research institution, Institute of Solid State Chemistry of the of the UB RAS, Ekaterinburg.

Science research interests: element and isotope analysis of solutions, electron microscopy, analytical instrument engineering.